ISSN 0044-4537
Том 75, Номер 3
Март 2001

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.ru

"НАУКА"
МАИК "НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 3 2001 Март

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. Чижков, 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, 2001 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 3, 2001

Расчет константы Генри для адсорбции непредельных и циклических углеводородов на плоской однородной поверхности
А. М. Долгоносов 391

Расчеты колебательного спектра и динамики комплекса ArHF с использованием полуэмпирической потенциальной поверхности
А. А. Бучаченко, Б. Л. Григоренко, А. В. Немухин, Н. Ф. Степанов 400

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамическое исследование систем Ni^{2+}, Me^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O (Me = Mg, Zn) при 25°C
О. В. Проскурина, Э. С. Мальцева, А. В. Румянцев, Л. В. Пучков 407

Вычисление энтальпий образования некоторых перовскитов и перовскитоподобных соединений
Л. А. Резницкий 414

Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса растворения углеводородов в воде и водных растворах мицеллярных поверхностно-активных веществ
Ю. А. Миргород 417

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние pH на азотфиксирующую активность пирокатехиновых систем
Н. Т. Денисов, С. А. Миронова, А. Ф. Шестаков 421

Исследование катализатора Cu/ZSM-5 методом температурно-программированного восстановления водородом
А. С. Сасс, М. А. Саденова, Н. А. Антонова, Н. М. Попова, К. Досумов 425

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурная зависимость электропроводности и вязкости растворов перхлората лития в сульфонах различного строения
В. С. Колосницын, Н. В. Слободчикова, Л. В. Шеина 430

Оценка вкладов специфической сольватации в константы ионной ассоциации
А. И. Мишустин 435

Диффузионно-кинетическая модель растворения сплавов в электролите
Ю. А. Попов 439

Структурные аспекты сольватации NaCl в водном растворе метанола. Моделирование методом молекулярной динамики
С. Ю. Носков, М. Г. Киселев, А. М. Колкер 446

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Алгоритм построения моделей аморфных систем по дифракционным данным
Д. К. Белащенко 453

Использование результатов неэмпирических расчетов в электронографических исследованиях равновесной структуры молекул
И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов, В. П. Спиридонов, Г. М. Курамшина, А. С. Саакян, Ю. А. Пентин 461

Вибронный $T_1 \leftarrow S_0$-спектр и строение молекулы 2-хлорэтаналя в T_1-состоянии
И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков 467

Зависимости констант скорости испускания и частот
электронных переходов эксиплексов от диэлектрической проницаемости среды
М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева 474

Особенности структурного перехода сфалерит–вюрцит кристаллов CuCl
Н. А. Захаров, В. А. Клюев, Т. В. Захарова, Ю. П. Топоров, М. Р. Киселев 481

Особенности колебательной релаксации в бинарных солевых системах
А. Р. Алиев, М. М. Гафуров 485

Влияние растворителя на взаимодействие диацетата палладия(II) с электронодонорами
Т. И. Перепелкова, И. П. Ромм 489

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности кинетики трехкомпонентного ионного обмена в зернах сорбента
А. С. Даутов, Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов 492

Теоретический анализ сорбции молекул воды на углеродных адсорбентах
Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров 497

Зависимость размеров железосодержащих частиц,
нанесенных на активный уголь, от природы модификатора и поверхности угля
О. Н. Ставинская, В. К. Имшенник, Е. И. Оранская 505

Свойства поверхности исходного и модифицированного полиэтиленгликолем силикагеля
И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин 510

Поверхностные свойства оксида алюминия,
модифицированного катионами стронция и бария
А. В. Фионов, А. Н. Харланов, Е. В. Лунина 514

Химия поверхности и адсорбционные свойства модифицированных кремнеземов
с разной концентрацией привитых фенильных групп
Т. М. Рощина, Н. К. Шония, К. Б. Гуревич, Л. Е. Китаев 521

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Обобщение и термодинамическая интерпретация оптимальных условий
тонкого разделения в экстракционных и хроматографических системах
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 531

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

О природе определенных по спектрам ЯКР упорядоченных локальных магнитных полей
на атомных ядрах непереходных элементов V группы в ряду их оксидов
Г. К. Семин, А. Г. Семин 535

Влияние структуры диметилового эфира 1,4-нафталиндиакриловой кислоты
на механизм твердофазной фотоциклополимеризации
*Г. Н. Герасимов, Т. В. Кирьянова, В. К. Бельский, А. И. Сташ,
С. А. Лебедев, Н. В. Козлова, Л. И. Трахтенберг* 538

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гидратация нейтральных аминокислот в разных ионных формах
А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, Н. Н. Самойлова 545

Адсорбция и стабилизация дрожжевой гексокиназы
Е. А. Зайцева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак 549

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учет давления неидеальной парогазовой смеси
при исследовании динамики кавитационного пузырька
И. М. Маргулис, М. А. Маргулис 553

Расчет сжимаемости и вязкости реальных газов с использованием решеточной модели
Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров 562

Нестехиометрия и электрические свойства $LiCoO_2$
В. В. Карелина, Д. Г. Келлерман, В. С. Горшков, И. А. Леонидов, М. В. Патракеев 568

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Возможные направления изомеризации и образования
разветвленных структурных форм ненасыщенных соединений
Л. А. Грибов 573

Сдано в набор 22.09.2000 г. Подписано к печати 15.01.2001 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 403 экз. Зак. 4386

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: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 75, No. 3, 2001

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

Calculation of the Henry Constant for the Adsorption of Unsaturated and Cyclic Hydrocarbons on a Uniform Plane Surface
A. M. Dolgonosov 391

Calculations of the Vibrational Spectrum and Dynamics of the ArHF Complex with the Use of a Semiempirical Potential Energy Surface
A. A. Buchachenko, B. L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, and N. F. Stepanov 400

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Thermodynamic Study of the Ni^{2+}, Me^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O (Me = Mg, Zn) Systems at 25°C
O. V. Proskurina, E. S. Mal'tseva, A. V. Rumyantsev, and L. V. Puchkov 407

Calculation of the Enthalpies of Formation of some Perovskites and Perovskite-like Compounds
L. A. Reznitskii 414

Methylene Group Increments of the Gibbs Energy of Solution of Hydrocarbons in Water and Aqueous Micellar Solutions of Surface-Active Substances
Yu. A. Mirgorod 417

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

pH Effects on the Activity of Pyrocatechol Systems in Nitrogen Fixation
N. T. Denisov, S. A. Mironova, and A. F. Shestakov 421

A Study of the Cu/ZSM-5 Catalyst by the Method of Programmed-Temperature Reduction by Hydrogen
A. S. Sass, M. A. Sadenova, N. A. Antonova, N. M. Popova, and K. Dosumov 425

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Temperature Dependence of Conductivity and Viscosity of Solutions of Lithium Perchlorate in Sulfones of Various Structures
V. S. Kolosnitsyn, N. V. Slobodchikova, and L. V. Sheina 430

Estimation of the Contribution from Specific Solvation to Ion-Association Constants
A. I. Mishustin 435

Diffusion Kinetics Model of Alloy Dissolution in Electrolytes
Yu. A. Popov 439

Structural Aspects of NaCl Solvation in Water–Methanol Solutions as Studied by the Molecular Dynamics Method
S. Yu. Noskov, M. G. Kiselev, and A. M. Kolker 446

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

An Algorithm for Constructing Models of Amorphous Systems from Diffraction Data
D. K. Belashchenko 453

The Use of *Ab Initio* Calculation Results in Electron Diffraction Studies of the Equilibrium Structure of Molecules
I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, G. M. Kuramshina, A. S. Saakyan, and Yu. A. Pentin 461

The $T_1 \leftarrow S_0$ Vibronic Spectrum and the Structure of the 2-Chloroethanal Molecule in the T_1 State
I. A. Godunov, N. N. Yakovlev, and A. V. Abramenkov 467

The Influence of Medium Permittivity on the Rate Constants of Emission and Electronic Transition Frequencies of Exciplexes
M. G. Kuz'min and I. V. Soboleva 474

Special Features of the Sphalerite–Wurtzite Structural Transition in CuCl Crystals
N. A. Zakharov, V. A. Klyuev, T. V. Zakharova, Yu. P. Toporov, and M. R. Kiselev 481

Some Special Features of Vibrational Relaxation in Binary Salt Systems
A. R. Aliev and M. M. Gafurov 485

Solvent Effects on Interaction between Palladium(II) Diacetate and Electron Donors
T. I. Perepelkova and I. P. Romm 489

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Regularities of the Kinetics of Ternary Ion Exchange in Sorbent Grains
A. S. Dautov, N. A. Tikhonov, and R. Kh. Khamizov 492

A Theoretical Analysis of the Sorption of Water Molecules on Carbon Adsorbents
Yu. K. Tovbin, L. K. Zhidkova, and V. N. Komarov 497

Dependence of the Sizes of Iron-Containing Particles Deposited on an Active Carbon on the Nature of the Modifier and the Carbon Surface 505
O. N. Stavinskaya, V. K. Imshennik, and E. I. Oranskaya

Surface Properties of the Initial and Polyethylene Glycol Modified Silica Gels
I. A. Bardina, N. V. Kovaleva, and Yu. S. Nikitin 510

Surface Properties of Alumna Modified with Barium and Strontium Cations
A. V. Fionov, A. N. Kharlanov, and E. V. Lunina† 514

Chemistry of the Surface and Adsorption Properties of Modified Silicas Containing Various Concentrations of Grafted Phenyl Groups
T. M. Roshchina, N. K. Shoniya, K. B. Gurevich, and L. E. Kitaev 521

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Generalization and Thermodynamic Interpretation of Optimum Conditions for Fine Separation in Extraction and Chromatographic Systems
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 531

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

On the Nature of Ordered Local Magnetic Fields on Atomic Nuclei of Group V Nontransition Element Oxides as Determined from Their NQR Spectra
G. K. Semin and A. G. Semin 535

Effect of the Structure of Dimethyl 1,4-Naphthalenediacrylate on the Mechanism of Its Solid-Phase Photocyclopolymerization
G. N. Gerasimov, T. V. Kir'yanova, V. K. Bel'skii, A. I. Stash, S. A. Lebedev, N. V. Kozlova, and L. I. Trakhtenberg 538

BIOPHYSICA L CHEMISTRY

Hydration of Neutral Amino Acids in Different Ionic Forms
A. N. Zyablov, T. V. Eliseeva, V. F. Selemenev, and N. N. Samoilova 545

Adsorption and Stabilization of Yeast Hexokinase
E. A. Zaitseva, E. S. Chukhrai, and O. M. Poltorak 549

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of the Pressure of a Nonideal Vapor–Gas Mixture on the Dynamics of Cavitation Bubble
I. M. Margulis and M. A. Margulis 553

Calculation of Compressibility and Viscosity of Nonideal Gases within the Framework of the Lattice Model
Yu. K. Tovbin and V. N. Komarov 562

Nonstoichiometry and Electric Properties of $LiCoO_2$
V. V. Karelina, D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, I. A. Leonidov, and M. V. Patrakeev 568

SHORT COMMUNICATIONS

Possible Directions of Isomerization and Formation of Branched Structures of Unsaturated Compounds
L. A. Gribov 573

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 391–399

УДК 541.183

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ ДЛЯ АДСОРБЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЛОСКОЙ ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2001 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 10.12.99 г.

Метод описания адсорбции неполярных молекул на однородном адсорбенте, предложенный ранее, применен для априорного расчета характеристик адсорбции широкого круга молекул, включающего циклические и непредельные углеводороды. Найдены связи параметров адсорбции со структурой молекул и тремя характеристиками однородного адсорбента (ван-дер-ваальсовым размером атомов поверхности и двумя значениями энергии взаимодействия с поверхностью для σ- и π-электронов), позволяющие с хорошей точностью для широкого диапазона температур рассчитывать энергию адсорбции и константу Генри. Теоретические зависимости константы Генри от температуры для ряда сложных полициклических и непредельных углеводородов сопоставлены с экспериментальными данными.

В молекулярно-статистических расчетах характеристик адсорбции [1, 2] используется приближение аддитивных атом-атомных потенциалов (ААП). Принцип аддитивности ААП подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы. Отбрасываемые величины имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета энергии адсорбции, поэтому возможности методов, основанных на предположении об аддитивности ААП при описании физической адсорбции сильно ограничены. Например, такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами. Многочисленные параметры, закладывающиеся в расчеты, являются подгоночными коэффициентами, и не имеют строгого физического смысла. Тем не менее, ввиду большой потребности, существующей в хроматографии и в химии в целом, в применении теоретических знаний по адсорбции для идентификации сложных или похожих друг на друга веществ, подобные методы применяются для интерполяции экспериментальных данных.

Наш подход к описанию физической адсорбции, рассмотренный в [3–7], является попыткой расширить возможности молекулярно-статистических методов расчета характеристик адсорбции с целью осуществления априорных расчетов произвольных молекул с использованием малого числа параметров, имеющих четкий физический смысл таких характеристик молекул, как массы атомов, числа простых или кратных связей, наличие делокализованных π-электронов, ранг и форма циклов и т.п. Этот метод базируется на представлении о молекуле как о едином объекте, имеющем форму и структуру, причем вклады структурных элементов в единый ван-дер-ваальсов потенциал жесткой молекулы суммируются по закону, отличному от аддитивного. В описываемом методе рассматриваются взаимодействия адсорбированной молекулы с однородным адсорбентом в области *температур, достаточно высоких* для того, чтобы период адсорбции молекулы был значительно меньше времени установления наиболее вероятного расположения молекулы относительно поверхности адсорбента. Обычно диапазон таких температур широк и включает в себя область, наиболее часто используемую в адсорбции.

Энергетические соотношения адсорбции мы выводим из двух положений:

– из известного постулата, примененного Брунауэром, Эмметтом и Теллером (БЭТ) в их модели [8]: объект, заслоненный адсорбированной молекулой, не взаимодействует с адсорбентом;

– из эмпирически найденного закона учета вкладов структурных элементов в единый ван-дер-ваальсов потенциал жесткой молекулы [4].

Из поступала БЭТ следует, в частности, пропорциональность потенциальной энергии адсорбции величине молекулярной площадки адсорбированной однородным адсорбентом молекулы [4]. Эта связь, в свою очередь, приводит к выводу, важному для учета влияния на адсорбцию *формы* молекулы [5]: плотность вероятности контакта с плоским адсорбентом одинакова для любого участка выпуклой поверхности адсорбированной молекулы. Для краткости назовем это положение постулатом формы. Его смысл становится понят-

ным из следующего мысленного "эксперимента". Представим себе, что в отсутствие внешнего поля на липкую плоскую поверхность случайным образом бросают одинаковые твердые эллипсоиды, которые прилипают к поверхности в том случае, если величина энергии адгезии (пропорциональная площади контакта) превышает кинетическую энергию. Аналогом сформулированного выше постулата формы будет очевидное утверждение о том, что частота встречи той или иной пространственной ориентации прилипшего эллипсоида пропорциональна площади его контакта с поверхностью.

Так как молекулы адсорбата влетают в зону взаимодействия с адсорбентом под случайными углами, то условие высоких температур позволяет рассматривать зависимость потенциальной энергии адсорбции молекулы от углов как неявную – через среднее расстояние адсорбированной молекулы от поверхности адсорбента, т.е. рассматривать молекулу как простой (неделимый) объект с едиными характеристиками, что сильно упрощает выражение для константы Генри. На этом основании в работе [3] получены выражения для константы Генри K_{1i} и среднего расстояния от поверхности адсорбента ρ_i адсорбированной молекулы i через ее молекулярную площадку w_i. Вводится определение *обобщенного заряда молекулы* Q_i через величину минимума потенциальной энергии молекулы при адсорбции U_i:

$$U_i = Q_i U_0, \tag{1}$$

где U_0 – потенциальная энергия адсорбированного объекта с единичным обобщенным зарядом. Выбрана стандартная система "атом углерода (sp^3), адсорбированный на графите". Обобщенный заряд такого атома принимается равным единице. Для энергии равновесного взаимодействия атома C(sp^3) с поверхностью графита найдено: $U_0/R = -877$ K.

В работе [4] найдена связь величины w_i с Q_i:

$$Q_i = aw_i, \tag{2}$$

где константа a имеет смысл обратной площади адсорбированного атома C(sp^3) (a = 10.5 нм$^{-2}$ [3]). С учетом связи (2) выражения для константы Генри и равновесного расстояния, выведенные в [3], имеют вид

$$K_{1i} = A\rho_i \exp X_i/X_i^{1/2}, \tag{3}$$

$$X_i = -Q_i(U_0/RT + 1/2), \tag{4}$$

$$\rho_i = 1/2 + Q_i^{1/2}/F_i da^{1/2}, \tag{5}$$

где $A = d(2\pi/mn)^{1/2}$, d – постоянная адсорбента, характеризующая ван-дер-ваальсовы размеры его атомов (для графита d = 0.336 нм – расстояние между соседними атомными плоскостями [1]); m и n – показатели степеней потенциала Леннард-Джонса (mn = 72), R – газовая постоянная, T – абсолютная температура,

$$F_i = \cos\theta_i/P_i, \tag{6}$$

$$P_i = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} p_i(\xi)d\xi, \tag{7}$$

θ_i – равновесный угол между *главным сечением молекулы* и поверхностью адсорбента (главное сечение – это определенное при $T \longrightarrow 0$ и проходящее через центр масс молекулы сечение молекулы плоскостью, параллельной плоскости адсорбента), ξ – угол поворота молекулы в ее главной плоскости, $p_i(\xi)$ – функция, характеризующая асимметрию и полярность молекулы таким образом, что для неполярной молекулы с круговой симметрией в ее главной плоскости $P_i = 1$. Методы расчета величин Q_i и F_i развиты в работах [4] и [5] и кратко приведены ниже.

РАСЧЕТ ОБОБЩЕННОГО ЗАРЯДА МОЛЕКУЛЫ

Подобно жестким механическим системам, аддитивной характеристикой элементов которых является объем, для жестких молекул и их элементов также существует "объем" в расширительном смысле: как степенная функция площади w. Так как согласно (2) обобщенный заряд пропорционален площади адсорбента, приходящейся на данный изолированный атом или молекулу, то связь между характеристиками жесткой молекулы и ее атомов имеет следующую форму:

$$Q_i = \left(\sum_{j=1}^{N_i} Q_j^b\right)^{1/b}, \tag{8}$$

где Q_j – обобщенный заряд атома j в молекуле i, состоящей из N_i атомов; b = 4/3 [4]. Если "объем" атома (молекулы) определить как

$$V_i = 4Q_i^{4/3}, \tag{9}$$

то из данных по молекулярным площадкам или ван-дер-ваальсовым радиусам легко найти, что величина V_i есть сумма "объемов" валентных электронов атома, причем "объем" σ-электрона равен 1, а "объем" π-электрона равен 1.41. Из уравнения (8) следует, что "объем" жесткой молекулы равен сумме "объемов" ее атомов:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_i} V_j. \tag{10}$$

Для обобщенного заряда жесткой молекулы из (8) и (9) получим

$$Q_i = (V_i/4)^{3/4}. \tag{11}$$

Каждая ковалентная связь образована двумя валентными электронами: σ-связь – σ-электронами с суммарным "объемом", равным 2, π-связь – π-электронами с суммарным "объемом" 2.82. Если все валентные электроны атомов участвуют в связях молекулы[1], то, согласно формуле (10), имеем

$$V_i = 2(n_\sigma + 1.41n_\pi) = 2n_1 + 4.82n_2 + 7.64n_3, \quad (12)$$

где n_σ, n_π, n_1, n_2, n_3 – соответственно числа σ-, π-связей и составленных из них простых, двойных и тройных связей в молекуле.

Из выражения (12), согласно постулату БЭТ, необходимо исключить связи удаленных (заслоненных) атомов, которые вследствие короткодействующего характера ван-дер-ваальсовых сил не влияют на адсорбцию. Наиболее простой случай – с удаленными СН-связями. Небольшие по размерам атомы водорода легко заслоняются атомами углерода. При этом выполняется условие: расстояние атома водорода от адсорбента больше ван-дер-ваальсова диаметра атома углерода: $r_H > 0.34$ нм. Возможны различные варианты выполнения этого неравенства в жестких молекулах, наиболее типичные приведены в [4]. Гораздо реже заслоняются СС-связи, так как, чтобы быть заслоненным более близким атомом углерода, рассматриваемый атом должен отстоять от поверхности адсорбента не менее, чем на три ван-дер-ваальсовых радиуса атома углерода: $r_C > 0.51$ нм.

Рассмотренные выше жесткие молекулы представляют собой частный случай адсорбатов. Более общим является случай *нежестких молекул*. Нежесткими назовем молекулы, имеющие, по меньшей мере, одну нежесткую связь. Части молекулы, соединенные между собой нежесткими связями, но не содержащие таковых, будем называть *жесткими фрагментами*. Взаимодействия жестких фрагментов с адсорбентом можно считать взаимно независимыми, поэтому *потенциальная энергия молекулы равна сумме потенциальных энергий всех ее жестких фрагментов*. В соответствии с (1), аналогичный вывод следует и для обобщенных зарядов.

Колебательно-вращательная энергия молекулы W_i определяется как разность:

$$W_i = X_iRT - U_i = Q_iRT/2. \quad (13)$$

Условием для нарушения жесткости связи адсорбированной молекулы является *превышение колебательно-вращательной энергией* фрагмента, внутри которого рассматривается связь, *величины барьера вращения* (W_0) *по этой связи*. Этому условию соответствует простое неравенство:

$$Q_i > 2W_0/RT. \quad (14)$$

Отметим, что колебательно-вращательная энергия адсорбированной молекулы пропорциональна температуре, поэтому любое представление молекулы в виде набора фрагментов имеет отношение только к определенному диапазону температур, в зависимости от ширины и расположения которого можно судить о характерности данного представления. В работе [4] предложен один из возможных алгоритмов расчета фрагментного строения нежесткой молекулы.

Другой случай "свободы" элементов молекулы связан с *делокализованными π-электронами* (ДПЭ), достаточно подвижными, чтобы не быть включенными в жесткий фрагмент, содержащий порождающие их атомы. Критерием делокализованного состояния π-электронов является возможность существования резонансных структур, отличающихся от исходной положением π-связей; поэтому поведение ДПЭ характеризуется обменом. Обменные и электростатические взаимодействия между ДПЭ делают их движение достаточно коррелированным, чтобы рассматривать *единый для молекулы* π-электронный "жесткий фрагмент".

Обмен двух электронов друг с другом возможен только в том случае, если они имеют энергетически тождественные состояния с различными (*пара*-состояние) или с одинаковыми спинами (*орто*-состояние). При этом их координатные функции в первом случае симметричны, а во втором – антисимметричны. Электроны в *орто*-состоянии имеют нулевую вероятность сблизиться, в частности, попасть на ось симметрии. В молекуле наиболее вероятные области локализации электронов (и пути их переноса) соответствуют ковалентным связям. Следовательно, в большинстве случаев (когда ось симметрии пересекает связи молекулы) к ДПЭ можно отнести только электроны в *пара*-состоянии. Не всякие π-электроны делокализованы. Если атомы с π-электронами лежат на оси симметрии, то обмен электронами не приводит к резонансным структурам, и их вклад в число ДПЭ нулевой.

Маршрут, проведенный по связям, от атома с делокализованными π-электронами до оси симметрии не может включать в себя более половины длины простой связи, однако, такой маршрут может содержать любое количество π-связей. Наконец, связи между электронами в группе ДПЭ, рассматриваемой как жесткий фрагмент, должны быть жесткими, в частности, вероятность взаимного сближения любой их пары должна быть равна нулю. Это означает, что все электроны, входящие в группу ДПЭ, имеют одинаковые спины. Следовательно, число ДПЭ в группе

[1] Это условие характерно не для всех молекул. Для галогенпроизводных углеводородов, к примеру, оно нарушается: хотя часть валентных электронов галогенов в связях молекулы не участвует, при расчете обобщенного заряда их "объем" должен быть учтен.

ровно вдвое меньше числа обмениваемых π-электронов. Итак, если ось симметрии молекулы пересекает ее связи, то *число ДПЭ, образующих группу с жесткими связями, равно половине числа π-электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен нулю и содержит не более 1/2 простой связи.*

Адсорбированная молекула представляет собой структуру, элементами которой являются жесткие фрагменты и группа ДПЭ. Поведение каждого жесткого фрагмента обусловлено только его собственными адсорбционными свойствами[2]. Полный обобщенный заряд молекулы представляет собой сумму обобщенных зарядов фрагментов и делокализованных электронов. Используя формулы (9)–(11), выразим обобщенный заряд для адсорбата общего типа – нежесткой молекулы с ДПЭ:

$$Q_i = 0.354\sum_k V_k^{3/4} + 0.458\left(\sum_k \pi_{dk}\right)^{3/4}, \qquad (15)$$

где k – индекс жесткого фрагмента, по которому производится суммирование, $\Sigma\pi_{dk}$ – число ДПЭ в молекуле, образующих жесткую группу. Электронный "объем" жесткого фрагмента определяется по формуле (12), модифицированной с учетом сделанных комментариев (индекс k опущен):

$$V = 2(n_1 - n_{l1}) + 4.82(n_2 - n_{l2}) + \\ + 7.64(n_3 - n_{l3}) - 1.41\pi_d, \qquad (16)$$

где π_d – число ДПЭ фрагмента, входящих в жесткую группу, индекс l относится к числу исключенных связей (параметры относятся только к данному фрагменту).

РАСЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ

Для неполярных молекул $P_i = 1$ [5]. Подставим это значение в формулу (6):

$$F_i = \cos\theta_i. \qquad (17)$$

Главное сечение молекулы-эллипсоида (с осями $a \le b \le c$) ограничено эллипсом с осями b и c, и в произвольный момент времени наклонено к поверхности адсорбента под углом θ. Найдем $\cos\theta_i$, интегрируя значение $|\cos\theta|$ по поверхности эллипсоида (S_e) (отсутствие весового множителя – результат применения постулата формы, сформулированного в начале работы). Искомый интеграл равен удвоенному значению площади главного сечения (Ф), поэтому

$$F_i = \cos\theta_i = S_e^{-1}\int_{S_e}\cos\theta dS = \frac{2\Phi}{S_e}. \qquad (18)$$

Выражение (18) имеет отношение не только к эллипсоиду, но и к любому телу, выпуклая часть поверхности которого (S_e) может быть представлена участками эллипсоидов (при этом из площади главного сечения должна быть исключена площадь проекции на него участков вогнутой поверхности тела).

Жесткая ломаная молекула. Часто молекулу можно представить в виде линейной цепи из одинаковых звеньев с фиксированными углами: валентными и внутреннего вращения. Последние получаются при рассмотрении возможных конформаций молекулы для достаточно низких температур, при которых барьеры внутреннего вращения не преодолеваются. Различные конформации распределены по больцмановскому закону. Все наиболее часто повторяющиеся (т.е. "разрешенные") конформации можно представить как элементы одной фигуры, получающейся из произвольной конформации путем "разрешенных" поворотов вокруг каждой из связей (так называемое заторможенное вращение), при закреплении молекулы по одной из связей (например, первой). Тело, ограниченное поверхностью, на которой лежат концевые связи конформеров (назовем его телом молекулы), – тот объект, который отражает распределение и стерический фактор конформаций жесткой ломаной молекулы. Пусть O – начальный сегмент цепи, общий для всех конформаций молекулы. Концевой сегмент некоторого конформера образует угол θ с сегментом O. Известно свойство мультипликативности для среднего косинуса этого угла [9]:

$$\langle\cos\theta\rangle = \exp(-s/L),$$

где s – длина цепи от конца сегмента O (для которого косинус тождественно равен 1); L – персистентная длина цепи – средняя длина недеформируемого элемента молекулы. Величина s пропорциональна числу сегментов цепи без единицы, т.е. числу *изломов* молекулы: $z = s/L_0$ (L_0 – длина сегмента). Как отмечалось при выводе уравнения (18), величина F_i с учетом усреднения по углу ξ и постулата формы равна среднему значению $|\cos\theta|$, где θ – угол между элементом поверхности (т.е. концевым сегментом соответствующего конформера) и главным сечением тела молекулы (в плоскости которого лежит первый сегмент), следовательно,

$$F_i = \exp(-z_i/k), \qquad (19)$$

[2] В адсорбции существуют стерические эффекты, отражающие связанность жестких фрагментов между собой. Так, в работе [5] отмечено, что нежесткая связь является участком молекулы с минимальной поступательной энергией вследствие того, что часть кинетической энергии здесь тратится на внутреннее вращение. Это означает, что нежесткая связь расположена ближе к адсорбенту, чем такая же жесткая связь.

где z_i – число изломов жесткой ломаной молекулы, k = const.

Из (19) следует, что если для достаточно больших частей A и B жесткой ломаной молекулы AB известны их индивидуальные характеристики F_a и F_b, то, учитывая исключение двух изломов при разбиении молекулы по числу звеньев, получим

$$F_{ab} = F_a F_b \exp(-2/k). \quad (20)$$

Из формулы (20), в частности, следует, что стерический фактор разветвленной молекулы с длинными линейными цепями равен стерическому фактору линейного изомера. Постоянная k для алканов была определена в работе [5]: $k = 4/\ln 2 = 5.77$, т.е. вместо (19) запишем

$$F_i = 2^{-z_i/4}. \quad (21)$$

Число изломов для *циклических* молекул равно числу их сегментов (l_c), однако набор конформаций циклической молекулы эквивалентен набору конформаций линейной молекулы с вдвое меньшим числом изломов [9]: $z_c = l_c/2$. Произвольный сегмент цикла отличается от произвольного сегмента линейной ломаной тем, что в представлении цикла эквивалентной линейной молекулой первый всегда является концевым сегментом, т.е. лежащим на поверхности тела молекулы. Если молекула не имеет конформаций, для которых данный сегмент контактирует с адсорбентом, то такой сегмент принадлежит внутренней части поверхности молекулы, и поэтому, как уже отмечалось выше, не влияет на величину стерического фактора молекулы. Следовательно, *число l_c включает только те сегменты циклической молекулы, которые касаются адсорбента.* Согласно (20), если ациклическая часть молекулы содержит z_L изломов, а число изломов в ее циклах – l_c, то может быть найдено $z_i = z_L + l_c/2 + 2$.

Другое следствие модели жесткой ломаной относится к двойным и тройным связям молекулы. Представив их формально как двухзвенные циклы, касающиеся адсорбента единственным сегментом – σ-связью, получим *общую формулу* для эффективного числа изломов молекулы, включающей циклы и кратные связи:

$$z_i = z_L - \frac{n_{2L} + n_{3L}}{2} + \frac{1}{2}\left(l_c - \frac{n_{2c} + n_{3c}}{2}\right) + 2, \quad (22)$$

где n_{2L} и n_{3L} – число двойных и тройных связей в линейной части молекулы; n_{2c} и n_{3c} – число двойных и тройных связей (касающихся адсорбента) в ее циклах. Подстановка полученного выражения в формулу (21) позволяет найти стерический фактор любой молекулы углеводорода, представляемой жесткой ломаной. Модель жестких ломаных молекул неэффективна в двух случаях: в случае коротких молекул (или фрагментов), длина которых меньше персистентной длины, и в случае нежестких молекул, для которых величина персистентной длины является переменной. Оба эти случая выводятся из первых принципов [5, 6].

Короткая молекула. Короткой молекулой назовем такую молекулу, для произвольной пары атомов которой отсутствует корреляция между фазами столкновений с адсорбентом. Постулат формы в случае коротких молекул приводит к динамическому подобию адсорбции малых частиц [5]: среднее расстояние частицы от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этой частицы. Иными словами, уравнение (3) справедливо не только для всей молекулы, но и для ее частей (атомов j):

$$\rho_j = 1/2 + w_j^{1/2}/F_j d. \quad (5')$$

Координата центра масс молекулы i определяется выражением

$$\rho_i = \sum_j \mu_j \rho_j, \quad (23)$$

где μ_j – отношение массы атома к массе молекулы. Подставив выражения (5'), (12) и (24) в уравнение (5), найдем

$$F_i = \left(\sum Q_j^{4/3}\right)^{3/8} / \sum \frac{\mu_j Q_j^{1/2}}{F_j}. \quad (24)$$

Рассмотрение масс элементов молекулы отражает динамическую сторону адсорбции. Больший вклад в выражение (24) массивных атомов оправдывает рассмотрение в модели жесткой ломаной только остова молекулы, состоящего из массивных атомов.

Функция (24) возрастает с ростом числа атомов, а соотношение (17) ее ограничивает: для жесткой молекулы $F_i \le 1$. В результате принцип динамического подобия для элементов достаточно крупных молекул нарушается. Причина его нарушения – в отставании роста числа неколебательных степеней свободы жесткой молекулы от роста числа ее атомов (соответственно: 3, 5, 6, 6... для 1, 2, 3, 4, ... атомов), что приводит к взаимозависимости соударений атомов с адсорбентом. Рассматривая корреляции движения атомов жесткой молекулы, приходим к описанной выше модели жесткой ломаной.

Нежесткая молекула. Для нежестких молекул с учетом уравнения для обобщенного заряда нежесткой молекулы: $Q_{is} = \sum Q_j$ (здесь j – индекс жестких фрагментов), выведено выражение для связи стерического фактора молекулы (F_{is}) со стерическими факторами ее фрагментов [5]:

$$F_{is} = \left(\sum Q_j\right)^{1/2} / \sum \frac{\mu_j Q_j^{1/2}}{F_j}. \quad (25)$$

Таблица 1. Характеристики некоторых коротких молекул углеводородов, используемые при вычислении константы Генри

Молекула	N_C	N_H	n_1	n_2	n_3	Q_i	F_i
Этилен	2	4	4	1	0	2.397	0.911
Пропен	3	6	7	1	0	3.196	0.841
Ацетилен	2	2	2	0	1	2.231	0.918
Циклопропан	3	6	9	0	0	3.090	0.951

Обозначения: N_C и N_H – число атомов С и Н; n_1, n_2 и n_3 – число простых, двойных и тройных связей соответственно; Q_i и F_i – рассчитанные значение обобщенного заряда и стерического фактора.

Отличительная особенность стерического фактора нежестких молекул в том, что в общем случае он не может быть охарактеризован косинусом какого-либо одного угла. В связи с этим верхняя граница для указанной величины уже равна не 1, а согласно (25) – квадратному корню из числа фрагментов.

Точка нарушения жесткости молекулы, соответствующая максимуму колебательно-вращательной энергии, располагается преимущественно в непосредственной близости от адсорбента (короче, нежесткой связью молекула *прикрепляется* к адсорбенту, см. сноску 2). Для того, чтобы это было возможно, фрагменты нежесткого конформера, соединяющиеся в данной точке, должны быть плоскими ($F = 1$ [5]). Благодаря сильному выигрышу в обобщенном заряде для нежесткого конформера по сравнению с жестким, в целом адсорбированное состояние нежесткой молекулы *вблизи температуры нарушения жесткости связи* характеризуется плоскими конформациями ее фрагментов.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Для всех примеров использовали следующую последовательность расчетов: определение обобщенного заряда по формулам (15), (16) и стерического фактора молекулы по формулам: (18) – в общем случае жестких тел с известной геометрией, (21), (22) – для модели жестких ломаных, (24) – для коротких молекул и (25) – для нежестких молекул, – а затем вычисление по формулам (3)–(5) константы Генри. Данные для расчетов и результаты расчетов (значения обобщенного заряда, стерического фактора, зависимости константы Генри K от температуры) представлены в табл. 1–4 и на рисунках, большая часть которых дана в работе [6]. Здесь с целью экономии места представлены графики только для наиболее сложных молекул (бициклов и т.п.). На рисунках расчетные графики (сплошные линии) сопоставлены с экспериментальными значениями (точки), полученными А.В. Киселевым с сотр. и любезно предоставленными автору Н.Н. Авгуль и Н.В. Калашниковой в виде подробных таблиц (эти данные можно найти в [1, 10–12]).

Короткие молекулы. Расчет базируется только на знании чисел атомов и характера связей. В табл. 1 представлены данные для непредельных и циклических коротких молекул: циклопропана [5], этилена, ацетилена и пропилена.

Жесткие ломаные. К *циклическим* молекулам насыщенных углеводородов в табл. 2 относятся циклогексан и адамантан (рис. 1). В наиболее вероятной конформации "кресло" циклогексан касается плоскости адсорбента каждым из шести сегментов цикла, а заслоненными оказываются всегда два атома водорода. Молекула адамантана имеет семь удаленных СН-связей, состоит из циклов и касается адсорбента шестью сегментами. Если учесть, что ван-дер-ваальсово притяжение четырех углеродных атомов "надстройки" способствует более силь-

Таблица 2. Характеристики жестких молекул непредельных и циклических углеводородов, используемые для определения константы Генри

Молекула	N_C	N_H	n_1	n_2	$n_у$	$n_ц$	$n_к$	$n_{ДПЭ}$	Q_i	F_i
транс-Бутен-2	4	8	10	1	0	0	0	1	4.222	0.771
Бутадиен-1,3	4	6	7	2	0	0	0	2	4.218	0.841
Гексен-1	6	12	16	1	0	0	0	0	5.286	0.545
Циклогексан	6	12	18	0	2	6	0	0	4.757	0.595
Адамантан	10	16	28	0	7	6	0	0	5.833	0.297
Циклогексен	6	10	15	1	2	5	1	1	4.924	0.569
Циклогексадиен-1,3	6	8	12	2	2	5	2	2	4.939	0.595
	6	8	12	2	1	5	1	2	5.170	0.621
Бензол	6	6	9	3	0	6	3	3	5.377	0.677

Обозначения: $n_у$, $n_ц$ и $n_к$ – число связей удаленных, всего в циклах и кратных соответственно; $n_{ДПЭ}$ – число ДПЭ. Для циклогексадиена-1,3 приведены значения в случае, когда адсорбента не касается простая связь (первая строка) и двойная (вторая строка).

ному прижатию нижних атомов к поверхности адсорбента, то становится возможным касание этой поверхности и для трех вертикальных сегментов молекулы (касание трехзамещенными атомами, $n_ц = 9, F_i = 0.386$). Очевидно, что такая возможность проявляется лишь для достаточно низких температур. На рис. 1 все экспериментальные точки укладываются между теоретическими кривыми, рассчитанными для шести сегментов, касающихся адсорбента, (верхняя кривая) и для девяти сегментов (нижняя кривая). В полном соответствии с приведенными рассуждениями, при низких температурах точки лежат ближе к нижней кривой, а при более высоких – ближе к верхней кривой.

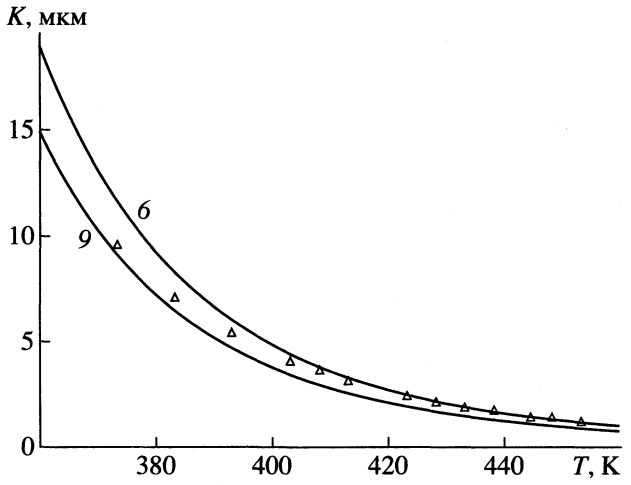


Рис. 1. Адамантан. Сравнение рассчитанной зависимости константы Генри (кривые) от температуры с экспериментальными данными (точки). Цифры у кривых соответствуют числам сегментов, учитываемых в расчете.

Расчет характеристик многих молекул *непредельных* углеводородов аналогичен процедуре для предельных углеводородов. Это касается молекул гексена-1; другие же молекулы, представленные в табл. 2, имеют ось симметрии (не проходящую, как в этилене и ацетилене, по π-связи). Это свойство отражается в наличии делокализованных π-электронов. Согласно сформулированному выше правилу, *транс*-бутен-2 имеет 1 ДПЭ, бутадиен-1,3 – 2 ДПЭ, циклогексен – 1 ДПЭ, циклогексадиен-1,3 – 2 ДПЭ, бензол – 3 ДПЭ. Молекулы циклогексена и циклогексадиена вследствие своей непланарности дополнительно характеризуются удаленными связями (с заслоненными атомами водорода) и СС-связями, не касающимися адсорбента. В зависимости от того, какая связь в рассматриваемом случае не касается адсорбента (простая или двойная), имеем разные наборы исходных данных для расчета. Если для циклогексена второй вариант является редким, то для циклогексадиена с двумя двойными связями частота второго варианта сопоставима с частотой первого варианта [6]. Отметим результат, полученный для бензола, согласующийся с общими представлениями о форме его молекулы: значение стерического фактора, определенное из мо-

Таблица 3. Характеристики молекул бициклических (жестких ломаных) углеводородов I–VI, используемые для вычисления константы Генри

Молекула	N_C	N_H	n_1	n_2	$n_у$	$n_ц$	$n_н$	Q_i	F_i
I	8	14	23	0	5	4	0	5.196	0.354
II	8	14	23	0	4	6	0	5.411	0.420
III	8	14	23	0	5	6, 4	0	5.196	0.426, 0.354
IV	8	12	20	1	5	4	1	5.069	0.369
V	8	12	20	1	4	5	1	5.286	0.403
VIa, б	8	12	20	3	5	0, 2	0	6.090	0.324, 0.273

Обозначения см. табл. 2.

Таблица 4. Характеристики нежестких молекул ароматических углеводородов, используемые для определения констант Генри

Молекула	N_C	N_H	$n_Σ$	N_C	N_H	n_1	n_2	$n_ц$	$n_к$	$n_{ДПЭ}$	Q_i	F_i
	фрагмент 1			фрагмент 2								
Толуол	1	3	3.5	6	5	8.5	3	6	3	1	6.521	0.982
Этилбензол	1	3	3.5	7	7	11.5	3	6	3	0	6.878	0.823
Бифенил				6	5	8.5	3	6	3	1	9.852	1.14

Обозначения: $n_Σ$ – общее число связей; остальные обозначения см. табл. 2.

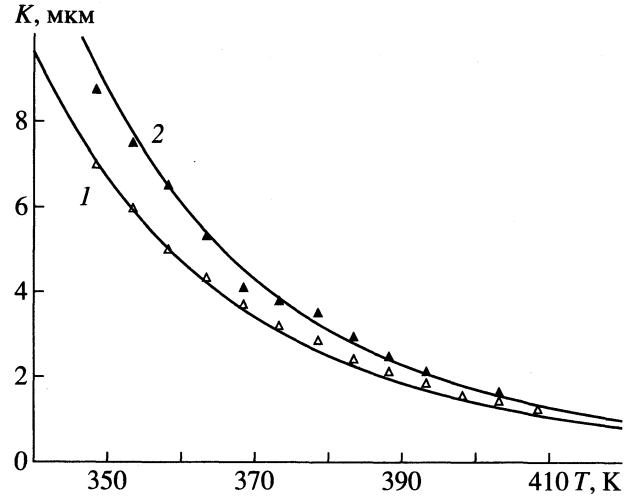


Рис. 2. Эндо- (*1*) и экзо-(*2*)2-метилбицикло[2,2,1]гептаны. Сравнение рассчитанных зависимостей констант Генри от температуры с экспериментальными (точки).

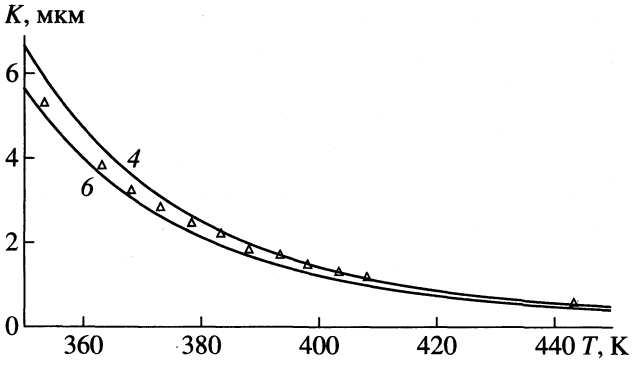


Рис. 3. 1-Метилбицикло[2,2,1]гептан; обозначения см. рис. 1.

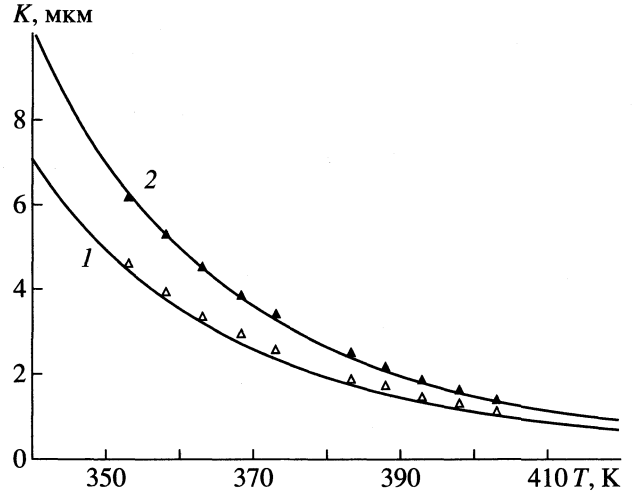
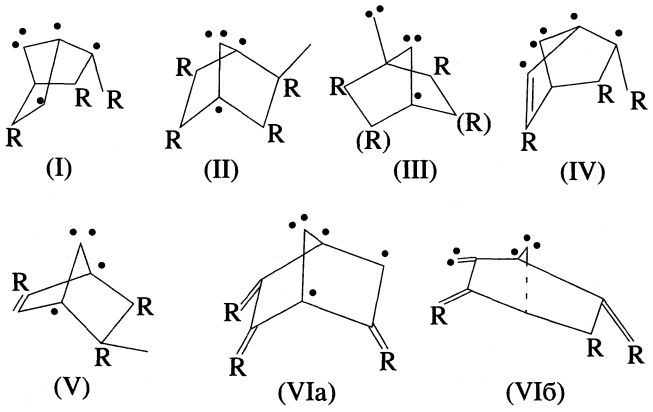


Рис. 4. Эндо- и экзо-5-метилбицикло[2,2,1]гептены-2; обозначения см. рис. 2.

дели жестких ломаных (0.677), близко к величине $2/\pi$ для тонкого тора, найденной по формуле (18).

Бициклы. В табл. 3 представлены данные и результаты расчетов для ряда замещенных насыщенных и ненасыщенных бициклогептанов: *эндо*- (I) и *экзо*(II)-2-метилбицикло[2, 2, 1] гептанов (рис. 2), 1-метилбицикло[2, 2, 1] гептана(III) (рис. 3), *эндо*(IV)- и *экзо*(V)-5-метилбицикло[2,2,1]гептенов-2 (рис. 4) и для *эндо*-триметиленбицикло[2, 2,1]гептана (VI) (рис. 5)



Здесь *R* – точка периодического контакта. При определении характеристик адсорбированных молекул рассматривали их наиболее устойчивые положения на плоскости. Так, в случае *экзо*-2-метилбицикло[2,2,1]гептана наиболее устойчивое положение молекулы характеризуется четырьмя точками опоры (обозначенными буквой *R*) и четырьмя удаленными CH-связями "перемычки" бицикла. Напротив, молекула *эндо*-2-метилбицикло[2,2,1]-гептана, содержащая метил, направленный "под молекулу", должна располагаться "на боку", что ведет к увеличению числа удаленных CH-связей (до пяти) и уменьшению числа точек контакта бицикла с адсорбентом, а следовательно, – числа сегментов (от 6 до 4), касающихся адсорбента.

Аналогичная ситуация и с парой молекул *эндо*- и *экзо*-5-метилбицикло[2,2,1]гептенов-2. Отличие (при вычислении стерического фактора) лишь в числе точек опоры вследствие искажений, вносимых двойной связью в форму бицикла. Многовариантность контакта молекулы с адсорбентом проявляется в случае молекулы 1-метилбицикло[2,2,1]гептана: метильная группа является рычагом, стремящимся оторвать от поверхности противолежащие точки опоры. В этой связи число сегментов, касающихся адсорбента, становится переменным –6 и 4. Оба случая расчета представлены на рис. 3. Экспериментальные точки, все попадающие в интервал между кривыми, при низких температурах лучше соответствуют более устойчивому положению (нижняя кривая), а при более высоких температурах – покачивающейся молекуле (верхняя кривая). Существуют два устойчивых положения адсорбированной молеку-

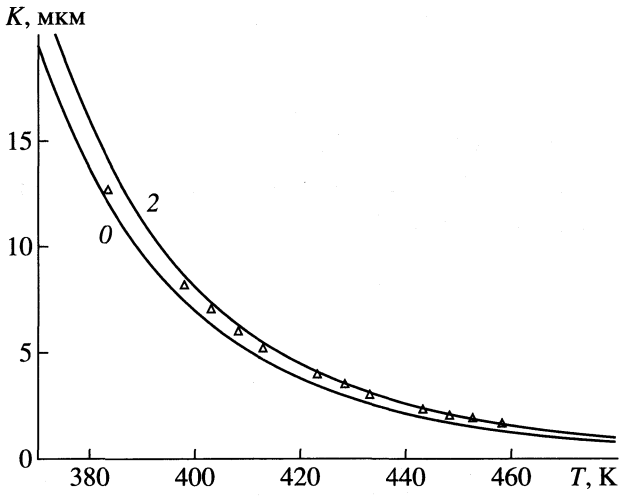


Рис. 5. Эндо-триметиленбицикло[2,2,1]гептан(VI); обозначения см. рис. 1.

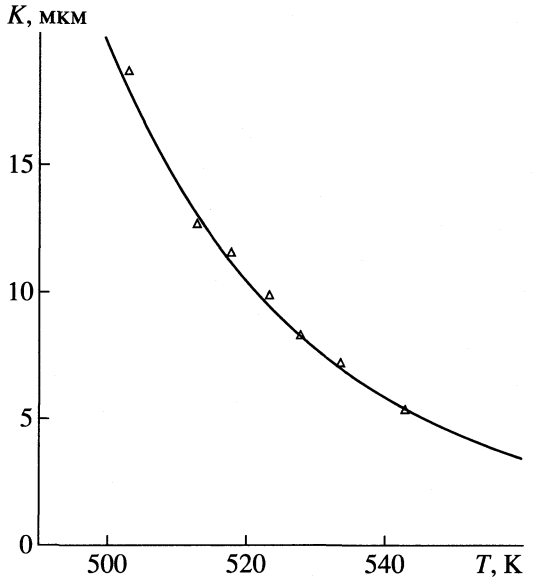


Рис. 6. Бифенил. Сравнение рассчитанной зависимости константы Генри от температуры (кривая) с экспериментальными данными (точки).

лы *эндо*-триметиленбицикло[2,2,1]гептана, указанные на рис. 5: либо молекула опирается на три метиленовые группы, либо точками опоры являются два диаметральных метилена и атом бицикла. В обоих случаях число удаленных связей равно 5, однако, лишь во втором случае сегменты цикла (два) касаются адсорбента. Экспериментальные точки при низких температурах ближе к кривой, описывающей первый случай, а при более высоких температурах – к кривой, описывающей второй случай.

Нежесткие молекулы. Расчет характеристик нежестких молекул дополняется процедурой представления молекул наборами жестких фрагментов. Здесь главную роль играют величины барьеров вращения искомых молекулярных фрагментов по связям между ними. Опираясь на известные справочные данные, мы использовали следующие значения и оценки (кДж/моль): (W_0)(Me–Ph) = 8.5, W_0(Et–Ph) > W_0(Me–Bz) ~ 9, W_0(Ph–Ph) ≤ 15 (здесь приняты обозначения: Me, Et, Ph, Bz – соответственно метил, этил, фенил, бензил). Рассмотренные в табл. 4 молекулы толуола, этилбензола и бифенила (рис. 6) завершают ряд приведенных здесь молекул углеводородов. Ось симметрии в молекуле толуола проходит через атомы C(sp^2), что соответствует 1 ДПЭ. Молекула этилбензола несимметрична (0 ДПЭ), а ось симметрии бифенила делит его (нежесткую) простую связь, что соответствует двум ДПЭ. Отметим, что в расчете адсорбции бифенила отсутствуют подгоночные параметры типа "внутренних углов вращения" [2].

В заключение отметим, что удовлетворительная точность, демонстрируемая в априорных расчетах, позволяет различить не только различные конформации (как в случаях пространственных изомеров или нежестких молекул), но даже установить геометрию и режим касания адсорбированной молекулой плоского адсорбента.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. *Буряк А.К.* // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2000. 48 с.
3. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 1994. Т. 338. № 6. С. 760.
4. *Долгоносов А.М.* // Там же. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
5. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
6. *Dolgonosov A.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
7. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
8. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
9. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
10. *Kalashnikova E.V., Shcherbakova K.D., Zamanskaya J.S.* // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 495.
11. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D., Petrova R.S.* // Ibid. 1972. V. 5. P. 278.
12. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D.* // Ibid. 1974. V. 7. P. 22.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 400–406

УДК 539.192

РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА И ДИНАМИКИ КОМПЛЕКСА ArHF С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2001 г. А. А. Бучаченко, Б. Л. Григоренко, А. В. Немухин, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 04.02.2000 г.

Электронная структура, колебательные спектры и скорости колебательной предиссоциации ван-дер-ваальсовых комплексов ArHF и ArDF изучены с помощью полуэмпирической модели двухатомных фрагментов в молекуле. Предложен ряд уточнений расчетной схемы, использованной нами ранее. Во-первых, потенциальная поверхность модифицирована с учетом данных неэмпирического расчета дипольных моментов низших электронных состояний молекулы HF. Во-вторых, для описания колебаний двухатомных фрагментов HF и DF применены спектроскопические потенциалы. В-третьих, в расчет волновых функций рассеяния продуктов распада комплекса введена поправка, позволяющая полностью учесть энергию колебательно-вращательного взаимодействия двухатомного фрагмента. Благодаря этим уточнениям достигнуто лучшее согласие с экспериментальными данными, особенно для времен жизни комплексов.

Комплексы и кластеры молекул галогенводородов (HX) с атомами инертных газов в основном электронном состоянии принадлежат к наиболее изученным ван-дер-ваальсовым (ВДВ) системам и представляют важный класс соединений для сопоставления результатов экспериментальных и теоретических подходов к описанию межмолекулярных взаимодействий (МВ).

Особенно подробно изучен комплекс ArHF. Данные спектроскопических экспериментов в разных диапазонах длин волн, а также результаты измерений некоторых столкновительных характеристик позволили получить ряд эмпирических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) [1–3]. Наиболее точной считается 22-параметрическая ППЭ H6(4,3,2), построенная Хатсоном [3]. Эмпирический подход был дополнен и неэмпирическими расчетами разного уровня, из которых точностью и детальностью отличаются представленные в работах [4–6]. Впечатляющее согласие полученных результатов (см. табл. 1) позволяет утверждать, что топология и энергетика МВ Ar–HF известны с высокой степенью достоверности.

К сожалению, считающиеся лучшими ППЭ не являются глобальными, т.е. не описывают полно-

Таблица 1. Равновесные расстояния Ar – центр масс HF R_e (Å) и энергии взаимодействия E (относительно диссоциационного предела, $см^{-1}$) комплекса ArHF при расстояниях r (Å), близких к равновесному, и углах $\theta = 0°$, 90° и 180°

ППЭ	r	β	$\theta = 0°$		$\theta = 90°$		$\theta = 180°$	
			R_e	$-E$	R_e	$-E$	R_e	$-E$
H6(4, 3, 2)[3]	0.91684	–	3.424	211.1	3.496	82.6	3.375	108.8
ab initio[а] [4]	0.9326[б]	–	3.470	202.3	3.555	72.6	3.430	89.5
ab initio[в] [5]	0.9170	–	3.456	207.4	3.487	89.3	3.366	111.0
ab initio[г] [6]	0.918[д]	–	3.436	211.6	3.459	76.5	3.414	94.6
ГНА [23]	0.9168	22.7	3.480	213.3	3.446	95.6	3.309	121.6
ИГНА [24]	0.9168	19.5	3.585	159.0	3.471	88.5	3.304	118.6
МГНА	0.9168	20.2	3.581	160.4	3.470	88.7	3.304	118.7

[а] Теория возмущений Меллера–Плессета 4-го порядка.

[б] Колебательно-усредненная величина при $v = 0$.

[в] Несимметричная по гамильтониану теория возмущений по межмолекулярному взаимодействию (SAPT).

[г] Метод связанных кластеров.

[д] Величина, оптимизированная для комплекса.

стью зависимость энергии взаимодействия от колебательной координаты фрагмента HF r. Так, поверхность H6(4, 3, 2) зависит от колебательного квантового числа HF v, но не от r явно. В расчетах [6] расстояние r в комплексе рассматривалось как оптимизируемый параметр, однако данные для неравновесных конфигураций не представлены. Лишь неэмпирический расчет Тао и Клемперера [4] дает представление о радиальной зависимости МВ, но слишком узкий интервал вариации r не позволяет воссоздать глобальную ППЭ по этим данным. Между тем глобальная трехмерная ППЭ необходима для реалистических расчетов спектров и динамики кластеров, характеристик процессов столкновения и релаксации, затрагивающих колебания двухатомного фрагмента. Особенно интересными и показательными в этом смысле являются зависимость сдвигов линий колебательного возбуждения HF в кластерах от размера [7–10] и динамика колебательной предиссоциации (КП) – распада комплекса за счет переноса энергии колебательного возбуждения фрагмента HF [11–16].

Одним из продуктивных методов построения трехмерной ППЭ оказалось приближение двухатомных фрагментов в молекулах (ДФВМ) [17–19]. Опыт предыдущих работ, посвященных преимущественно анализу структуры и динамики молекул HX в кластерах и матрицах [20–22], позволил Григоренко, Немухину и Апкаряну сформулировать простую и достаточно надежную модель ДФВМ для описания МВ Ar–HF в основном состоянии, содержащую единственный подгоночный параметр – степень смешивания ковалентной и ионной конфигураций молекулы HF [23]. Потенциальная поверхность ГНА (по именам авторов), параметризованная по данным о трехатомном комплексе, была успешно применена для анализа размерной зависимости сдвига колебательной частоты HF в кластерах. Тот же подход использовался в работе [24] для более детального изучения комплексов ArHF и ArDF. Аккуратные вариационные расчеты их спектров позволили получить новую, исправленную ППЭ (ИГНА), которая была впервые применена для теоретического изучения динамики КП. Эти расчеты продемонстрировали ряд интересных качественных особенностей динамики комплексов легкой двухатомной молекулы с тяжелым атомом, однако их количественная точность оказалась под сомнением из-за пренебрежения колебательно-вращательным взаимодействием в двухатомной молекуле при вычислении волновых функций рассеяния продуктов КП в рамках стандартной методики.

Представленные здесь исследования являются, по-существу, продолжением работы [24] и имеют целью уточнение описания колебательных спектров и предиссоциации трехатомного комплекса. Во-первых, опробована новая параметризация ППЭ, базирующаяся на неэмпирических расчетах молекулы HF и построена новая, модифицированная (МГНА) полуэмпирическая потенциальная поверхность. Во-вторых, использованы более аккуратные потенциалы молекул HF и DF. В-третьих, в расчетах динамики КП учтены поправки на колебательно-вращательное взаимодействие в двухатомной молекуле.

ППЭ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Вывод модели ГНА в рамках обычной методологии приближения ДФВМ представлен в [23], а альтернативная формулировка в терминах теории возмущений для приближения ДФВМ [25, 26] дана в [24]. Поэтому здесь мы ограничимся только общей характеристикой модели. Если пренебречь возмущением электронной структуры двухатомного фрагмента атомом Ar и спин-орбитальным взаимодействием, основное электронное состояние HF симметрии $X^1\Sigma^+$ может взаимодействовать только с низшим возбужденным состоянием той же симметрии $B^1\Sigma^+$. Первое коррелирует с "нейтральным" пределом диссоциации $H(^2S) + F(^2P)$, а второе – с "ионным" $H^+ + F^-(^1S)$. Адиабатические состояния являются смешанными и, в рамках метода ДФВМ, описываются суперпозицией нейтральной и ионной конфигураций. Унитарное преобразование вращения на угол β определяет переход к базису "чистых" (диабатических) ковалентного и ионного состояний. Метод ДФВМ применяется для построения потенциала взаимодействия с атомом Ar для каждого из них независимо, а результирующая ППЭ получается обратным преобразованием вращения. Угол смешивания β, точнее, его зависимость от r, и является ключевым параметром модели ГНА [23, 24].

Имеющихся в литературе данных об электронной структуре молекулы HF недостаточно для того, чтобы определить β независимо. Кроме того, приближенный характер модели и погрешности во входных данных не позволяют надеяться, что такое определение даст хорошее приближение для ППЭ взаимодействия. Поэтому в [23] угол смешивания рассматривался как варьируемый параметр и коэффициенты его линейной зависимости

$$\beta(r) = a + br \qquad (1)$$

подгонялись в гармоническом приближении по сдвигу частоты $\Delta\omega_{01}$ перехода $v = 0 \longrightarrow v = 1$ в комплексе ArHF по отношению к свободной молекуле HF. В работе [24] использовалась та же функциональная форма, но a и b определялись в существенно более точном вариационном расчете по энергии диссоциации D_0 комплекса и $\Delta\omega_{01}$.

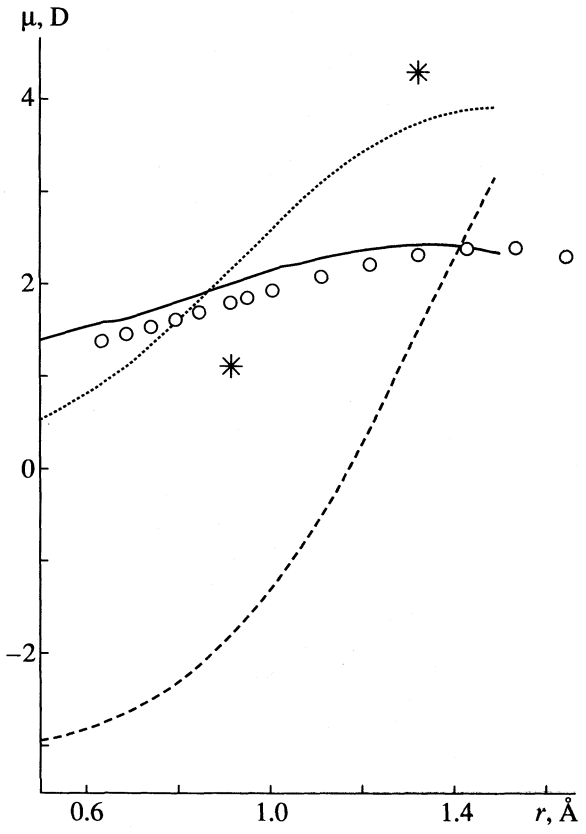


Рис. 1. Дипольные моменты *X*- и *B*-состояний молекулы HF. Настоящий расчет: линии, непрерывная – *X*, прерывистая – *B*, пунктирная – момент перехода *X*–*B*. Экспериментальные данные для *X* [28] (в масштабе рисунка совпадают с данными неэмпирического расчета из [29]): круги. Неэмпирический расчет момента перехода [30] – звездочки.

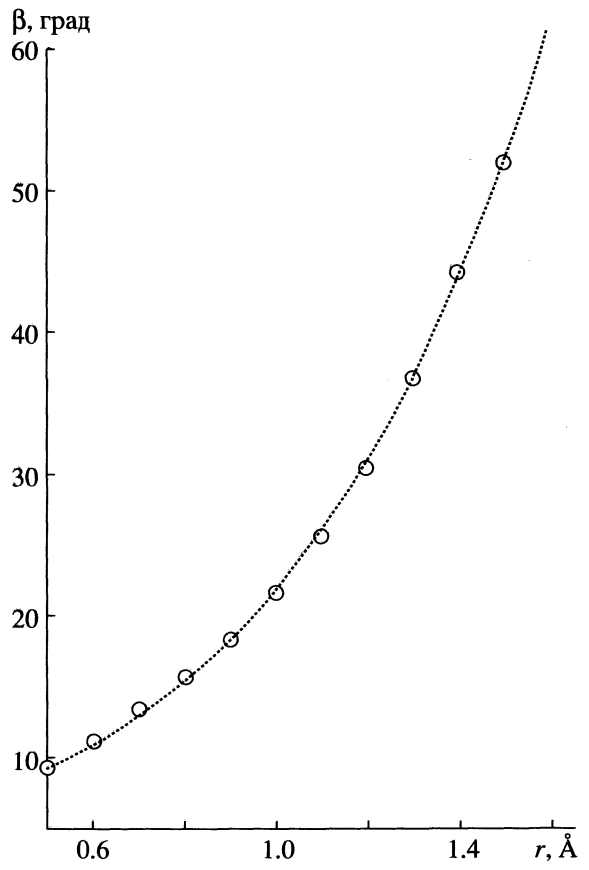


Рис. 2. Зависимость угла смешивания β от расстояния HF, определенная по рассчитанным дипольным моментам (точки). Линия соответствует экспоненциальной аппроксимации с параметрами A = 16.99°, B = = 0.361 Å^{-1}.

Традиционный способ оценки смешивания ковалентных и ионных конфигураций в рамках метода ДФВМ состоит в анализе дипольных моментов взаимодействующих состояний (см., например, [27]). Адиабатические (смешанные) состояния обладают собственными дипольными моментами и моментом перехода μ_X, μ_B и μ_{XB} (по *X*-, *B*-состояниям HF), а чистые ковалентное и ионное состояния – собственными моментами μ_c и μ_i, причем момент перехода считается нулевым. Таким образом, μ_c и μ_i суть собственные значения матрицы адиабатических дипольных моментов, а ее собственные векторы определяют коэффициенты смешивания как тригонометрические функции угла β.

Значения дипольных моментов молекулы HF в основном (*X*) и возбужденном (*B*) состояниях, а также момент перехода *X*–*B* найдены с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Базис одноэлектронных функций выбран как трехэкспонентный набор TVZ с добавлением поляризационных *d*- и *p*-орбиталей. Волновые функции построены по схеме конфигурационного взаимодействия (КВ) с включением в активное пространство орбиталей 2σ, 1π, 3σ (заняты в конфигурации основного состояния) и 4σ, 2π (виртуальные). Расчеты дипольного момента основного состояния *X* не вызывают проблем. Для возбужденного состояния *B* была использована техника многоконфигурационного метода самосогласованного поля (МК ССП) с усреднением по состояниям так, чтобы вес конфигурационной функции, отвечающей возбужденному состоянию *B*, был доминирующим. Момент перехода был оценен в приближении КВ с молекулярными орбиталями, полученными на первой стадии расчета методом МК ССП с усреднением по состояниям (на этот раз с равными весами).

Результаты расчетов дипольных моментов представлены на рис. 1. Полученные данные сопоставлены с литературными: экспериментом [28] и расчетом методом связанных электронных пар [29] для момента основного состояния и расчетом методом конфигурационного взаимодействия на исходном наборе конфигураций [30] для момента перехода. Если результаты для основно-

го состояния вполне удовлетворительны, то для момента перехода расхождение между неэмпирическими данными вполне ощутимо. Информация о дипольном моменте в возбужденном $B^1\Sigma^+$ состоянии в литературе отсутствует. Построенная по дипольным моментам зависимость $\beta(r)$ представлена на рис. 2. В исследованном интервале расстояний она очень хорошо описывается экспоненциальной функцией

$$\beta(r) = A\exp(Br) \qquad (2)$$

с параметрами $A = 3.865°$, $B = 1.729$ Å^{-1}.

Использование функции (2) для построения ППЭ комплекса не позволяет добиться удовлетворительных результатов. Значение угла β при равновесной величине r составляет ~9°, тогда как качественно правильные результаты предполагают ~20° (см. табл. 1). Из-за недооценки ионной составляющей энергия взаимодействия занижается в ~2 раза, а глобальный минимум ППЭ соответствует конфигурации ArFH, а не ArHF, как должно быть. Поэтому, как и в предыдущих работах, для получения полуэмпирической ППЭ была использована только функциональная зависимость (2), а коэффициенты A и B рассматривались как подгоночные параметры, определяемые в вариационных расчетах по энергии диссоциации при $v = 0$ ($D_0 = 101.7$ см$^{-1}$ [31] и $\Delta\omega_{01} = 9.655$ см$^{-1}$ [32]). Расчет проводился по схеме, описанной в [24], с использованием уточненного потенциала HF (см. ниже). Оптимальные параметры функции (2), определяющие ППЭ МГНА, составляют $A = 16.99°$, $B = 0.361$ Å^{-1}.

Данные, характеризующие энергии взаимодействия при углах $\theta = 0°$ и 180°, соответствующих минимумам ППЭ (θ – угол между осью r и вектором R, соединяющим атом Ar и центр масс HF), а также $\theta = 90°$ (окрестность седловой точки), приведены в табл. 1. Очевидно, модель ГНА очень чувствительна к вариации угла β. Ее наилучшие параметризации, ИГНА и МГНА, очень близки друг к другу, хотя и отличаются от литературных данных. Энергия связи основного изомера ArHF ($\theta = 0°$) заметно занижена, а равновесное расстояние R – завышено.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ДИНАМИКА КП

Для расчета колебательного спектра и динамики КП комплекса при нулевом полном угловом моменте использовалось диабатическое приближение золотого правила Ферми, описанное в [33, 34]. Как показано в [24], оно обеспечивает очень хорошее согласие в положениях и ширинах метастабильных состояний с данными "численно точного" расчета форм линий возбуждения в непрерывный спектр. Там же было обнаружено, что в исходной форме система сильно-связанных (СС) уравнений, используемая в обоих подходах, не вполне пригодна для расчета волновых функций рассеяния системы ArHF. Дело в том, что в асимптотическом гамильтониане, описывающем двухатомный фрагмент и задающем базис колебательно-вращательных функций каналов рассеяния, не учитываются эффекты колебательно-вращательного взаимодействия (КВВ). В случае такой легкой молекулы, как HF, и больших величин вращательного углового момента, определяющих процесс КП, эти эффекты оказываются очень важными, прежде всего для определения энергетики продуктов распада.

В стандартной формулировке, основанной на разделении колебательного и вращательного движений, энергия продуктов записывается как

$$E^0_{vj} = G_v + B_v j(j+1), \qquad (3)$$

тогда как точное значение энергии можно задать в виде ряда Данхэма

$$E_{vj} = \Sigma_{im} Y_{im}(v+1/2)^i j^m (j+1)^m, \qquad (4)$$

причем $G_v = \Sigma_i Y_{i0}(v+1/2)^i$ и $B_v = \Sigma_i Y_{i1}(v+1/2)^i$.

Колебательная энергия G_v может быть найдена из решения радиального уравнения Шредингера с эмпирическим потенциалом Риса–Клейна–Ридберга (РКР), однозначно определяемого G_v и B_v. В данной работе применялись РКР-потенциалы, построенные по спектроскопическим постоянным из работ [35, 36] для HF и DF, соответственно. Вычисленные с ними колебательные волновые функции использовались во всех последующих расчетах как описано в [24]. Что касается энергии КВВ, составляющей разность величин (4) и (3), то она учитывалась только как поправка к диагональным членам матрицы СС-уравнений, обеспечивающая точное значение энергии каналов распада. Необходимо отметить, что, по сравнению с работой [24], использование РКР-потенциала влияет и на положение уровней, и на их ширину, тогда как поправка на КВВ – только на их ширины.

Результаты расчетов низших колебательных ВДВ-уровней комплекса ArHF при возбуждениях фрагмента HF $v = 0$–3 представлены в табл. 2. Здесь использована стандартная классификация уровней ($vbKn$) (см., например, [3]), где b и n – суть (приближенные) колебательные квантовые числа, соответствующие возбуждению деформационного и валентного ВДВ-колебаний, а K – колебательный угловой момент линейного комплекса, здесь всегда равный нулю вследствие равенства нулю полного углового момента. Данные расчетов с ППЭ ИГНА и МГНА сопоставлены с результатами расчетов для ППЭ H6(4,3,2), которые практически полностью воспроизводят экспериментальные данные из разных источни-

Таблица 2. Энергии колебательных уровней E ($см^{-1}$) и колебательного возбуждения ΔE ($см^{-1}$) комплекса ArHF, рассчитанные с использованием различных ППЭ. Энергия E отсчитана от диссоциационного предела, а ΔE – от уровней (v000), для которых в скобках приведен сдвиг энергии относительно основного состояния (0000)

(v*bKn*)	H6(4, 3, 2) [3]		ИГНА (Морзе) [24]		ИГНА (PKP)		МГНА	
	$-E$	ΔE	$-E$	ΔE	$-E$	ΔE	$-E$	ΔE
(0000)	101.256		101.24		101.26		101.70	
(0001)	62.556	38.700	65.65	35.69	65.09	36.17	65.41	36.29
(0100)	49.202	52.504	48.89	52.36	48.92	52.34	49.13	52.57
(1000)	110.911	(9.655)	110.91	(9.67)	111.46	(10.20)	111.35	(9.65)
(1001)	69.555	41.356	72.99	37.92	72.82	38.64	72.77	38.58
(1100)	53.584	57.327	53.94	56.97	54.22	57.24	54.19	57.16
(2000)	122.169	(20.913)	123.34	(22.09)	124.428	(23.17)	123.69	(21.99)
(2001)	77.967	44.202	82.67	40.67	82.91	41.52	82.41	41.27
(2100)	57.716	64.453	59.41	63.93	59.80	64.63	59.58	64.11
(3000)	135.107	(33.851)	139.33	(38.08)	140.74	(39.48)	139.35	(37.66)
(3001)	87.957	47.150	95.49	43.84	95.99	44.76	94.99	44.36
(3100)	61.600	73.507	66.11	73.22	66.45	74.30	66.00	73.36

Таблица 3. Энергии колебательных уровней E ($см^{-1}$) и колебательного возбуждения ΔE ($см^{-1}$) комплекса ArDF, рассчитанные с использованием различных ППЭ

(v*bKn*)	H6(4, 3, 2) [3]		ИГНА (Морзе) [24]		МГНА	
	$-E$	ΔE	$-E$	ΔE	$-E$	ΔE
(0000)	115.999		107.36		108.30	
(0001)	74.046	41.953	70.96	36.40	71.67	36.64
(0100)	61.466	54.533	63.42	43.94	63.80	44.50
(1000)	124.693	(8.694)	115.24	(7.88)	116.31	(8.01)
(1001)	80.768	43.925	77.08	38.16	77.99	38.32
(1100)	63.658	60.835	66.15	49.09	66.59	49.72
(2000)	134.206	(18.206)	124.49	(17.12)	125.69	(17.39)
(2001)	88.315	45.891	84.46	40.03	85.56	40.13
(2100)	65.839	68.367	69.15	55.34	69.68	56.01
(3000)			135.34	(27.97)	136.63	(17.39)
(3001)			93.30	42.04	94.63	42.00
(3100)			72.73	62.62	74.00	62.64

Примечание. Энергия E отсчитана от диссоциационного предела, а ΔE – от уровней (v000), для которых в скобках приведен сдвиг энергии относительно основного состояния (0000).

ков [3]. Для ППЭ ИГНА приведены результаты двух вариантов расчета – первый использует модельный потенциал Морзе молекулы HF (цифры взяты из работы [24], а второй – PKP.

Очевидно, что ППЭ семейства ГНА качественно правильно передают основные особенности спектра – усиление взаимодействия с ростом v (так называемый "красный сдвиг" частот колебательных переходов) и порядок следования низших ВДВ-уровней. Что касается количественного согласия, то наилучшие оценки для величин сдвигов дают ППЭ ИГНА (Морзе) и МГНА (что является следствием подгонки угла смешивания для этих вариантов), причем в последнем случае наблюдается несколько лучшее воспроизведение абсолютных энергий ВДВ-уровней. Для ППЭ ИГНА (PKP) величины сдвигов заметно завышены, тогда как оценки энергий ВДВ-возбуждения близки по точности к полученным с ППЭ МГНА. В табл. 3 приведены результаты расчетов спектра комплекса ArDF. Согласие с калибровочными данными существенно хуже и слабо улучшается

Таблица 4. Времена жизни (мкс) комплексов ArHF и ArDF (в скобках)

Состояние	ИГНА (Морзе)[24]		ИГНА (PKP)	МГНА		Эксперимент [11–16]
(1000)	46	(2667)	4070	2950	(2413)	≥600 (≥ 400)
(2000)	2	(699)	286	417	(540)	≤300
(3000)	103	(191)	6	7	(132)	3.9

при переходе от ППЭ ИГНА к МГНА и использовании PKP-потенциала.

Времена жизни колебательно-предиссоциирующих уровней (v000) комплекса ArHF приведены в табл. 4. Расчеты с потенциалом PKP и коррекцией энергии продуктов разительно отличаются от предыдущих данных. В случае ППЭ ИГНА время жизни уменьшается более чем на два порядка при увеличении v от 1 до 2, но при v = 3 происходит еще более резкое увеличение времени жизни. Как показано в [24], причиной замедления КП при v = 3 является закрытие канала распада с образованием продукта HF(v = 2) во вращательном состоянии j = 13. При учете же поправки на КВВ, понижающей энергию этого состояния практически на 80 $см^{-1}$, канал остается открытым и замедления КП не происходит, в полном согласии с данными эксперимента [16]. В целом рассчитанные времена жизни вполне сопоставимы с измеренными. Так, можно считать, что расчеты с ППЭ МГНА завышают их в ~2 раза, что с учетом значительной чувствительности характеристик КП к форме ППЭ и расхождений в несколько порядков, полученных в предыдущих расчетах с модельными потенциалами [37, 38], вполне удовлетворительно.

Времена жизни комплекса ArDF представлены в табл. 4. Будучи в этом случае существенно меньше, поправка на КВВ очень мало влияет на результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проанализированы возможные уточнения и модификации схемы расчета колебательного спектра и динамики предиссоциации слабосвязанного комплекса ArHF.

Во-первых, построена новая модификация полуэмпирической потенциальной поверхности комплекса, использующая более реалистическую функцию смешивания ионной и ковалентной конфигураций в рамках модели теории возмущений первого порядка для метода двухатомных фрагментов в молекуле. Неэмпирические расчеты дипольных моментов низших электронных состояний молекулы HF предсказывают экспоненциальную зависимость параметра смешивания от межатомного расстояния, которая, однако, не дает хорошего приближения для ППЭ комплекса. Модифицированная ППЭ МГНА получена подгонкой параметров экспоненциальной функции (в отличие от линейной, использованной ранее [23, 24]). ППЭ ИГНА и МГНА очень близки и заметно отличаются от литературных, в первую очередь, недооценкой энергии взаимодействия в области глобального минимума.

Во-вторых, вместо модельного морзевского потенциала, описывающего колебания двухатомного фрагмента, использован аккуратный спектроскопический PKP потенциал.

В-третьих, при расчете динамики КП учтена поправка на внутримолекулярное колебательно-вращательное взаимодействие, уточняющая энергетику каналов распада.

Расчеты колебательного спектра комплекса ArHF показывают, что ППЭ МГНА обеспечивает лучшее согласие с данными эксперимента, чем предыдущие вычисления с ППЭ ИГНА [24]. Однако основная причина этого связана не с улучшением параметризации ППЭ, а с более точным описанием колебаний двухатомного фрагмента. Экспериментальные данные для комплекса ArDF воспроизводятся заметно хуже. Поправка на колебательно-вращательное взаимодействие оказывает очень сильное влияние на результаты расчета времен жизни комплекса ArHF, приводя теоретические результаты в согласие с экспериментальными.

Недостатки поверхностей семейства ГНА (занижение энергии связи, неудовлетворительные данные для ArDF) связаны, по-видимому, с погрешностями во входных данных о двухатомных фрагментах [23], которая в расчетах спектра ArHF нивелируется за счет подгонки. Использование уточненных данных о потенциалах взаимодействия двухатомных фрагментов позволит получить более согласованное описание электронной структуры и спектров систем ArHF и ArDF.

Авторы благодарны Е.А. Пазюк и А.В. Столярову за помощь в построении PKP-потенциалов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33701) и фонда фундаментального естествознания. А.А. Бучаченко признателен также за финансирование по гранту поддержки научных школ Российского фонда фундаментальных исследований № 96-15-97469.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hutson J.M., Howard B.J.* // Mol. Phys. 1982. V. 45. P. 791.
2. *Nesbitt D.J., Child M.S., Clary D.C.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4855.

3. *Hutson J.M.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 6752.
4. *Tao F.-M., Klemperer W.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 1129.
5. *Lotrich V.F., Williams H.L., Szalewicz K. et al.* // Ibid. 1995. V. 103. P. 6076.
6. *van Mourik T., Dunning T.H., Jr.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 2451.
7. *Gutowsky H.S., Klots T.D., Chuang C. et al.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 569.
8. *Gutowsky H.S., Chuang C., Klots T.D. et al.* // Ibid. 1988. V. 88. P. 2919.
9. *McIlroy A., Lascola R., Lovejoy C.M., Nesbitt D.J.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 2636.
10. *Liu S., Bacic Z., Moscowitz J.W., Schmidt K.E.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 10181.
11. *Huang Z.S., Jucks K.W., Miller R.E.* // Ibid. 1986. V. 85. P. 6905.
12. *Fraser G.T., Pine A.S.* // Ibid. 1989. V. 91. P. 633.
13. *Block P.A., Miller R.E.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 226. P. 317.
14. *Davis S., Farrell J.T., Anderson D.T., Nesbitt D.J.* // Ibid. V. 246. P. 157.
15. *Oudejans L., Nauta K., Miller R.E.* // Ibid. 1996. V. 105. P. 10410.
16. *Chuang C.-C., Tsang S.N., Klemperer W., Chang H.-C.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 8836.
17. *Ellison F.O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3540.
18. *Тулли Дж.* // Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 221.
19. *Kuntz P.J.* // Atom-Molecule Collision Theory / Ed. by R.B. Bernstein. N.Y.: Plenum Press, 1979. P. 79.
20. *Last I., George T.F.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 3071.
21. *Gersonde I.H., Gabriel H.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 2094.
22. *Krylov A.I., Gerber R.B.* // Ibid. 1997. V. 106. P. 6574.
23. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Apkarian V.A.* // Ibid. 1996. V. 105. P. 5510.
24. *Buchachenko A.A., Stepanov N.F., Grigorenko B.L., Nemukhin A.V.* // In press.
25. *Наумкин Ф.Ю.* // Кр. сообщ. физ. ФИАН. 1991. Т. 8. С. 27.
26. *Buchachenko A.A., Stepanov N.F.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 9913.
27. *Last I., George T.F.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 1183.
28. *Sileo R.N., Cool T.A.* // Ibid. 1976. V. 65. P. 117.
29. *Werner H.-J., Rosmus P.* // Ibid. 1980. V. 73. P. 2319.
30. *Bettendorff M., Buenker R.J., Peyerimhoff S., Roemelt J.* // Z. Phys. A. 1982. V. 304. P. 125.
31. *Fraser G.T., Pine A.S.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 2502.
32. *Lovejoy C.M., Nesbitt D.J.* // Ibid. 1989. V. 91. P. 2790.
33. *Delgado-Barrio G., Beswick J.A.* // In: Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems / Ed. by Y.G. Smeyers. Dordrecht: Kluwer, 1994.
34. *Buchachenko A.A., Baisogolov A.Yu., Stepanov N.F.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 919.
35. *Webb D.U., Rao K.N.* // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 28. P. 121.
36. *Johns J.W.C., Barrow R.F.* // Proc. Roy. Soc. A (L.). 1959. V. 251. P. 504.
37. *Ashton C.J., Child M.S.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1977. V. 62. P. 307.
38. *Hutson J.M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2357.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 407–413

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Ni^{2+}, Me^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O (Me = Mg, Zn) ПРИ 25°C

© 2001 г. О. В. Проскурина*, Э. С. Мальцева, А. В. Румянцев**, Л. В. Пучков***

** Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*** Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

При 25°C методом изотермического снятия пересыщения исследованы фазовые диаграммы систем Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O и Ni^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O, а изопиестическим методом получены данные об активности воды в гомогенной области. С привлечением модели Питцера для описания коэффициентов активности компонентов жидкой фазы рассчитана энергия Гиббса образования твердых растворов $Ni_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ и $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$, а также фазовые диаграммы указанных систем.

Настоящая работа завершает цикл исследований [1] подсистем четверной водно-солевой системы, включающей сульфаты магния, никеля и цинка, в которой можно ожидать образования непрерывного поля твердых растворов, покрывающего весь концентрационный треугольник. Тот факт, что семиводные сульфаты магния и никеля образуют непрерывный ряд твердых растворов, был известен еще в XIX в. (см., например, [2]). Однако первые количественные данные о фазовых равновесиях в системе Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O (при 0, 35, 40, 45, 60, 75, 80 и 100°C) были опубликованы, по-видимому, только в 1939 г. [3]. Впоследствии эта система исследовалась еще 2 раза (при 25, 38, 40, 45 и 50°C [4] и при 25°C [5]), причем в каждой последующей работе утверждалось, что данная система исследована впервые. Кроме того, в [5] представлены данные изопиестического исследования смешанных водных растворов $NiSO_4$ и $MgSO_4$, но, к сожалению, только в графическом виде. Как будет видно из дальнейшего, данные по растворимости при 25°C из работ [4] и [5] согласуются между собой только качественно.

Фазовая диаграмма системы Ni^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O при 25°C исследовалась одной группой авторов дважды [6, 7]. За исключением бинарных растворимостей компонентов системы, эти два набора данных очень близки (и на ~25% просто дублируют друг друга), хотя данные первой работы имеют гораздо больший разброс (см. далее). Во второй работе также представлены результаты подробного изопиестического исследования зависимости активности воды от состава тройных растворов. Наконец, в [5, 8] был произведен расчет энергии Гиббса образования твердых растворов между семиводными сульфатами никеля и магния на основе данных о растворимости [5], а в работах [7, 8] аналогичные расчеты выполнены для твердых растворов на основе гептагидратов никеля и цинка на основе данных о растворимости [7].

Учитывая несогласованность данных [4, 5] по фазовым равновесиям в системе Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O, а также с целью проверки результатов [7], мы провели полное экспериментальное исследование диаграмм растворимости в обеих указанных системах при 25°C и рассчитали избыточную энергию Гиббса образования твердых растворов $Ni_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ и $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ с использованием как литературных данных, так и вновь полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали перекристаллизованные реактивы $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки "х. ч." и NaCl марки "ос. ч.". Активность воды в области гомогенных растворов изучали изопиестическим методом, аналогично тому, как это было сделано в случае системы Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O [1]. С целью получения наиболее "концентрированной" изоактиваты воды и для уточнения величины растворимости $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в изопиестическую камеру наряду с набором гомогенных смешанных растворов помещали чашку с насыщенным раствором $NiSO_4$, находящимся над избытком твердой фазы. С учетом этого факта камеру выдерживали в термостате (25.00 ± 0.01°C) в течение 2.5 месяцев. Все массы корректировали на массу в вакууме. Значения плотностей бинарных растворов определяли по уравнениям из работы [9]. Для тройных растворов принимали линейную зависимость плотности вдоль изоактиваты. При расчетах использовали следующие значения молекулярных масс (ИЮПАК-93): $NiSO_4$ – 154.755, $MgSO_4$ –

Таблица 1. Наиболее "концентрированные" изоактиваты воды в системах Ni^{2+}, $Mg^{2+}||SO_4^{2-}$ – H_2O (I) и Ni^{2+}, $Zn^{2+}||SO_4^{2-}$ – H_2O (II) при 25°C

m_{NiSO_4}	m_{MgSO_4}	m_{NiSO_4}	m_{MgSO_4}
Система I		Система II	
2.688	0.0000	2.688	0.0000
2.277	0.3870	2.296	0.3858
1.962	0.6860	1.892	0.7829
1.601	1.027	1.461	1.208
1.315	1.296	1.092	1.572
1.011	1.584	0.8207	1.839
0.6697	1.906	0.5428	2.112
0.3743	2.183	0.2744	2.377
0.0000	2.537	0.0000	2.647

Примечание. Концентрация раствора сравнения NaCl равна $2.0014 \pm 0.0023m$, что соответствует активности воды 0.9315. Значение растворимости $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ равно $2.6881 \pm 0.0012m$. Как для концентрации раствора сравнения, так и для концентрации насыщенного раствора $NiSO_4$ погрешности вычислены исходя из сходимости в параллельных опытах; в первом случае 80% погрешности обусловлено расхождением при анализе исходных растворов и 20% – расхождением для параллельных изопиестических образцов, во втором случае эти величины составляют ~45 и 55%.

120.367, $ZnSO_4$ – 161.452, NaCl – 58.443. Результаты представлены в табл. 1. В пределах точности нашего эксперимента (~0.001m) обе системы подчиняются правилу Здановского, т.е. изоактиваты воды в них представляют собой прямые линии. В случае системы Ni^{2+}, $Mg^{2+} || SO_4^{2-}$–H_2O этот факт согласуется с данными [5]. Ситуация с системой Ni^{2+}, $Zn^{2+} || SO_4^{2-}$–H_2O сложнее. Как уже отмечалось, в работе [7] опубликованы численные результаты для восьми изоактиват воды в данной системе, однако разброс точек несколько превышает обычные погрешности изопиестического эксперимента. В результате пять из этих восьми изоактиват могут быть статистически достоверно аппроксимированы только прямыми линиями, из трех оставшихся две (с активностью воды a_w, равной 0.9390 и 0.9285) – скорее полиномами второй степени, и, наконец, оставшаяся изоактивата (a_w = 0.9320) однозначно испытывает некоторые отклонения от прямолинейности (см. рис. 1). Однако с учетом того факта, что отклонение изоактиват из работы [7] от прямолинейности не изменяется монотонно с ростом общей концентрации, а также того, что продолжительность нашего эксперимента как минимум в 3 раза превышала время, считающееся достаточным для установления изопиестического равновесия в этой области концентраций [10], мы уверены в том, что рассматриваемая система все же подчиняется правилу Здановского в пределах указанной выше точности, хотя и не в состоянии объяснить полученные в [7] результаты.

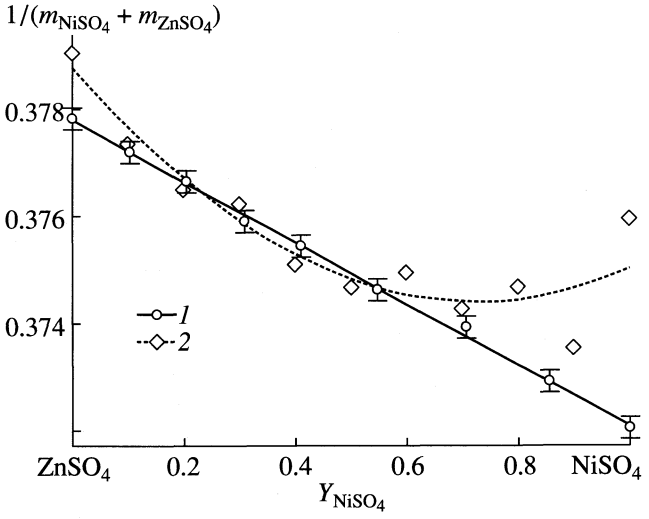


Рис. 1. Ход изоактиват воды в системе $Ni^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}$ – H_2O при 25°C; *1* – наши данные (a_w = 0.9315; указаны границы, отвечающие погрешности в 0.001 m для каждой из моляльностей солей), *2* – данные [7] (a_w = = 0.9320). Подчеркнем, что прямой линии в использованных координатах (мольная доля $NiSO_4$ в солевом остатке, индекс Йенеке – обратная суммарная моляльность) соответствует прямая в координатах моляльность соли 1 – моляльность соли 2.

При исследовании растворимости использовали наиболее надежный для систем с твердыми растворами метод "изотермического снятия пересыщения" (подробное изложение нашей методики см. в [1]). Во время контрольных экспериментов с чистыми солями определили величину растворимости метастабильного при 25°C α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$, но других данных по метастабильным равновесиям получить не удалось. Суммарное содержание солевых компонентов ($NiSO_4 + MgSO_4$ или $NiSO_4 + ZnSO_4$) определяли после прокаливания взятых образцов при 420°C в течение 3 ч ("мокрые остатки" после взвешивания предварительно растворяли в воде и полученный раствор выпаривали).

Для определения содержания сульфата никеля использовали осаждение его диметилглиоксимата [11]. К разбавленным до 50–100 мл и подкисленным HCl образцам (pH 2–4) добавляли небольшой избыток насыщенного спиртового раствора диметилглиоксима, нагревали до 80–90°C и добавляли раствор аммиака (1 : 1) до появления четкого запаха последнего. После отстаивания в течение ~10 ч осадок фильтровали через самый плотный фильтр Шотта (проверив полноту осаждения), промывали 2 раза горячей и несколько раз холодной водой, высушивали при 110–120°C в течение 1.5–2 ч и взвешивали. При анализе образцов, содержащих $MgSO_4$, к исходному раствору добавляли NH_4Cl (~1 г), что полностью блокировало выпадение гидроксида магния при последующем добавлении аммиака.

Таблица 2. Экспериментальные данные по составам сосуществующих фаз и их экстраполяция на состав твердой фазы в системе Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O при 25°C

мас. %		*m*		мас. %		*x*
$NiSO_4$	$MgSO_4$	$NiSO_4$	$MgSO_4$	$NiSO_4$	$MgSO_4$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
жидкая фаза				мокрый остаток		твердая фаза
0.000	26.77	0.0000	3.037	–	–	0.0000
1.907	25.19	0.1690	2.871	3.868	43.38	0.06537
3.508	23.66	0.3112	2.698	6.868	39.00	0.1224
5.649	21.98	0.5044	2.523	11.39	35.89	0.2006
8.028	19.89	0.7197	2.293	15.94	32.03	0.2822
10.36	17.84	0.9325	2.065	21.03	28.23	0.3699
14.68	13.82	1.327	1.606	29.35	21.66	0.5151
17.71	11.11	1.607	1.297	32.97	16.05	0.6216
19.87	9.349	1.814	1.097	36.51	13.75	0.6778
22.15	6.864	2.016	0.8033	40.02	9.786	0.7656
24.51	4.797	2.240	0.5637	44.20	7.185	0.8290
26.84	2.343	2.449	0.2749	43.25	3.346	0.9121
29.31	0.000	2.679	0.0000	–	–	1.0000

Контрольные опыты с использованием образцов, содержавших известные количества сульфатов никеля и магния (или цинка) в различных соотношениях (от 1 : 10 до 10 : 1) показали, что ни ионы магния, ни ионы цинка совершенно не мешают определению никеля этим методом; погрешность же анализа не превышает 0.5 отн. %. Содержание сульфата магния (цинка) определяли по разности. Во всех случаях использовали четыре-пять параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные по фазовым равновесиям представлены в табл. 2 и 3. Сравнение наших и литературных данных по составам жидкой фазы приведено на рис. 2. Вместо традиционной системы координат (m_1 – моляльность компонента 1, m_2 – моляльность компонента 2) использовали координаты $Y_i - 1/M$ (где $Y_i = m_i/(m_1 + m_2)$ – индекс Йенеке i-го компонента, а $1/M$ – обратная общая моляльность $M = m_1 + m_2$), что устраняет произвол при выборе главной и зависимой переменной. Кроме того, на рис. 2 построены параболы, аппроксимирующие экспериментальные результаты каждой из работ, что позволяет проверить согласованность данных по растворимостям в бинарных и тройной системах (это потребуется в дальнейшем при расчете энергии Гиббса образования твердых растворов ΔG). Можно сделать следующие выводы.

а) Система Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O: наши данные прекрасно согласуются с результатами [4], данные [5] не согласуются ни с одним из этих наборов. При расчетах ΔG следует [12] использовать следующие величины растворимости $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ соответственно: 2.637 и 3.017*m* для данных [4] (оригинальные значения 2.65 и 3.00*m*), 2.578 и 3.139*m* для данных [5] (оригинальные значения 2.660 и 3.100*m*) и 2.670 и 3.037*m* для наших данных (оригинальные значения 2.679 и 3.037*m*). Таким образом, по отношению к бинарной растворимости $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ данные [5] внутренне плохо согласованны; бинарные растворимости

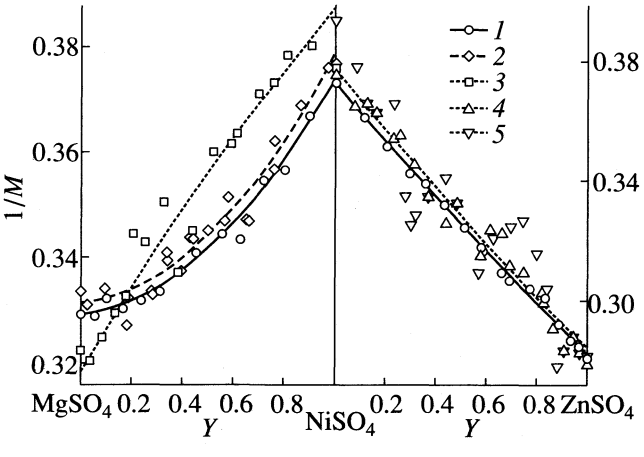


Рис. 2. Экспериментальные данные по растворимости в системах Ni^{2+}, Mg^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O и Ni^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O при 25°C и их аппроксимация полиномами второй степени; *1* – наши экспериментальные данные, *2* – [4], *3* – [5], *4* и *5* – данные [6, 7] и их совместная аппроксимация. Использованная система координат объяснена в тексте.

Таблица 3. Экспериментальные данные по составам сосуществующих фаз и их экстраполяция на состав твердой фазы в системе Ni^{2+}, Zn^{2+}|| SO_4^{2-}–H_2O при 25°C

мас. %		*m*		мас. %		*x*
$NiSO_4$	$ZnSO_4$	$NiSO_4$	$ZnSO_4$	$NiSO_4$	$ZnSO_4$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
жидкая фаза				мокрый остаток		твердая фаза
0.000	36.51	0.0000	3.562	–	–	0.0000
1.336	34.84	0.1353	3.381	2.942	47.40	0.06666
2.446	33.48	0.2467	3.236	5.035	45.43	0.1117
4.091	31.38	0.4097	3.013	6.560	38.07	0.1779
5.755	28.97	0.5697	2.749	10.94	37.42	0.2549
7.740	26.68	0.7627	2.520	15.19	33.01	0.3555
10.28	23.89	1.009	2.248	21.00	31.30	0.4235
11.33	22.61	1.108	2.120	17.35	25.57	0.4757
13.51	19.86	1.310	1.846	26.07	25.64	0.5274
13.76	19.51	1.332	1.811	25.79	25.14	0.5316
15.73	17.04	1.512	1.570	31.88	21.75	0.6107
18.00	14.16	1.715	1.293	34.58	17.45	0.6843
20.12	11.54	1.903	1.046	37.58	13.77	0.7511
21.94	9.451	2.066	0.8532	42.56	11.93	0.7899
24.30	6.447	2.267	0.5766	44.04	8.111	0.8542
26.52	3.556	2.451	0.3150	47.47	4.642	0.9164
29.32	0.000	2.680	0.0000	–	–	1.0000
31.25*	0.000	2.937*	0.0000	–	–	–

* Эта растворимость отвечает метастабильному при 25°C равновесию с α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

для остальных данных, если и требуют коррекции, то минимальной.

б) Система Ni^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O: аппроксимационные кривые для данных [6] и [7] практически совпадают (и поэтому на рис. 2 порознь не показаны); наши результаты очень хорошо согласуются с усредненными значениями из этих работ. При расчетах ΔG следует [12] использовать следующие величины растворимости $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ соответственно: 2.649 и 3.519*m* для данных [6] и [7] (оригинальные значения равны 2.540 и 3.549*m* [6] и 2.660 и 3.590*m* [7]) и 2.684 и 3.542*m* для наших данных (оригинальные значения 2.680 и 3.562*m*).

Как было показано нами в [1], для систем рассматриваемого типа наименее трудоемким и наиболее точным способом расчета избыточной энергии Гиббса образования твердых растворов, ΔG^{ex}, будет расчет по уравнению

$$\Delta G^{ex} = RT\left[\sum_{i=1}^{2} x_i^{(s)}(\ln a_i^{(l)} - \ln \Pi P_i) + 7\ln a_{H_2O}^{(l)} - \sum_{i=1}^{2} x_i^{(l)} \ln x_i^{(s)}\right], \quad (1)$$

где надстрочные индексы (l) и (s) соответственно обозначают принадлежность переменной к жидкой и твердой фазам; индекс *i* при суммировании означает в случае жидкой фазы $NiSO_4$ и $MgSO_4$ или $ZnSO_4$, а в случае твердой – $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; мольная доля кристаллогидрата в твердом растворе обозначена как *x*, а активность компонента в жидкой фазе как *a*; ПР – термодинамическое (вычисленное с учетом коэффициентов активности) произведение растворимости соответствующего кристаллогидрата, которое рассчитывается из данных по его бинарной растворимости, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура.

Для расчета входящих в уравнение (1) активностей солевых компонентов жидкой фазы в насыщенных растворах мы выбрали хорошо зарекомендовавшие себя уравнения Питцера [13–16]. Использованные нами бинарные параметры этих уравнений сведены в табл. 4. Согласно изложенному выше, обе рассматриваемые тройные системы подчиняются правилу Здановского, поэтому расчет тройных параметров уравнений Питцера может быть произведен из искусственных массивов изоактиват воды [17]. В результате таких расчетов было установлено, что для обеих систем избыточные функции жидкой фазы практически без

Таблица 4. Наборы использованных при расчетах бинарных параметров уравнений Питцера ($\alpha^{(1)} = 1.4$ и $\alpha^{(2)} = 12$ для всех систем)

Система	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^{ϕ}	Для концентрации до	Ссылка
$NiSO_4$–H_2O	0.1594	2.926	–42.76	0.0406	насыщения	[19]
$MgSO_4$–H_2O	0.21499	3.3646	–32.743	0.02797	3.62 *m*	[20]
$ZnSO_4$–H_2O	0.1949	2.883	–32.81	0.0290	3.5 *m*	[15]

Примечание. Более свежий набор параметров [18], описывающий вторую систему несколько точнее, связан с использованием расширенной модели Питцера. Поскольку небольшое улучшение качества описания избыточных функций растворов с помощью этого набора параметров будет полностью поглощено погрешностями данных по растворимости в тройной системе, мы решили не усложнять расчеты и использовать более старый набор параметров.

потери точности могут быть воспроизведены без тройных параметров, т.е. при условии, что $\theta = \Psi = 0$.

Результаты расчета ΔG^{ex} в экспериментальных точках представлены на рис. 3. В случае системы Ni^{2+}, $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ были использованы следующие значения $\ln ПР\ NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, соответствующие согласованным величинам бинарной растворимости (см. выше): –5.1268 и –4.2513 для данных [4], –5.1722 и –4.1578 для данных [5] и –5.1014 и –4.2360 для наших данных. Приведенные в [5, 8] величины ΔG^{ex} образования твердых растворов $Ni_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ на график не нанесены и при дальнейших расчетах не учитывались. Дело даже не в том, что расчет по методу "третьего компонента" [5] и расчет в работе [8] не совсем корректны (в силу подробно изложенных в [1] причин), а в том, что все они были выполнены с использованием только данных по растворимости из работы [5], которые не согласуются с другими наборами экспериментальных данных (рис. 2 и 3). Окончательная аппроксимация ΔG^{ex} с использованием модели регулярных растворов была выполнена на основе двух согласующихся друг с другом наборов экспериментальных величин и дала следующий результат: $\Delta G^{ex} = (0.72 \pm 0.04)x_1x_2$ кДж/моль.

В случае системы Ni^{2+}, $Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ были использованы следующие значения $\ln ПР\ NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: –5.1175 и –4.3126 для данных [6, 7] и –5.0906 и –4.2962 для наших данных. Из рис. 3 видно, что разброс рассчитанных на основе данных [6, 7] значений ΔG^{ex} настолько велик, что невозможно провести какую-либо разумную их аппроксимацию. Поэтому для сглаживания экспериментальных величин мы использовали следующий прием. Сначала с помощью полинома

$$1/M = a_0 + a_1 Y_{NiSO_4} + a_2 Y_{NiSO_4}^2 \qquad (2)$$

была аппроксимирована изотерма растворимости, а с помощью уравнения

$$D_{Ni/Zn} = \frac{x^{(s)}_{NiSO_4 \cdot 7H_2O}}{x^{(s)}_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}} \Big/ \frac{Y^{(l)}_{NiSO_4}}{Y^{(l)}_{ZnSO_4}} = \frac{1 + a_{11} Y^{(l)}_{NiSO_4}}{b_{20} + b_{21} Y^{(l)}_{NiSO_4}} \qquad (3)$$

коэффициент распределения $D_{Ni/Zn}$. При этом были получены следующие значения коэффициентов: $a_0 = 0.2842 \pm 0.0049$, $a_1 = 0.0824 \pm 0.0209$, $a_2 = 0.011 \pm 0.016$ (эта кривая представлена рис. 2 справа пунктиром) и $a_{11} = 0.677 \pm 0.064$, $b_{20} = 0.562 \pm 0.016$, $b_{21} = 0.33$. Затем с помощью уравнений (2) и (3) в точках солевого состава жидкой фазы, соответствующего эксперименту из работ [6, 7], были рассчитаны составы равновесной жидкой и твердой фаз и, наконец, с помощью полученных составов рассчитаны значения ΔG^{ex}. Результаты представлены на рис. 3 справа. Видно, что полученные таким путем величины (изображены зачерненными ромбиками) идеально согласуются с рассчитанными в наших экспериментальных точках. Окончательная аппроксимация ΔG^{ex} на осно-

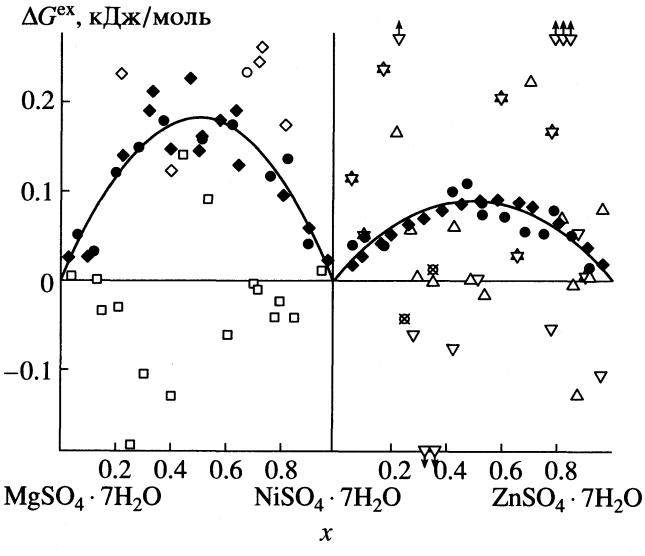


Рис. 3. Рассчитанные с использованием модели Питцера значения ΔG^{ex} образования твердых растворов $Ni_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ и $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ при 25°C. Обозначения точек см. рис. 2 (за исключением ромбов в правой части рисунка, происхождение которых объяснено в тексте). Сплошные линии – окончательная аппроксимация по модели регулярных растворов, в которой учитывали только зачерненные точки.

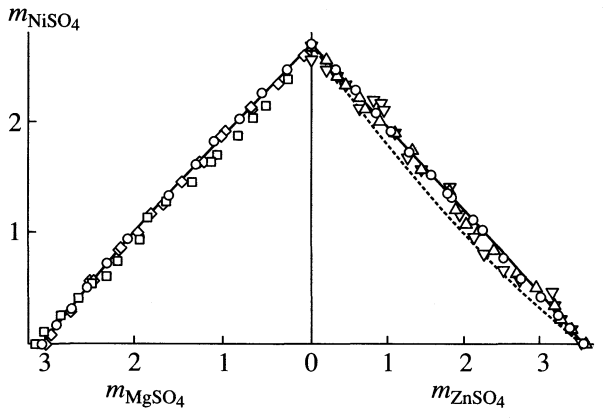


Рис. 4. Изотермы растворимости в системах Ni^{2+}, $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ и Ni^{2+}, $Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ при 25°C. Обозначения точек см. рис. 2. Сплошные линии – расчет по модели Питцера и модели регулярных растворов. Происхождение пунктирной линии в правой части рисунка объяснено в тексте.

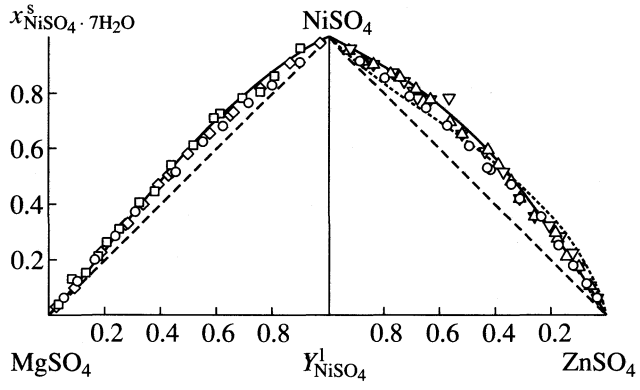


Рис. 5. Диаграмма распределения солевых компонентов между жидкой и твердой фазами в системах Ni^{2+}, $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ и Ni^{2+}, $Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ при 25°C. Обозначения см. рис. 4.

ве этих двух наборов с использованием модели регулярных растворов дала следующий результат: $\Delta G^{ex} = (0.358 \pm 0.009)x_1x_2$ кДж/моль.

Наш расчет ΔG^{ex} (небольшие положительные отклонения от идеальности) полностью противоречит результатам работы [7], где расчеты с использованием метода Мак-Кея–Перинга и по методу "третьего компонента" показали, что твердые растворы $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ испытывают значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Мы не будем проводить здесь анализ недостатков расчетов из [7] (и [8]), хотя все замечания, сделанные в [1] по аналогичному поводу, остаются в силе. Как нам кажется, более веским аргументом будет обратный расчет фазовой диаграммы, выполненный с использованием тех или иных значений ΔG^{ex} (см. ниже).

Наличие надежных моделей для избыточных функций как жидкой, так и твердой фаз позволяет рассчитать фазовые диаграммы рассматриваемых систем путем решения системы двух уравнений [12]:

$$\frac{W}{RT}(x_j^{(s)})^2 + \ln x_i^{(s)} = \ln a_i^{(l)} + 7\ln a_{H_2O}^{(l)} - \ln ПР_i \quad (4)$$

$$(i, j = 1, 2;\ i \neq j)$$

(обозначения те же, что и в уравнении (1); R в кДж моль$^{-1}$ K^{-1}; $W = 0.72$ или 0.358 – см. текст). При наших расчетах были приняты значения ln ПР для $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, равные соответственно –5.087 (что отвечает определенной изопиестическим методом концентрации насыщенного раствора, 2.688m), – 4.250 (3.019m [18]) и –4.280 (3.564m [1]). Результаты представлены сплошными линиями на рис. 4 и 5, из которых видно, что этот вариант расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными. В правых частях рисунков пунктирными кривыми также представлены результаты расчета, исходящего из приведенных в [7] значений ΔG^{ex} образования $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ ($\Delta G^{ex} = (-1.508 \pm \pm 0.084)x_1x_2$ кДж/моль – усреднение всех данных из [7]). Этот вариант расчета с экспериментом согласуется гораздо хуже (следует учесть, что в области малых содержаний цинка данные [6, 7] по распределению солевых компонентов между фазами, по-видимому, несколько достовернее наших в связи с определением в настоящей работе этого элемента по разности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Проскурина О.В., Пучков Л.В., Румянцев А.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 218.
2. *Dufet H.* // Compt. rend. 1878. V. 86. P. 881.
3. *Benrath A., Neumann E.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1939. B. 242. S. 70.
4. *Соболева О.С.* // Химический сборник Львовского ГУ. 1958. Т. 46. Вып. 5. С. 91.
5. *Ojkova T., Balarew Chr., Makarow L.* // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1975. B. 256. № 6. S. 890.
6. *Balarew Chr., Karaivanova V., Oikova T.* // Comm. Depart. Chem. Bulg. Acad. Sci. 1970. V. 3. № 4. P. 637.
7. *Ojkova T., Makarow L., Balarew Chr., Miloschova M.* // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1974. B. 255. № 3. S. 453.
8. *Christov Chr., Petrenko S., Balarew Chr., Valyashko Vl.* // J. Sol. Chem. 1994. V. 23. № 7. P. 795.
9. *Novotný P., Söhnel O.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 1. P. 49.
10. *Rard J.A., Platford R.F.* // Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd ed. / Ed. by K.S. Pitzer. CRC Press, 1991. P. 208–277.

11. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1968. 496 с.
12. *Румянцев А.В.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 10. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. С. 153.
13. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
14. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // Ibid. 1973. V. 77. P. 2300.
15. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. № 7. P. 539.
16. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
17. *Филиппов В.К., Федоров Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. С. 393.
18. *Archer D.G., Rard J.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. № 5. P. 791.
19. *Reardon E.J.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4630.
20. *Rard J.A., Miller D.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. № 1. P. 33.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 414–416

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.763

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕРОВСКИТОВ И ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2001 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 13.01.2000 г.

Приближенными методами расчета вычислены энтальпии образования некоторых перовскитов и перовскитоподобных фаз, включая ВТСП-оксиды редкоземельных элементов, из простых оксидов, в зависимости от энтальпий изменения координации катионов и толерантного фактора. Установлено, что энтальпии образования сдвигаются к менее отрицательным значениям с возрастанием искажений кристаллической структуры перовскитоподобных соединений. Вычислена парциальная мольная энтальпия растворения кислорода в Y-ВТСП (ΔH = –192 кДж/моль).

В продолжение ранее выполненных расчетов энтальпий образования сложных координационных соединений из простых оксидов с учетом изменения координационных чисел (к.ч.) катионов вычислены энтальпии образования $\Delta_f H$ соединений со структурой типа перовскита и перовскитоподобных фаз. В основе расчетов лежат структурные сведения о полиэдрическом строении оксидов и энтальпиях изменения к.ч. катионов $\delta H(M^{n+})$, систематизированные в [1]. Вычисления $\Delta_f H$ перовскитов и перовскитоподобных соединений ABO_3 проводились по эмпирическому уравнению [1]

$$\Delta_f H, \text{ кДж/моль} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H \qquad (1)$$

и уравнению [2]

$$\Delta_f H, \text{ кДж/моль} = 2[-60 + 500(1 - t)], \qquad (2)$$

где t – толерантный фактор соединений ABO_3 со структурой перовскита, $t = d(\text{A–O})/\sqrt{2}\,d(\text{B–O})$; d(A–O) – расстояние катион–анион в А-подрешетке, d(B–O) – расстояние катион–анион в В-подрешетке. Для идеальной структуры кубического перовскита, в котором к.ч. (А) = 12 (правильный кубоктаэдр) и к.ч. (В) = 6 (правильный октаэдр) значение t = 1. Энтальпии образования соединений из простых веществ $\Delta_f H_{298}$ вычислены с использованием значений $\Delta_f H_{298}$ для простых оксидов по справочнику [3].

СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$. Кубический перовскит, каждый фрагмент (Mg/Ta) в правильных октаэдрах в В-подрешетке, d(Mg/Ti–O) = 2.044 Å, атомы Ba – в правильных кубоктаэдрах BaO_{12} в А-подрешетке, d(Ba–O) = 2.8905 Å [4]. Толерантный фактор t = 0.99995 (почти равен 1). При образовании соединения изменяется к.ч. атома бария $BaO_6 \longrightarrow BaO_{12}$, δH = –136 кДж/моль, к.ч. атомов магния и титана остаются равными 6, как в простых оксидах. Вычислено $\Delta_f H(1) = -31.3 + 0.84 \times (-136) = -146$ кДж/моль и $\Delta_f H(2) = 2[-60 + 500(1 - t)] = -120$ кДж/моль. Среднее значение $\Delta_f H = -133 \pm 13$ кДж/моль (±10%). Энтальпия образования из

Таблица 1. Энтальпии изменения координационных чисел (к.ч.) катионов [1], кДж/моль

Катион	δ (к.ч.)	δH	Катион	δ (к.ч.)	δH	Катион	δH	Катион	δH	Катион	δH
Ba^{2+}	6 → 8	–90	Cu^{2+}	4 → 5	17.5	Изменение к.ч. $6O^{2-} + 2\square \longrightarrow 8$					
	6 → 10	–120		4 → 6	35	Pr^{3+}	–12	Tb^{3+}	50	Tm^{3+}	82
	6 → 12	–136	Cu^{3+}	4 → 5	31.3	Nd^{3+}	4	Dy^{3+}	56	Yb^{3+}	87
Sr^{2+}	6 → 12	–110		4 → 6	62.6[10]	Sm^{3+}	20	Ho^{3+}	63	Lu^{3+}	94
			La^{3+}	7 → 8	–31	Eu^{3+}	34	Er^{3+}	74	Y^{3+}	71
				7 → 12	–33	Gd^{3+}	33				

Обозначение: □ – вакансия.

простых веществ $\Delta_f H_{298}$ = –1364 кДж/моль. Аналогичные схемы расчетов использованы и для других соединений. Значения $\delta H(M^{n+})$ приведены в табл. 1.

$LaSr_2Fe_3O_{9-x}$. Структурное описание и кислородная нестехиометрия этих перовскитоподобных соединений со смешанной валентностью железа приведены в работах [5–7]. Соединение $LaSr_2Fe_3O_9$ характеризуется малым искажением кубической симметрии, полиэдрическое описание: $(La, Sr)O_{12}$, один атом железа трехвалентен $Fe^{3+}O_6$, два атома железа четырехвалентны $2Fe^{4+}O_6$, средняя степень окисления железа 3.66+, октаэдры FeO_6, правильные, d(Fe–O) = 1.938 Å, среднее расстояние d(La/Sr–O) = 2.7385 Å, t = = 0.99918, $\Delta_f H(2)$ = –360 кДж/моль (вычислено утроением расчета по (2) для приведения формулы к шести атомам металла).

Вычисление $\Delta_f H$ по (1) приведено с использованием энтальпий изменения к.ч. ионов в табл. 1; $\Delta_f H$ = –307 кДж/моль, среднее значение $\Delta_f H$ = = –334 ± 26 кДж/моль (±8%). Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}$ = –3610 кДж/моль вычислена с использованием энтальпий образования оксидов [3] и оценки $\Delta_f H(FeO_2)$ = –393 кДж/моль по данным [8].

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

$RBa_2Cu_3O_7$ (R = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm). Энтальпии образования перовскитоподобных ВТСП-оксидов из простых оксидов R_2O_3, BaO, CuO и O_2 приведены в [9]. Определения $\Delta_f H$ проводились методом высокотемпературной калориметрии растворения сложных и индивидуальных оксидов в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при 703°C. Экспериментальные значения $\Delta_f H_{298}$ кДж/моль, относящиеся к реакции образования ВТСП-соединений типа 123 с семью атомами кислорода на формулу

$$0.5R_2O_3 + 2BaO + 3CuO + 0.25O_2 = \\ = RBa_2Cu_3O_7 + \Delta_f H_{298},$$

приведены ниже:

R	Pr	Nd	Eu	Gd	Dy	Ho	Tm
$-\Delta_f H_{298}$	137.9	141.7	134.4	131.4	123.6	129.1	123.3

Тенденция к уменьшению отрицательных значений энтальпий образования с увеличением атомного номера лантанидов очевидна. Погрешность большинства значений $\Delta_f H$ ± 5 кДж/моль, а для Pr-ВТСП около 11 кДж/моль. Представляет интерес связать энтальпии образования соединений из простых оксидов с энтальпиями изменения координационных чисел (к.ч.) δH катионов при переходе из состояния в простых оксидах в координацию в ВТСП-123 по уравнению типа $\Delta_f H^{ox} = A + B\Sigma\delta H$, с одной стороны, и с отклонениями структуры ВТСП от толерантного фактора t = 1 для структуры идеального перовскита ABO_3, – с другой стороны. Такие взаимосвязи были установлены ранее для сложных купратов $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$ (A = Ca, Sr, Ba) и никелатов $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ в работах [10, 11].

При образовании соединений ВТСП-123 из простых оксидов и кислорода один из трех атомов меди переходит в состояние Cu^{3+} по реакции CuO + + $0.25O_2$ = $CuO_{1.5}$ – 15.75 кДж. Энтальпия окисления вычислена с учетом оценки $\Delta_f H_{298}(Cu_2O_3)$ = = –355 кДж/моль [1]. Таким образом, энтальпии образования ВТСП-123 из простых оксидов R_2O_3, BaO, CuO и Cu_2O_3 равны $\Delta_f H^{ox} = \Delta_f H_{298}$ + + 15.75 кДж/моль. Толерантные факторы t вычислены с использованием средних значений радиусов ионов в A- и B-положениях перовскитоподобной структуры ВТСП, d(M–O) – средние межатомные расстояния в полиэдре MO_n

$$t = \frac{[2d(Ba–O) + d(R–O)]/3}{\sqrt{2}[2d(Cu^{2+}–O) + d(Cu^{3+}–O)]/3}.$$

Ионные радиусы выбраны в системе Шеннона–Превитта. Средние расстояния Cu–O в полиэдрах $Cu^{2+}O_5$ и $Cu^{3+}O_4$ (кв.) приняты по данным [12] для соединения $YBa_2Cu_3O_7$. Очевидно, что с уменьшением $\Sigma\delta H$ и возрастанием отклонений структуры от идеальной, т.е. с увеличением 1 – t, энтальпии образования соединений из оксидов становятся менее отрицательными (табл. 2). Орторомбические искажения структуры возрастают с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента (РЗЭ) [9]. Энтальпийная стабилизация по отношению к простым оксидам R_2O_3, BaO, CuO и Cu_2O_3 уменьшается.

Методом наименьших квадратов выведены уравнения (кДж/моль):

$$\Delta_f H^{ox} = –84.47 + 0.187\Sigma\delta H, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^{ox} = –144.33 + 1081(1 – t). \quad (4)$$

Среднеквадратические отклонения вычисленных энтальпий образования от значений, приведенных во втором столбце табл. 2, $\delta = (\Sigma\Delta^2/(n-1))^{1/2}$ составляют 3.15 и 2.96 кДж/моль для уравнений (3) и (4) соответственно, максимальные отклонения 4.38 и 5.13 кДж/моль. Следует отметить, что уравнения (3) и (4), которые относятся к перовскитоподобным фазам, существенно обедненным по кислороду, отличаются от уравнений (1) и (2), относящихся к перовскитам, бездефицитным по кислороду. Действительно, в расчете на 2 г-ат металла уравнения (3) и (4) преобразуются в уравнения:

$$\Delta_f H^{ox} = –28.15 + 0.062\Sigma\delta H, \quad (3')$$

$$\Delta_f H^{ox} = –48.11 + 360(1 – t). \quad (4')$$

Таблица 2. Вычисленные по уравнениям (3)–(5) энтальпии образования (кДж/моль) $RBa_2Cu_3O_7$ из простых оксидов R_2O_3, BaO, CuO и Cu_2O_3

R	$-\Delta_f H^{ox}$	$-\sum\delta H$	$1-t$	$-\Delta_f H^{ox}(3)$	$-\Delta_f H^{ox}(4)$	$-\Delta_f H^{ox}(5)$
La*	–	236	0.014	128.60	129.20	129.16
Pr	122.15	217	0.018	125.05	124.87	125.00
Nd	125.95	201	0.020	122.06	122.71	122.63
Sm*	–	185	0.024	119.07	118.39	118.60
Eu	118.65	171	0.025	116.45	117.31	117.15
Gd	115.65	172	0.027	116.63	115.14	115.54
Tb*	–	155	0.028	113.46	114.06	113.95
Dy	107.85	149	0.029	112.33	112.98	112.85
Ho	113.35	142	0.031	110.82	110.82	110.88
Er*	–	131	0.033	108.97	108.66	108.74
Tm	107.55	123	0.034	107.47	107.58	107.55
Yb*	–	118	0.035	106.54	106.50	106.50
Lu*	–	111	0.036	105.23	105.41	105.36

* Соединения, для которых энтальпии образования из оксидов и кислорода экспериментально не определялись.

Таблица 3. Вычисленные по уравнениям (3) и (4) энтальпии образования (кДж/моль) соединений $YBa_2Cu_3O_6$ и $YBa_2Cu_3O_7$ из простых оксидов

Соединение	$-\Delta_f H^{ox}(3)$	$-\Delta_f H^{ox}(4)$	$-\Delta_f H_{298}$
$YBa_2Cu_3O_6$	98	112	2564
$YBa_2Cu_3O_7$	109	111	2660

Вероятно, эти различия связаны с высокой некомплектностью кислородной подрешетки и значительным уменьшением к. ч. катионов по сравнению с "классическими" к. ч. 12 и 6 для ABO_3.

Учет обоих факторов – изменения энтальпии $\Sigma\delta H$ и t-фактора приводит к уравнению

$$\Delta_f H^{ox}, \text{ кДж/моль} = A + B\Sigma\delta H + C(1-t) = \\ = -130.1 + 0.045\Sigma\delta H + 826(1-t), \quad (5)$$

$\sigma = 5.0$, $\Delta_{max} = 2.94$ кДж/моль, т.е. использование трехчленного полинома (5) не приводит к существенным преимуществам по сравнению с более простыми аппроксимациями (3) и (4).

Представляет интерес применение уравнений (3) и (4) для вычисления $\Delta_f H^{ox}$ для $YBa_2Cu_3O_7$ (YO_8, $2BaO_{10}$, $2Cu^{2+}O_5$, $Cu^{3+}O_4$) и $YBa_2Cu_3O_6$ (YO_8, $2BaO_8$, $2Cu^{2+}O_5$, $Cu^{+}O_2$ – гантель). С использованием структурных данных [12] вычислены t-факторы этих соединений (0.969 и 0.970 соответственно). В табл. 3 приведены вычисленные энтальпии образования этих соединений из оксидов. Парциальная мольная энтальпия растворения кислорода $\Delta H(O)$ в реакции окисления $YBa_2Cu_3O_6 + 0.5O_2 = YBa_2Cu_3O_7$ равна –96 кДж или –192 кДж/моль O_2. Эта величина не противоречит оценке средней парциальной мольной энтальпии растворения кислорода в различных медьсодержащих соединениях $\Delta H(O_2) = -185 \pm 19$ кДж/моль, приводимой в [13]. Использование уточненных значений энтальпий образования оксидов иттрия, бария и меди, приводимых в [14], сдвигает вычисленные значения $\Delta_f H_{298}$ для $YBa_2Cu_3O_6$ и $YBa_2Cu_3O_7$ к более отрицательным (на ~6 кДж/моль) значениям (–2570 и –2666 кДж/моль соответственно). Вычисленная величина $\Delta_f H_{298}$ ($YBa_2Cu_3O_7$) в этом случае не противоречит наиболее достоверной термохимической рекомендации работы [14] $\Delta_f H_{298} = -2655 \pm 7$ кДж/моль для состава $YBa_2Cu_3O_{6.96}$, близкого к стехиометрическому. Совпадение вычисленного и калориметрического значений энтальпий образования свидетельствует о корректности оценки энтальпии образования гипотетического оксида трехвалентной меди Cu_2O_3 и общей схемы приближенного расчета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. Диалог-МГУ, 1998.
2. *Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. et al.* // J. Sol. St. Chem. 1991. V. 94. № 1. P. 106.
3. Термические константы веществ. Справочник // Под ред. В.П. Глушко, М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
4. *Srinivas J., Dias E.D., Sreenivasa Murthy G.* // Bull. Mater. Sci. 1997. V. 20. № 1. P. 23.
5. *Battle P.D., Gibb T.C., Lichtfood P.* // J. Sol. St. Chem. 1990. V. 84. № 2. P. 237.
6. *Battle P.D., Gibb T.C., Lichtfood P.* // Ibid. 1990. V. 84. № 2. P. 271.
7. *Патракеев М.В., Леонидов И.А., Лахтин А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 611.
8. *Резницкий Л.А.* Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991.
9. *Lamberti V.E., Rodrigues M.A., Trybulski J.D. et al.* // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 932.
10. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 218.
11. *Резницкий Л.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1033.
12. *Torardi C.C., McCarran E.M., Bierstedt P.E. et al.* // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. № 4. P. 497.
13. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 371.
14. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В.* // Там же. 1995. Т. 69. № 9. С. 1546.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 417–420

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.73

ИНКРЕМЕНТЫ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2001 г. Ю. А. Миргород

Курский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 03.02.2000 г.

Определены инкременты метиленовой группы $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ стандартных энергий Гиббса растворения (3.7 кДж/моль), испарения (3.0 кДж/моль), гидратации (0.7 кДж/моль) *н*-углеводородов в воде. Установлено, что вклад гидрофобной гидратации составляет ~23% от $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ растворения углеводородов. Различие величины $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ солюбилизации жидких (~–3.0 кДж/моль) и газообразных (~–1.4 кДж/моль) углеводородов в водных мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия объяснено двойственными свойствами мицелл.

Исследование термодинамики растворения углеводородов в воде и мицеллярных растворах необходимо для развития теории добычи газа из природных газовых гидратов, третичной добычи нефти из истощенных скважин. Гидрофобный эффект [1] (гидрофобная гидратация, гидрофобное взаимодействие) интенсивно исследуется, поскольку имеет важное значение в таких процессах как конформационные изменения в белках, нуклеиновых кислотах, связывании фермента и субстрата, формировании структуры липидных мембран живой клетки. Авторы книг, посвященных этим проблемам, одна из которых рассматривает термодинамику растворения неэлектролитов [2], а две другие – термодинамику солюбилизации [3] и мицеллообразования [4], не расчленяют процессы растворения на процессы испарения, конденсации, гидратации, дегидратации, солюбилизации. В [5–14] тоже нет подробного исследования этой проблемы.

Цель данной работы – расчет инкрементов метиленовых групп энергии Гиббса растворения углеводородов в воде и водных растворах мицеллярных ПАВ.

Данные для расчета термодинамического цикла растворения углеводородов представлены [5–8]. В [4, 12, 13] приведены $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ растворения углеводородов. По термодинамике солюбилизации углеводородов в растворах ПАВ данных меньше. Определена [9] растворимость этана, пропана, бутана, пентана в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия с добавкой 0.1 M NaCl, когда диссоциация мицелл подавлена. Исследована растворимость пропана в растворах гексилсульфата [10], октилсульфата и додецилсульфата натрия [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали растворимость пропана в растворах децилсульфата натрия, чтобы проверить сходимость перечисленных данных [10, 11] с нашими и использовать для составления термодинамического цикла солюбилизации. Растворимость пропана в растворах децилсульфата натрия определяли объемным методом [12]. Прибор состоит из трех частей: стеклянной ячейки для раствора и растворения в нем газа, бюретки для газа и манометра. Ячейку помещали в водяную баню, температуру в которой поддерживали с точностью ±0.02 K. Растворы ПАВ готовили на бидистиллированной воде. Все эксперименты по определению растворимости пропана осуществляли при 25°C. Точность определения растворимости пропана равна ±0.2%. Децилсульфат натрия Шосткинского завода химических реактивов, очищенный перекристаллизацией из этилового спирта, не имел минимума на изотерме поверхностного натяжения водных растворов около критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что указывает на чистоту ПАВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена прямолинейная зависимость между количеством пропана, абсорбированного при атмосферном давлении в 1000 г воды и концентрацией децилсульфата натрия. Если принять, что концентрация децилсульфата натрия в мономерном состоянии остается постоянной при концентрациях большей ККМ, то тангенс угла наклона прямой равен мольному отношению (X_s^m) солюбилизированных молекул пропана мицелли-

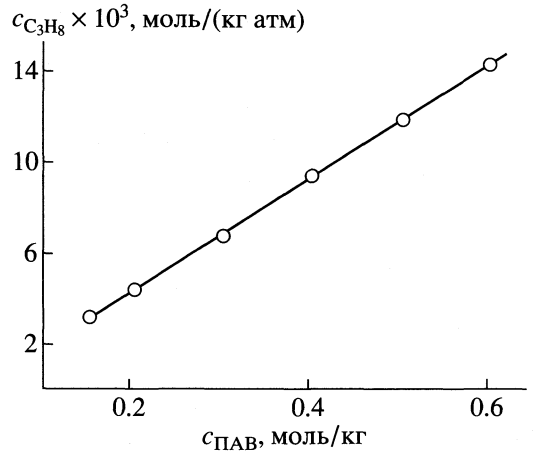


Рис. 1. Зависимость количества пропана, абсорбированного мицеллярными растворами, от концентрации децилсульфата натрия при 25°C.

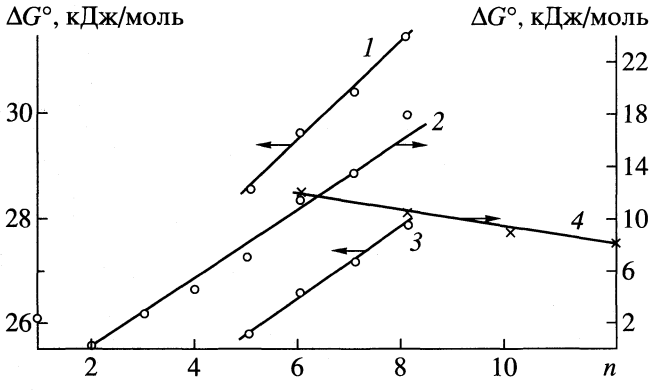


Рис. 2. Зависимости стандартных энергий Гиббса различных процессов, сопровождающих растворение, от количества метиленовых групп (n) углеводородов и ПАВ; *1* – растворение углеводородов, *2* – гидратация углеводородов, *3* – испарение углеводородов, *4* – перенос пропана из газового состояния в мицеллярные растворы алкилсульфатов натрия.

зированными ионами ПАВ при температуре 25°C. Это дает возможность рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса переноса пропана из газовой фазы в мицеллы алкилсульфатов натрия

$$\Delta G_m^\circ = -RT\ln X_s^m.$$

ΔG_m° характеризует обратимый перенос одного моля пропана из газового состояния при 1.01×10^5 Па и 25°C в гипотетический стандартный раствор алкилсульфатов с солюбилизированным пропаном, подчиняющийся закону Генри. На рис. 2 ΔG_m° представлена как функция длины цепи алкилсульфатов. Полученное ΔG_m° для децилсульфата натрия хорошо ложится на прямую с данными [10, 11] для других алкилсульфатов натрия.

Изменение энергии Гиббса растворения ΔG_1° насыщенных нормальных углеводородов можно разделить на энергию Гиббса испарения ΔG_2° и гидратации ΔG_3°. Энергии Гиббса этих трех процессов равны:

$$\Delta G_1^\circ = -RT\ln X_s,$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT\ln p^\circ,$$

$$\Delta G_3^\circ = -RT\ln(X_s/p^\circ) = RT\ln K_h,$$

где X_s – мольная доля углеводорода, p° – давление пара чистого углеводорода в атм, K_h – константа Генри. Стандартное состояние для углеводорода в газовом состоянии 101×10^3 Па, для водного раствора углеводорода – одна мольная доля в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе.

Для углеводородов энергии Гиббса растворения и испарения подсчитаны по данным растворимости и давления пара [8], энергии Гиббса гидратации – как разности между ΔG_1° и ΔG_2°. На рис. 2 величины ΔG_1°, ΔG_2°, ΔG_3° представлены как функции длины цепи нормальных насыщенных углеводородов. Как видно из рис. 2, величина ΔG_3° для метана значительно выпадает из закономерности и поэтому не учитывалась при интерполяции. По тангенсам угла наклона прямых определены вклады $\Delta G_{CH_2}^\circ$ различных переходов из одного состояния в другое. Величина $\Delta G_{CH_2}^\circ$ растворения насыщенных углеводородов равна 3.7 кДж/моль, что близко к 3.4 кДж/моль [13] и совпадает с исправленной по приведенным в данной работе энтальпии $\Delta H_{CH_2}^\circ = 1.4$ кДж/моль и энтропии $\Delta S_{CH_2}^\circ = -8.0$ Дж/(моль K). Энергия $\Delta G_{CH_2}^\circ$ испарения углеводородов равна 3.0 кДж/моль, а $\Delta G_{CH_2}^\circ$ гидратации равна 0.7 кДж/моль (рис. 3), т.е. составляет ≈23% от $\Delta G_{CH_2}^\circ$ растворения углеводородов.

Алкилсульфаты натрия по достижении ККМ в результате гидрофобного взаимодействия образуют сферические мицеллы. Мицеллообразование можно рассматривать как перенос метиленовых групп ПАВ из воды в мицеллы. Гидрофобное взаимодействие противоположно гидрофобной гидратации. $\Delta G_{CH_2}^\circ$, $\Delta H_{CH_2}^\circ$, $\Delta S_{CH_2}^\circ$ мицеллообразования алкилсульфатов натрия равны соответственно –2.9 кДж/моль, –0.4 кДж/моль, 8.4 Дж/(моль K). Отрицательные величины $\Delta G_{CH_2}^\circ$ мицеллообразования и положительные величины $\Delta S_{CH_2}^\circ$ связывают, главным образом, с плавлением "микроайсбергов" молекул воды около молекул углево-

дородов. Однако, в соответствии с данными рис. 3, только ~0.7 кДж/моль следует относить к гидрофобному взаимодействию, т.е. к вкладу растворителя в ассоциацию молекул ПАВ.

Солюбилизацию можно рассматривать как перенос метиленовой группы из воды в мицеллы ПАВ. Она является процессом гидрофобного взаимодействия так же, как мицеллообразование. $\Delta G^\circ_{CH_2}$, $\Delta H^\circ_{CH_2}$, $\Delta S^\circ_{CH_2}$ переноса жидких *н*-углеводородов в мицеллы различных ПАВ равны соответственно –3.1 кДж/моль, –1.6 кДж/моль, 8.0 Дж/(моль K), что адекватно мицеллообразованию. Для солюбилизации жидких углеводородов в растворах неионных ПАВ, $\Delta G^\circ_{CH_2}$ можно принять равным – 3.0 кДж/моль [13], хотя для ионных ПАВ оно бывает меньше (2.8–2.9 кДж/моль). Для нашего анализа такая разница не существенна. Тогда $\Delta G^\circ_{CH_2}$ переноса жидких углеводородов из воды непосредственно в свое жидкое состояние или через мицеллы будет выглядеть как на рис. 3. Мицеллообразование и солюбилизация, т.е. переносы метиленовой группы из воды в мицеллы, соответствуют конденсации углеводородов, а перенос таковой из мицеллы в жидкий углеводород – дегидратации.

Теперь рассмотрим $\Delta G^\circ_{CH_2}$ переноса углеводородов из газового состояния в воду непосредственно или через мицеллу (рис. 3). Величина $\Delta G^\circ_{CH_2}$ переноса из газового состояния в мицеллу получена из тангенса наклона прямой *4* рис. 2. Прямая имеет противоположный наклон по сравнению с другими прямыми, поэтому искомая величина $\Delta G^\circ_{CH_2} = -0.7$ кДж/моль. Вернемся к рис. 3. Замыкая термодинамический цикл для процесса солюбилизации получаем, что $\Delta G^\circ_{CH_2} = -1.4$ кДж/моль. Перенос метиленовой группы из газа в мицеллу необходимо называть процессом конденсации, так как этот процесс не может быть назван гидратацией (гидратация характеризуется $\Delta G^\circ_{CH_2} = 0.7$ кДж/моль).

Из рис. 3 видно, что если реализуется солюбилизация жидкого углеводорода, то $\Delta G^\circ_{CH_2} =$ $= -3.0$ кДж/моль, если газообразного – $\Delta G^\circ_{CH_2} =$ $= -1.4$ кДж/моль. Такое наблюдается не только у углеводородов, но и у спиртов [14]. Предполагается, что солюбилизированные вещества располагаются или внутри или в поверхностном слое мицелл. Так как существуют два различных места в мицелле, где солюбилизируются метиленовые группы, то между разными частями мицеллы есть поверхность раздела. Данная поверхность характеризуется избыточной поверхностной энергией Гиббса, и поэтому такое состояние мицеллы должно быть неустойчиво.

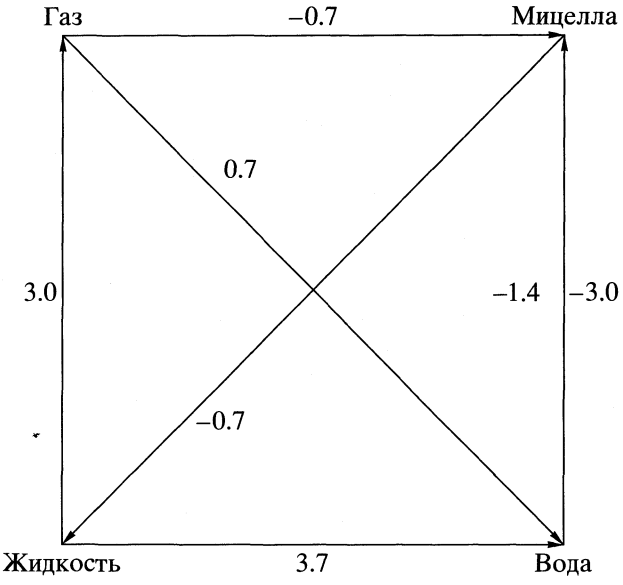


Рис. 3. Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса растворения углеводородов в воде и водных растворах мицеллярных ПАВ (кДж/моль).

Мы придерживаемся другой гипотезы [15, 16], которая подтверждается исследованиями [17]. Для моделирования кооперативного перехода при ККМ привлекается теория двух состояний. В ансамбле малых систем переход между двумя состояниями структурированной и деструктурированной воды происходит при конечном изменении возмущающей переменной (концентрации ПАВ), что позволяет проводить равновесные измерения химических или физических параметров воды в зоне перехода. Малой системой в нашей модели является совокупность *n* молекул воды, вытолкнутых из полости растворителя и окружающих молекулу ПАВ, в отличие от других моделей, где малой системой была мицелла. На самом деле ККМ – характеристика не перехода "все или ничего", а перехода между двумя состояниями в ансамбле малых систем воды. В области перехода для малых систем становятся значительными флуктуации V около $\bar{V}$, функция $P(V)$ имеет два отдельных распределения с одинаковыми площадями. Малая система при переходе между двумя состояниями имеет объем вблизи $\bar{V}_A$ или $\bar{V}_B$. Размер флуктуаций около этих величин зависит от размера малой системы. Поэтому область перехода может рассматриваться как композиция простых состояний A и B [18].

ПАВ можно представить малой системой по отношению к метиленовой группе. При ККМ имеем

$$\mu_{A(H_2O)} = \mu_{B(H_2O)}, \quad \mu_{A(CH_2)} = \mu_{B(CH_2)},$$

где $\mu_{A(H_2O)}$, $\mu_{B(H_2O)}$, $\mu_{A(CH_2)}$, $\mu_{B(CH_2)}$ – химические потенциалы малых систем воды и метиленовых групп в молекуле ПАВ в состояниях А и В. Мицелла находится в диссоциированном состоянии в виде димера ПАВ (состояние А) или в ассоциированном состоянии в виде сферической мицеллы (состояние В). Углеводородные газы увеличивают статистический вес состояния А и солюбилизируются димером. Поэтому $\Delta G^{\circ}_{CH_2} = -1.4$ кДж/моль. Регулируя статистический вес состояния А или В, можно регулировать солюбилизацию. Так, добавка 0.1 М NaCl подавляет диссоциацию мицеллы, увеличивая статистический вес состояния В. Поэтому при солюбилизации углеводородных газов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия с добавкой 0.1 М NaCl $\Delta G^{\circ}_{CH_2} = -3.5$ кДж/моль [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1983.
2. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
3. *Elworty P.H., Florence A.T., Macfarlane C.B.* Solubilisation by Surface-Active Agent and Its Chemistry and Biological Sciences. L.: Chapmen and Holl, 1968.
4. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. N.Y.: Wiley, 1973.
5. *Takahiro S., Kazuhia O., Kozo K.* // J. Chem. Eng. Japan. 1992. V. 25. P. 434.
6. *Takahiro S., Kazuhia O., Kozo K.* // Ibid. 1992. V. 25. P. 729.
7. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1138.
8. *Hine J., Mukerjee P.K.* // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 292.
9. *Wishnia A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2079.
10. *Bolden P., Hoskins J.C., King A.D.* // J. Coll. Int. Sci. 1983. V. 91. P. 454.
11. *Ownby D.W., King A.D.* // Ibid. 1984. V. 101. P. 271.
12. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 87.
13. *Mukhaer G.I., Davis S.S.* // J. Coll. Int. Sci. 1977. V. 59. P. 350.
14. *Миргород Ю.А.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. С. 328.
15. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 512.
16. *Миргород Ю.А.* // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. С. 395.
17. *Багдасарян В.В., Шагинян А.А.* // Коллоидн. журн. 1997. Т. 53. С. 154.
18. *Hill T.L.* Thermodinamics of Small Systems. V. 1. N.Y.: Benjamin, 1963.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 421–424

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ pH НА АЗОТФИКСИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ ПИРОКАТЕХИНОВЫХ СИСТЕМ

© 2001 г. Н. Т. Денисов, С. А. Миронова, А. Ф. Шестаков

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области

Поступила в редакцию 16.08.99 г.

Исследована азотфиксирующая активность систем V(II)–пирокатехин при различных значениях pH. Сделан вывод о заряде, сосредоточенном на пирокатехиновом лиганде активного по отношению к азоту комплекса.

При изучении систем, восстанавливающих молекулярный азот в протонных средах, установлено, что реакция протекает только в щелочных средах по достижении в каждой из систем определенного значения pH. Это связано с тем, что для образования продуктов необходим достаточно низкий редокс-потенциал восстановителя. Например, для реакции

$$N_2 + 4H_2O + 4e \longrightarrow N_2H_4 + 4OH^-$$

значение $E_0 = -0.36$ В [1]. Полярографическое изучение системы V(II)–пирокатехин (ПК) позволило установить, что зависимость редокс-потенциала от pH выражается уравнением: $E = 0.14–0.12$pH, т.е. термодинамические условия образования гидразина: pH > 9 [2]. Исследование закономерностей восстановления азота до гидразина гидроксидными системами позволило установить, что ключевым моментом образования по мере роста pH активного полиядерного центра с необходимым значением редокс-потенциала является последовательное равновесное депротонирование под действием основания молекул воды в координационной сфере полиядерного гидроксоаквакомплекса, приводящее к возрастанию электронной плотности на металлоцентре и увеличению его электронодонорной способности [3]. Действительно, исследование методом электродиализа показало, что гидроксокомплексы Mo(III), играющие роль активных центров в ряде азотфиксирующих систем [4–6], в кислой среде имеют катионную форму, а в щелочной – анионную. Как известно [7], равновесия с присоединением или отщеплением протонов играют важную роль для осуществления каталитической активности ферментов, и кинетические pH-эффекты широко используются для выявления каталитически важных ионогенных групп фермента.

Восстановление молекулярного азота ванадий(II)-пирокатехиновой системой также протекает в протонных растворителях в присутствии основания, а зависимость азотфиксирующей активности от pH имеет колоколообразную форму [8, 9], как и в гидроксидных системах [10, 11]. Это позволяет предполагать, что такая pH-зависимость активности также связана с образованием отрицательно заряженного активного центра. Такой же вывод можно сделать и на основании общих соображений об анионной форме ПК-лиганда в щелочных средах [12]. Однако количественная сторона этого вопроса ранее не рассматривалась. Она же имеет несомненный интерес, так как V(II)-пирокатехиновая система до сих пор остается уникальной полностью гомогенной протонной системой, восстанавливающей азот. Существующие данные [13, 14] свидетельствуют в пользу четырехъядерной структуры активной к азоту частицы, но конкретное ее строение далеко неясно. В настоящей работе на основании анализа pH-зависимости азотфиксирующей активности V(II)-пирокатехиновых систем сделан вывод о заряде, сосредоточенном на ПК-лиганде активного к азоту комплекса, что дает некоторую информацию о его структурных особенностях.

С учетом наличия, по крайней мере, двух типов лигандов в ванадий(II)-пирокатехиновой системе можно предположить два пути образования отрицательного заряда активного центра. Первый – депротонирование под действием основания молекул растворителя в координационной сфере ванадия(II) (он является единственно возможным в гидроксидных системах)

$$V(ROH) + OR^- \longrightarrow V(OR^-) + ROH.$$

Другой путь образования анионного заряда металлоцентра заключается в образовании комплексов V(II) с депротонированными формами ПК или же в депротонировании исходных комплексов с пирокатехином LH_2. При значительном избытке ПК в растворе, являющегося бидентатным лигандом с большой константой комплексообразования, координационная сфера металла будет преимущественно занята OH^--группами ПК-лигандов, что сделает вклад первого пути менее

значительным. Согласно данным [15, 16], при комплексообразовании ПК с металлами следует учитывать множественность форм комплексов с протонированными и депротонированными формами лигандов. Наличие двух ионогенных групп у LH_2 определяет следующую схему для одного из центров координации M полиядерного комплекса V:

$$\begin{array}{ccc} LH_2 + M & \overset{Q_1}{\rightleftharpoons} & MLH_2 \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ LH^- + M & \overset{Q_2}{\rightleftharpoons} & MLH^- \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ L^{2-} + M & \overset{Q_3}{\rightleftharpoons} & ML^{2-}, \end{array}$$

где Q_i – константы комплексообразования. Для полиядерного комплекса эти константы, вообще говоря, различны для различных центров координации, но для простоты мы будем считать их одинаковыми. При реализации равновесных условий концентрации различных форм комплексов, естественно, будут независимы от пути их образования.

Из приведенной схемы следует качественный вывод, что именно концентрация комплексов с LH^--лигандом как функция pH будет проходить через максимум, подобный наблюдаемому для азотфиксирующей активности V(II)-пирокатехиновых систем [8, 9]. В области низких значений pH преобладает нейтральная форма ПК-лиганда. Поэтому у комплексов V(II) отсутствует отрицательный заряд, необходимый для повышения электронодонорной способности V-центров. В области высоких значений pH уже преобладает форма L^{2-}. В результате полиядерный комплекс V приобретает столь большой отрицательный заряд, что становится нестабильным в отношении диссоциации на моноядерные комплексы, и многоэлектронный процесс восстановления азота также становится невозможным.

В общем случае из известных констант диссоциации ПК

$$K_1 = \frac{[H^+][LH^-]}{[LH_2]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][L^{2-}]}{[LH^-]}$$

легко найти относительную долю формы LH^- в растворе

$$\frac{[LH^-]}{S} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}, \qquad (1)$$

где $S = [LH_2] + [LH^-] + [L^{2-}]$. Из величин $pK_1 = 9.45$ и $pK_2 = 12.8$ [17] для пирокатехина можно определить соответствующие значения для 4-метилпирокатехина: $pK_1 = 9.52$ и $pK_2 = 12.97$ (на основе констант Гаммета в растворе, равных для *мета*- и *пара*-метильных заместителей 0.07 и 0.17 соответственно). Сопоставление вычисленных относительных концентраций $[LH^-]$ для 4-метилпирокатехина с экспериментальными данными [9][1] показывает хорошее соответствие положений максимума (см. рис. 1б), хотя ширина колоколообразной зависимости является завышенной.

Ввиду избытка содержания пирокатехина по отношению к ванадию в системе можно пренебречь изменением концентраций LH_2, LH^- и L^{2-} при образовании комплексов. Тогда доли различных форм комплексов находятся легко. Например, отношение координационных мест, занятых LH^-, к общему числу координационных мест равно

$$\frac{[MLH^-]}{[M]} = \frac{Q_2[LH^-]}{1 + Q_1[LH_2] + Q_2[LH^-] + Q_3[L^{2-}]}. \qquad (2)$$

Соответствие областей максимальной азотфиксирующей активности системы и максимальной концентрации $[LH^-]$ свидетельствует об определяющей роли комплексов с координированными группами LH^-. Согласно выражению (2), это возможно при условии $Q_1 \cong Q_3$, что допускает следующую запись в общем виде:

$$\frac{[MLH^-]}{[MLH^-]_{max}} = \frac{(1 + C)[LH^-]/[LH^-]_{max}}{1 + C[LH^-]/[LH^-]_{max}}, \qquad (3)$$

где индекс max указывает на максимальную концентрацию соответствующих величин и

$$C = (Q_2 - Q_1)[LH^-]_{max}/(1 + Q_1S).$$

Из (3) легко видеть, что при любом положительном значении C, максимум соотношения $[MLH^-]/[MLH^-]_{max}$ является более широким по сравнению с максимумом для $[LH^-]/[LH^-]_{max}$ и экспериментальным (см. рис. 1б). Это прямо указывает, что скорость процесса восстановления азота (v/v_{max}) является функцией концентрации $[MLH^-]$ в степени $n > 1$, т.е. все ПК-лиганды в активном комплексе должны существовать[2] в форме $[LH^-]$. Например, среднеквадратичная ошибка при описании экспериментальных данных с помощью зависимости $[LH^-]^2$ от pH снижается в 2 раза (от 0.233 до 0.11, см. рис. 1б). Лучшего согласия уда-

[1] В качестве экспериментальных данных мы используем наиболее широко представленные данные о выходе продуктов восстановления за определенное время. Однако колоколообразные зависимости для начальных скоростей и выходов соответствуют друг другу при совпадении положений максимумов [13].

[2] Строго говоря, произведение концентраций $[LH_2]$ и $[L^{2-}]$, а значит, и концентрация комплексов с равным количеством LH_2- и L^{2-}-лигандов проходит через максимум примерно в той же области, что и максимум $[LH^-]$, хотя этот случай является менее вероятным. Поэтому в более общем виде данный вывод можно сформулировать как равенство –1 среднего заряда ПК-лиганда.

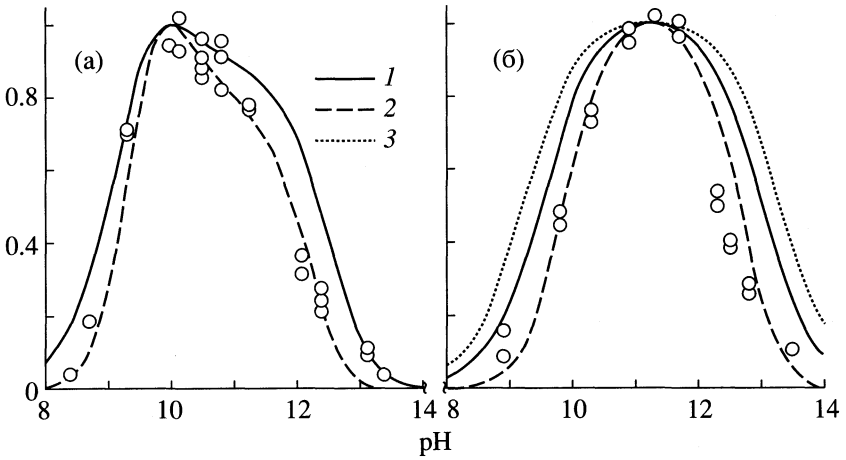


Рис. 1. Относительная азотфиксирующая активность систем V(II)–пирокатехин–фенол [8] (а) и V(II)–4-метилпирокатехин [9] (б) при pH 8–14 и соответствующие теоретические кривые для относительной концентрации $[LH^-]/[LH^-]_{max}$ и функции $f(1)$ и их квадратов (2), а также относительной доли координационных мест, занятых LH^-, $[MLH^-]/[MLH^-]_{max}$, в системе для параметра $C = 1$ (3).

ется достичь при использовании однопараметрической зависимости

$$\frac{v}{v_{max}} = \left[\frac{(1 + C_n)[LH^-]/[LH^-]_{max}}{1 + C_n[LH^-]/[LH^-]_{max}}\right]^n. \qquad (4)$$

Но улучшение является уже непринципиальным: среднеквадратичная ошибка снижается только до 0.082 и практически не зависит от n. При этом выполняется соотношение $n/(1 + C_n) \sim 2.7–2.9$. Эти результаты иллюстрируются сопоставлением различных теоретических кривых между собой (рис. 2). К сожалению, при использовании (4) значение n мало влияет на точность описания имеющихся экспериментальных данных. Некоторое представление о величине n можно получить из весьма узкого максимума в зависимости активности системы от [LiOR] в спиртовых средах [18], когда концентрации основания, отвечающие половине максимальной активности всего лишь в 0.88 и 1.16 раз меньше и больше соответственно его концентрации в точке максимума. Согласно (1), полуширина максимума зависимости $[LH^-]$ от pH определяется соотношением констант K_1 и K_2 и при $K_1 \approx K_2 = K$ она стремится к конечному значению, соответствующему $[H^+]/(K \times 4.8)$ и $4.8[H^+]/K$. Отсюда следует оценка величины $n \gtrsim 5$, что не противоречит известным структурным данным для смешанно-валентного V-пирокатехинового комплекса [19].

В случае системы $V–LH_2–PhOH$ максимум азотфиксирующей зависимости (рис. 1а) располагается вблизи pH ~ 10.5 [8], что заметно отличается от значения $(pK_1 + pK_2)/2$, при котором величина $[LH^-]$ максимальна. Следует учесть, что в этом случае реакционная среда содержит значительное количество фенола ($pK = 9.99$), который в виде фенолят-иона конкурирует с LH_2, LH^- и L^{2-} за место в координационной сфере V(II). Хотя ион PhO^- может выступать в качестве лиганда, формирующего отрицательный заряд комплекса, однако, он не может стабилизировать активные полиядерные комплексы V(II), так как отсутствует необходимая мостиковая функция. Снижение доли активных пирокатехинсодержащих комплек-

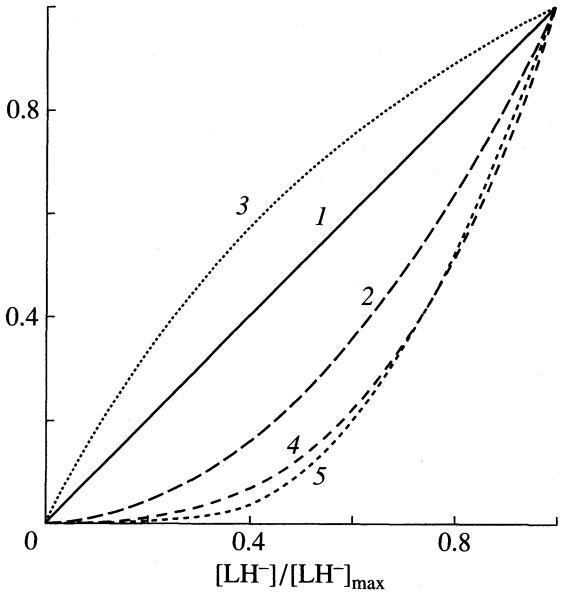


Рис. 2. Описание зависимости азотфиксирующей активности от концентрации $[LH^-]$ в различных приближениях: *1* – $[LH^-]$, *2* – $[LH^-]^2$, *3*, *4* и *5* – из соотношения (4) при $n = 1$, 4 и 10, $C = 1$, 0.409 и 2.78 соответственно.

сов в системе можно приближенно описать pH-зависящей функцией

$$f = \frac{[LH^-]/[LH^-]_{max}}{1 + a[LH^-]_{max}/[PhO^-]_{max}[PhO^-]/[LH^-]}, \quad (5)$$

где $[PhO^-] = [PhOH]_0/(1 + [H^+]/K)$, $[PhOH]_0$ – концентрация всех форм фенола в системе, а константа a примерно равна отношению констант равновесия при образовании V-комплексов с PhO^-- и LH^--лигандами. Смысл введения этой функции состоит в том, что не прибегая к анализу усложненной многопараметрической схемы равновесий с несколькими лигандами, можно с ее помощью эффективно описать конкуренцию PhO^- и LH^- за координационное место. Из нее следует зависимость относительной активности от концентрации LH_2 в области $pH > pK$ и отсутствие этой зависимости при $pH < pK$, что соответствует экспериментальным данным. Изображенная на рис. 1а зависимость величины f от pH соответствует значению параметра $a = 5.8$. Так же как и в системе без фенола наблюдается относительно хорошее соответствие с азотфиксирующей активностью в области асимметричного максимума при более широком его основании по сравнению с экспериментальными данными. Аналогичный переход к квадрату величины f также существенно улучшает согласие с экспериментом.

Таким образом, приведенный анализ подтверждает сделанное предположение о том, что источником отрицательного заряда активного центра, сильно влияющего на восстановительную способность системы, являются депротонированные формы пирокатехина в координационной сфере ванадия(II) в активном центре, причем каждая молекула пирокатехина несет в среднем один отрицательный заряд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov A.E.* // A Treatise on Dinitrogen Fixation / Ed. by R.W.F. Hardy, F. Bottomley, R.C. Burns. N. Y.: J. Wiley & Sons, 1979. P. 39.
2. *Стрелец В.В., Ефимов О.Н., Никонова Л.Н., Золотовицкий Я.М.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 1. № 4. С. 1019.
3. *Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. С. 1600.
4. *Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шувалова Н.И.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1251.
5. *Бурбо Е.М., Денисов Н.Т., Кобелева С.И.* // Там же. 1981. Т. 22. № 6. С. 1401.
6. *Денисов Н.Т., Шувалова Н.И., Шилов А.Е.* // Там же. 1992. Т. 33. № 5–6. С. 1093.
7. *Березин И.В., Мартинек К.* Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1977. С. 258.
8. *Никонова Л.А., Першикова Н.И., Бодейко М.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 1. С. 140.
9. *Исаева С.А., Никонова Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 9. С. 1968.
10. *Денисов Н.Т., Бурбо Е.М., Кобелева С.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 874.
11. *Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шилов А.Е., Шувалова Н.И.* // Там же. 1980. Т. 21. № 5. С. 1257.
12. *Shilov A.E.* Metal complexes in Biomimetic Chemical Reactions. N. Y.: CRC Press, 1997.
13. *Лунева Н.П., Никонова Л.А., Шилов А.Е.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 6. С. 1458.
14. *Шестаков А.Ф., Шилов А.Е.* // Там же. В печати.
15. *Kustin K., Liu S.-T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 8. P. 2487.
16. *Kustin K., Liu S.-T.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 12. P. 2362.
17. *Timberlake C.F.* // J. Chem. Soc. 1957. № 12. P. 4987.
18. *Luneva N.P., Moravskii A.P., Shilov A.E.* // Nuov. J. Chem. 1982. V. 6. № 5. P. 245.
19. *Luneva N.P., Mironova S.A., Shilov A.E. et al.* // Angew. Chem. 1993. B. 32. № 8. S. 1178.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 425–429

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Cu/ZSM-5 МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ

© 2001 г. А. С. Сасс, М. А. Саденова, Н. А. Антонова, Н. М. Попова, К. Досумов

Министерство образования и науки Республики Казахстан,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

Поступила в редакцию 03.12.99 г.

Методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом исследовано восстановление медьсодержащего катализатора на синтетическом цеолите ZSM-5 с целью установления прочности связи поверхностного и структурного кислорода и выявления влияния добавок и характера взаимодействия Me–носитель. Изучено влияние на характер спектров ТПВ концентрации меди, прогрева катализатора на воздухе, а также введения катионов элементов I (K, Na, Li), II (Ba, Sr, Ca, Mg) и III (Ce) групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Установлено, что при повышении температуры прогрева 3% Cu/ZSM-5 (>600°C) и концентрации меди (>3%) возможна миграция меди на внешнюю поверхность носителя и ее частичная сорбция. Показано, что элементы I и II групп замещают ионы меди во внутренних полостях цеолита и вся медь в катализаторе концентрируется в виде CuO, а элемент III группы Ce распределяется в полостях цеолита таким образом, что не мешает локализации ионов Cu^{2+} в координации плоского квадрата.

Известно, что координационное состояние и распределение катионов меди в цеолитах зависят от термической обработки цеолита, последовательности введения стабилизирующих и промотирующих компонентов и других параметров [1–6]. При катионном обмене ионы двухвалентной меди входят в решетку цеолита Y в виде сохраняющих подвижность нелокализованных аквакомплексов, движение которых тормозится после прогрева при высокой температуре (>400°C), что вызывает перемещение катионов и фиксацию их в кристаллографических центрах носителя с той или иной симметрией кристаллического поля [1, 7]. По данным ЭПР, высокотемпературный прогрев влияет на тонкую структуру сигнала от ионов меди в CuHZSM-5, что указывает на изменение локального окружения изолированных ионов Cu^{2+}, имеющих первоначально координации плоского квадрата и квадратной пирамиды [4].

Установлено, что восстановление водородом при 500°C образцов Cu/ZSM-5 с содержанием 0.5–2.8 мас. % Cu, прокаленных при той же температуре, протекает с образованием кристаллов металлической меди размером 300–600 Å на внешней поверхности цеолита, а более мягкая обработка с помощью C_3H_6 при 300°C также ведет к восстановлению Cu^{2+}, но в этом случае часть меди (~20%) образует высокодисперсные кристаллиты Cu^0 внутри каналов цеолита или остается там в виде ионов Cu^+ [2].

В данной работе представлены результаты термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом медьсодержащего катализатора на синтетическом цеолите ZSM-5. С целью установления прочности связи поверхностного и структурного кислорода, выявления влияния добавок, а также характера взаимодействия Me–носитель изучено влияние концентрации меди, прогрева катализатора на воздухе, а также введения катионов элементов I (K, Na, Li), II (Ba, Sr, Ca, Mg) и III (Ce) групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева на характер спектров ТПВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализаторов получали пропиткой дисперсного цеолита ZSM-5 (типа клиноптилолита с модулем SiO_2/Al_2O_3 = 40, $s_{уд}$ = 315 м^2/г, V = = 0.235 см^3/г) водным раствором $Cu(NO_3)_2$ по влагоемкости с последующей сушкой и прогревом на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов вводили из нитратов соответствующих металлов в количестве, рассчитанном таким образом, чтобы атомарное соотношение металл/медь равнялось единице.

Для проведения ТПВ образцы катализаторов массой 0.25 г помещали в кварцевый проточный реактор, находящийся в печи с электроподогревом. Температуру катализатора повышали со скоростью 8 К/мин. Восстановление проводили в потоке смеси H_2 + Ar (5% H_2) при скорости подачи газа 40 мл/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с кобальтовым анодом. Расшифровку

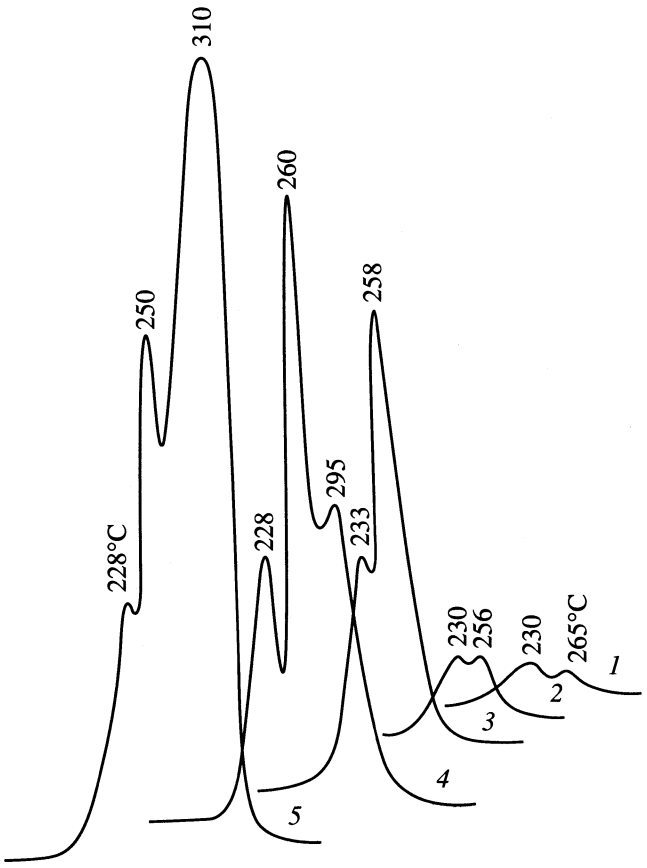


Рис. 1. Спектры ТПВ катализаторов Cu/ZSM-5 с различным содержанием меди: *1* – 0.5, *2* – 1.0, *3* – 3.0, *4* – 6.0, *5* – 10.0%.

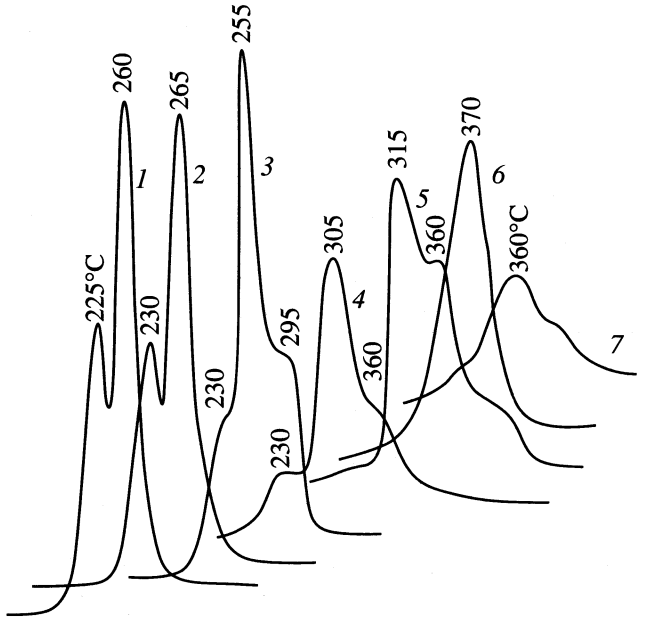


Рис. 2. Спектры ТПВ катализатора 3 мас. % Cu/ZSM-5, прогретого на воздухе при 400 (*1*), 500 (*2*), 600 (*3*), 750 (*4*), 800 (*5*), 900 (*6*) и 1000°C (*7*) в течение 1 (*1–3*), 2 (*4*), 5 (*6*, *7*) и 10 ч (*5*).

дифрактограмм производили с помощью Американской картотеки [JCPDS].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые ТПВ для катализаторов Cu/ZSM-5 с различным содержанием меди, нанесенных на цеолит, предварительно прокаленный на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Видно, что в спектре 0.5% Cu/ZSM-5 (кривая *1*) наблюдаются два пика поглощения водорода при 230 и 265°C, которые, согласно [1, 2, 4, 8], могут соответствовать восстановлению ионов Cu^{2+} в изолированном состоянии в координациях квадратной пирамиды и плоского квадрата, локализованных в содалитовых ячейках цеолита. С увеличением концентрации меди от 0.5 до 3.0 мас. % наблюдается рост интенсивности I (228–233°C) и II (250–265°C) пиков, причем содержание ионов Cu^{2+} в координации квадратной пирамиды (II пик) значительно выше, чем плоскоквадратнокоординированных ионов Cu^{2+} (I пик). При 3% Cu в спектрах ТПВ заметно небольшое плечо при 295–310°C, а начиная с 6 мас. % Cu/ZSM-5 появляется новый пик с 295°C, соответствующий оксиду меди CuO [9]. При этом интенсивность пиков I и II выходит на максимум, что свидетельствует о насыщении вакансий для локализации ионов меди в структуре носителя.

На рентгенограммах 3% Cu/ZSM-5 наблюдалось зарождение рефлексов 2.32 и 2.52 Å, свидетельствующих о появлении в образцах следов тенорита (CuO), и усиление их интенсивности при дальнейшем повышении концентрации меди до 6 и 10%.

Изменение интенсивности рефлекса 2.52 Å от содержания меди приведено ниже:

Cu, мас. %	1	3	6	10
ΔI, отн. ед.	0	14	43	80

На примере катализатора 3 мас. % Cu/ZSM-5 изучено влияние температуры прогрева катализатора на воздухе на восстановление катионов меди (рис. 2). После прогрева при 400–500°C в течение 1 ч спектр ТПВ характеризуется двумя пиками при 225–230 и 260–265°C. С ростом температуры окислительной обработки катализатора до 600°C вид кривой поглощения H_2 меняется: интенсивность пика I падает, интенсивность пика II остается постоянной и появляется пик при 295°C, соответствующий восстановлению CuO.

Начиная с температуры прогрева, равной 750°C, в катализаторе значительно уменьшается содержание Cu^{2+} в пике I и возрастает количество CuO (290–305°C). При температурах прогрева 800–900°C пики I и II исчезают, положение пика соответствующего восстановлению CuO сдвигается до 315°C, а сигнал от нового высокотемпературного пика при 360–370°C (который начал форми-

роваться при 750°C) заметно усиливается. При 800–900°C, согласно [2, 9], вероятно, происходит разрушение катионных позиций, сопровождающееся внедрением части Cu^{2+} в структуру носителя, и образуются связи меди с кислородом каркаса. Это подтверждается спектрами ЭПР катализатора 3% Cu/ZSM-5, прогретого при 750°C в течение 2 ч, в которых появляется сигнал сверхтонкой структуры Cu^{2+} с $g_I = 2.07$; $A_I = 29$ Э, $g_{II} = 2.306$; $A_{II} = 189$ Э. Интенсивность указанного сигнала увеличивается при повышении температуры прогрева до 800–1000°C [9].

Анализ дифрактограмм исследованных образцов показал, что при 750°C происходит значительное снижение интенсивности рефлексов, характерных для исходного катализатора 3% Cu/ZSM-5, свидетельствующее о структурном преобразовании значительной части цеолита в новое соединение, которое при 1000°C образует рефлексы кварца в структуре α-кристобалита [5-0661 JCPDS]. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что несмотря на искажение решетки цеолита (а при последующем прогреве и полного ее разрушения) под действием меди в структуре носителя сохраняются центры для стабилизации катионов меди.

Известно, что исходный ZSM-5 устойчив к воздействию высоких температур, поэтому наблюдаемое разрушение цеолита вызвано внедрением в нее ионов меди [9, 10]. Введение 2% Na и прогрев 2% Na/ZSM-5 при 750°C в течение 2 ч вызывают незначительное уменьшение интенсивности рефлексов ZSM-5, тогда как добавка 3% Cu в Na/ZSM-5 уже после прогрева при 500°C в течение 1 ч ведет к заметному разрушению цеолитной матрицы: в образце увеличивается доля аморфной составляющей, а также появляются интенсивные рефлексы тенорита. Прогрев 3% Ce/ZSM-5 на воздухе при 500, 800, 900 и 1000°C не приводит к разрушению решетки цеолита, так как интенсивность рефлекса 3.73 Å от ZSM-5, по которому судили о сохранности цеолита, оставалась постоянной.

Согласно литературным данным, введение однозарядных катионов приводит к вытеснению двухзарядных в местах с пониженной симметрией кристаллического поля, поэтому введение второго катиона в цеолиты влияет на способность первого к восстановлению [1]. В нашей работе при введении добавок щелочных элементов Li, Na и K в состав 3% Cu/ZSM-5 (рис. 3) в спектрах ТПВ наблюдаются пики поглощения водорода при 285–300 и 303–340°C. Исчезновение пиков при 230 и 255°C, соответствующих восстановлению Cu^{2+} в различных координациях, по-видимому, обусловливается тем, что катионы элементов I группы заполняют все центры стабилизации катионов Cu^{2+}, и нанесенная медь находится в виде фазы CuO, которая восстанавливается при 285–300°C либо

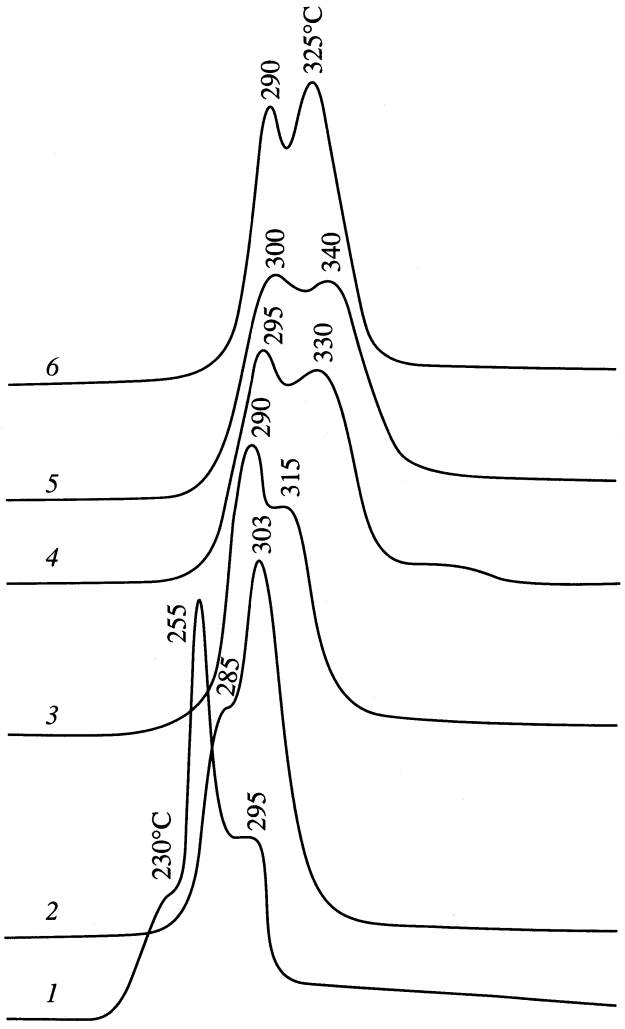


Рис. 3. Спектры ТПВ катализатора 3 мас. % Cu/ZSM-5 (*1*) с добавками катионов металлов I группы: 0.3% Li (*2*), 0.5 (*3*), 1.0 (*4*) и 1.5% Na (*5*), 1.83% K (*6*).

при более высоких температурах (303–340°C) вследствие, возможно, образования новых соединений меди с катионами щелочных элементов (например, купритов). Температура удаления кислорода из вновь образованных соединений повышается с увеличением основности катиона при переходе от Li к Na и K. Соотношение интенсивности пиков ТПВ для восстановления CuO (290–300°C) и вновь образованных Cu–Na-комплексов (пик при 315–340°C) уменьшается с ростом концентрации введенного Na от 0.5 до 1.5%.

Катионы щелочно-земельных элементов (Ba, Sr, Mg, Ca) способствуют исчезновению в спектрах ТПВ катализатора Cu/ZSM-5 пиков I и II за счет вытеснения меди из мест локализации, ответственных за данные пики (рис. 4), и повышению температуры поглощения водорода в пике III в ряду:

Ba(265°C) = Sr(265°C) < Ca(275°C) < Mg(300°C).

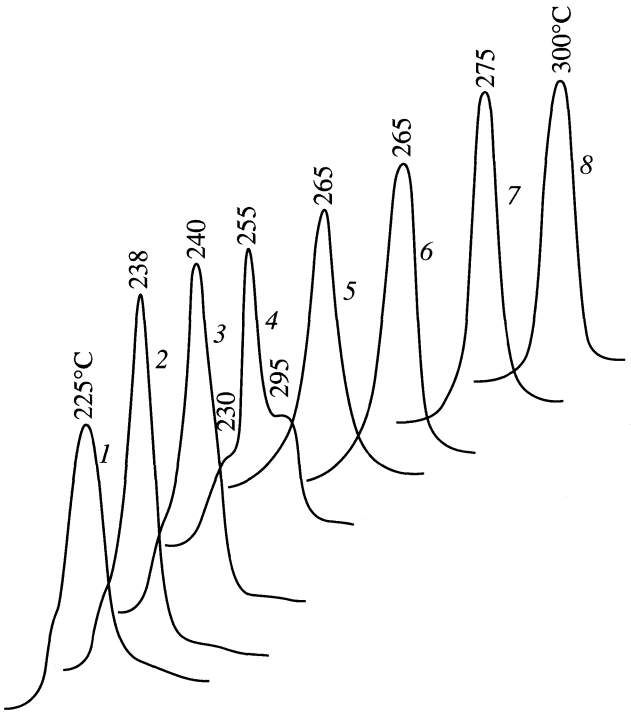


Рис. 4. Спектры ТПВ катализатора 3 мас. % Cu/ZSM-5 (*4*) с добавками катионов металлов II и III групп: 6.6% Ce (*1–3*), 6.4% Ba (*5*), 4.1% Sr (*6*), 1.875% Ca (*7*), 1.1% Mg (*8*).

Последнее, возможно, связано с увеличением количества кристаллитов CuO, образующихся на носителе в присутствии элементов II группы. Это подтверждается и данными РФА об увеличении количества CuO, так как интенсивность (отн. ед.) рефлекса 2.52 Å тенорита увеличивается в ряду:

$$Cu(1) < Cu/Ba(2.9) < Cu/Ca(3.6) < < Cu/Sr(3.9) < Cu/Mg(4.7).$$

Влияние элементов I–III групп (M) на интенсивность сигналов (отн. ед.) в спектрах ТПВ 3% Cu/ZSM-5

M	c_M, %	285–300°C	303–340°C
–	0	33	–
Li	0.3	42	70
Na	0.5	54	42
Na	1.0	57	56
Na	1.5	41	40
K	1.8	52	56
Ba	6.4	72	–
Sr	4.1	81	–
Ca	1.9	84	–
Mg	1.1	78	–

Примечание. В спектрах ТПВ 3% Cu/ZSM-5 присутствуют также пики при 225–240 и 255–265°C с I = 23 и 78 отн. ед. соответственно.

Следует отметить, что введение данных катионов элементов II группы приводит к росту доли рентгеноаморфной составляющей катализатора, минимальной в случае добавок Ba и максимальной в случае Ca.

Известно, что введение лантанидов в качестве промотора в Cu/HZSM-5 вызывает торможение необратимой высокотемпературной перестройки локальной структуры центров Cu^{2+}, способствуя увеличению стабильности системы [3]. По нашим данным, введение церия в состав 3% Cu/ZSM-5 приводит к исчезновению в спектрах ТПВ 3% Cu/ZSM-5 пиков при 255 и 295°C и повышению интенсивности пика поглощения водорода при 230°C, который незначительно изменяется в интервале 225–240°C в зависимости от последовательности нанесения Ce (6.6%) в состав катализатора: 23, 73, 97 и 91 отн. ед. для Cu, Ce/Cu, (Ce + Cu) или Cu/Ce соответственно. Вероятно, катионы церия частично замещают катионы меди в полостях цеолита таким образом, что сохраняются вакансии только для ионов Cu^{2+} в координации плоского квадрата, которые, по данным [2, 4, 8], являются наиболее реакционноспособными в окислительно-восстановительных реакциях на катализаторах Cu/ZSM-5, и именно введение таких РЗЭ, как La и Ce, способствует сохранению плоскоквадратной координации Cu^{2+} при высокотемпературных обработках.

Из данных таблицы видно, что в зависимости от природы второго вводимого катиона в состав Cu/ZSM-5 изменяются не только места локализации катионов меди, но и варьируется соотношение количества изолированных катионов Cu^{2+} в различной координации и оксида меди CuO.

Таким образом, в спектрах ТПВ катализатора Cu/ZSM-5, приготовленного пропиткой по влагоемкости из водного раствора $Cu(NO_3)_2$ с последующей сушкой и прогревом на воздухе при 500°C в течение 1 ч, имеется два рода ионов меди Cu^{2+}: в координации плоского квадрата и квадратной пирамиды. Соотношение указанных ионов для 0.5–1%-ных образцов близко к 1 и уменьшается с ростом концентрации Cu и температуры прогрева катализаторов. Начиная с 6% Cu и особенно при повышении температуры прогрева катализаторов с малым содержанием Cu (до 3%) до 600–750°C наряду с ионами Cu^{2+}, стабилизирующимися в полостях цеолита, появляется, по данным РФА, оксид меди CuO на его внешней поверхности, который восстанавливается при более высоких температурах (295–315°C).

В низкопроцентных образцах миграция части меди на поверхность носителя происходит под влиянием высоких температур. Кроме того, при высокотемпературном прогреве (≥750°C) обнаружено изменение структуры ZSM-5 вследствие внедрения катионов меди в матрицу цеолита, ко-

торое не наблюдается в случаях внедрения катионов натрия либо церия. Изучение методом ТПВ влияния введения катионов металлов I, II и III групп на состояние и соотношение ионов меди в различных местах локализации показало, что одновалентные элементы I группы замещают ионы меди во внутренних полостях цеолита и способствуют восстановлению сначала меди в виде CuO (285–300°C), а затем образующихся сложных комплексов (303–340°C). Двухвалентные элементы II группы также замещают вакансии для стабилизации ионов Cu^{2+} в полостях носителя, однако, в отличие от элементов I группы, в спектрах имеется одиночный пик восстановления CuO при 265–300°C. Элемент III группы Ce распределяется в полостях цеолита, но не мешает локализации ионов Cu^{2+} в координации плоского квадрата.

Следовательно, соотношение ионов Cu^{2+} в различной координации и оксида меди CuO в Cu/ZSM-5-катализаторе можно регулировать изменением условий термической обработки, концентрации меди в цеолите, а также путем введения катионов металлов I, II и III групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ионе К.Г.* Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. 272 с.
2. *Словецкая К.И., Алимов М.А., Алешин Э.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 134.
3. *Кучеров В.А., Слинкин А.А.* // Там же. 1998. Т. 39. № 2. С. 302.
4. *Кучеров В.А., Хаббард К.П., Кучерова Т.Н., Шелеф М.* // Там же. 1997. Т. 38. № 4. С. 607.
5. *Шпиро Е.С., Ткаченко О.П., Егер Н.И. и др.* // Там же. 1996. Т. 37. № 5. С. 758.
6. *Слинкин А.А., Кучеров А.В., Алешин Э.Г.* // Там же. 1997. Т. 38. № 5. С. 774.
7. *Михейкин И.Д., Швец В.А., Казанский В.Б.* // Там же. 1970. Т. 11. № 3. С. 747.
8. *Крылов О.В., Матышак В.А.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. 316 с.
9. *Sadenova M.A., Antonova N.A., Sass A.S. et al.* // J. Scientific Israel – Technological Advantages. Materials Engineering. 1999. V. 1. № 1. P. 16.
10. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 430–434

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.13

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОНАХ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

© 2001 г. В. С. Колосницын, Н. В. Слободчикова, Л. В. Шеина

Российская академия наук, Уральский научный центр, Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 30.11.99 г.

В диапазоне 303–323 K изучены вязкость и электропроводность растворов перхлората лития в сульфонах разнообразного строения – метилэтилсульфоне, метилпропилсульфоне, метилбутилсульфоне, сульфолане, 2,4-диметилсульфолане и 3-метоксисульфолане. Из экспериментальных данных рассчитаны значения предельных молярных электропроводностей, констант ассоциации, термодинамических функций энергий активации ионной миграции и трансмиссионных коэффициентов.

Сульфоны (за исключением сульфолана) представляют собой сравнительно малоизученный класс апротонных диполярных растворителей (АДР). Они обладают умеренной диэлектрической проницаемостью (ε = 30–50) [1], большими дипольными моментами (4.8 D), слабыми донорными (DN = 14.8) и высокими акцепторными (AN = 19.2) свойствами [2]. В жидкофазном состоянии сульфоны сильно ассоциированы [3].

Работ, посвященных изучению транспортных и термодинамических свойств сульфоновых электролитных систем, сравнительно немного. Авторы [4–8] ограничились исследованиями сульфолановых растворов. Анализ литературных данных показывает, что ионный перенос в сульфолановых растворах обладает рядом особенностей. Для более глубокого понимания механизмов ионного переноса в сульфонах нами проведены систематические исследования свойств растворов перхлората лития в сульфонах различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали как торговые препараты (сульфолан и 2,4-диметилсульфолан), так и соединения, синтезированные нами (несимметричные алифатические сульфоны и 3-метоксисульфолан). Алифатические сульфоны получали окислением соответствующих сульфидов пероксидом водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты [9], а 3-метоксисульфолан – взаимодействием 3-сульфолена с метанолом в среде диметилформамида или диметилсульфоксида в присутствии каталитических количеств щелочи [10]. Сульфоны и перхлорат лития подвергали тщательной очистке и осушке. По данным газожидкостной хроматографии чистота сульфонов составляла не менее 99.5–99.8%. Содержание воды в электролитных растворах, определенное амперометрическим титрованием реактивом Фишера, не превышало 0.003–0.007%.

Электропроводность (λ) измеряли с помощью моста переменного тока Е7-8 в капиллярных ячейках с платинированными электродами [11]. Вязкость (η) растворов определяли в вискозиметрах типа Убеллоде с висячим уровнем закрытого типа [11]. Кинематическую вязкость вычисляли по формуле, в которой принята во внимание поправка на кинетическую энергию

$$V = K(t - K_1/Kt), \quad (1)$$

$$K_1 = mV/8\pi L, \quad (2)$$

где m – коэффициент, равный 1.12; V – объем вытекающей жидкости; L – длина капилляра. Ошибки определения вязкости и электропроводности не превышали 0.2%, точность термостатирования составляла ±0.01 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства растворов перхлората лития в сульфонах изучены в диапазоне 303–323 K и концентраций 0.00071–1 моль/л (свойства сульфонов исследованы в работе [12]). На изотермах электропроводности перхлората лития (рис. 1а) наблюдаются максимумы, за исключением сульфолановых растворов, изотермы электропроводности которых в исследованной области концентраций соли выходят на насыщение. Изотермы вязкости (рис. 1б) выпуклы относительно оси концентраций.

Интерпретация концентрационных зависимостей электропроводности растворов ионофоров в АДР может быть основана на различных теоретических подходах, которые дают близкие значения предельной молярной электропроводности ($\lambda_{пр}$), но различные значения констант ассоциации (K_{acc}).

Поэтому с целью оценки применимости различных теорий экспериментальные данные были обработаны тремя методами: Крауса–Брея [13]

$$1/\lambda = 1/\lambda_{пр} + C\lambda/K_{дис}\lambda_{пр}^2, \quad (3)$$

Фуосса–Крауса [14, с. 127]

$$\frac{F(z)}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{пр}} + \frac{1}{K_{дис}\lambda_{пр}^2}\frac{C\lambda f^2}{F(z)} \quad (4)$$

и Фуосса–Онсагера [15, с. 226]

$$\lambda = \lambda_{пр} - Sc_i^{1/2} + (E_1\lambda^0 - hE_2)c_i\ln c_i + J_1c_i + J_2c_i^{3/2}, \quad (5)$$

где S, E_1, E_2, J_1, J_2 – коэффициенты, обусловленные как релаксационными, так и электрофоретическими эффектами.

Обработку экспериментальных данных по уравнению Фуосса–Онсагера осуществляли с помощью специально разработанного нами метода расчета, позволяющего свести задачу минимизации функции трех переменных (радиуса иона, предельной молярной электропроводности, константы диссоциации) к задаче поиска экстремума функции одной переменной – радиуса иона. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Как видно из полученных данных, действительно, значения предельных молярных электропроводностей, найденные различными методами, близки, а константы ассоциации, хотя и незначительно, но различаются. Наиболее близкие значения имеют константы, найденные методом Крауса–Брея и Фуосса–Онсагера.

Из полученных данных следует, что природа сульфонов оказывает влияние на ионную ассоциацию и ионный перенос. В ряду алифатических сульфонов константы ассоциации увеличиваются с уменьшением диэлектрической проницаемости сульфонов (значения ε представлены в работе [1]). Для циклических сульфонов корреляции между величинами диэлектрической проницаемости и констант ассоциации не наблюдается. Значения предельных молярных электропроводностей не коррелируют с вязкостью сульфонов.

Особое место занимают электролитные растворы на основе 3-метоксисульфолана. Константа ассоциации перхлората лития выше, чем следовало бы ожидать исходя из значений диэлектрической проницаемости. Вероятно, вследствие сильной склонности к димеризации 3-метоксисульфолан слабее сольватирует соли.

Более информативными при анализе закономерностей сольватации оказываются температурные зависимости констант ассоциации, поскольку они в меньшей степени подвержены влиянию выбранного расчетного уравнения. Формы температурных зависимостей констант ассоциации перхлората лития (рис. 2) определяются природой сульфонов. В метилэтил- и метилпропилсульфоне константы ассоциации практически не зависят от температуры. В остальных сульфонах форма температурных зависимостей более сложна. В случае метилбутилсульфона значения констант ассоциации уменьшаются с увеличением температуры. Для сульфолана и 3-метоксисульфолана на температурных зависимостях констант ассоциации наблюдаются минимумы при 313 K. На основании имеющихся данных трудно объяснить форму температурных зависимостей $K_{асс}$ литиевых солей. Можно лишь предположить, что она обусловлена изменением строения ионных ассоциатов с температурой.

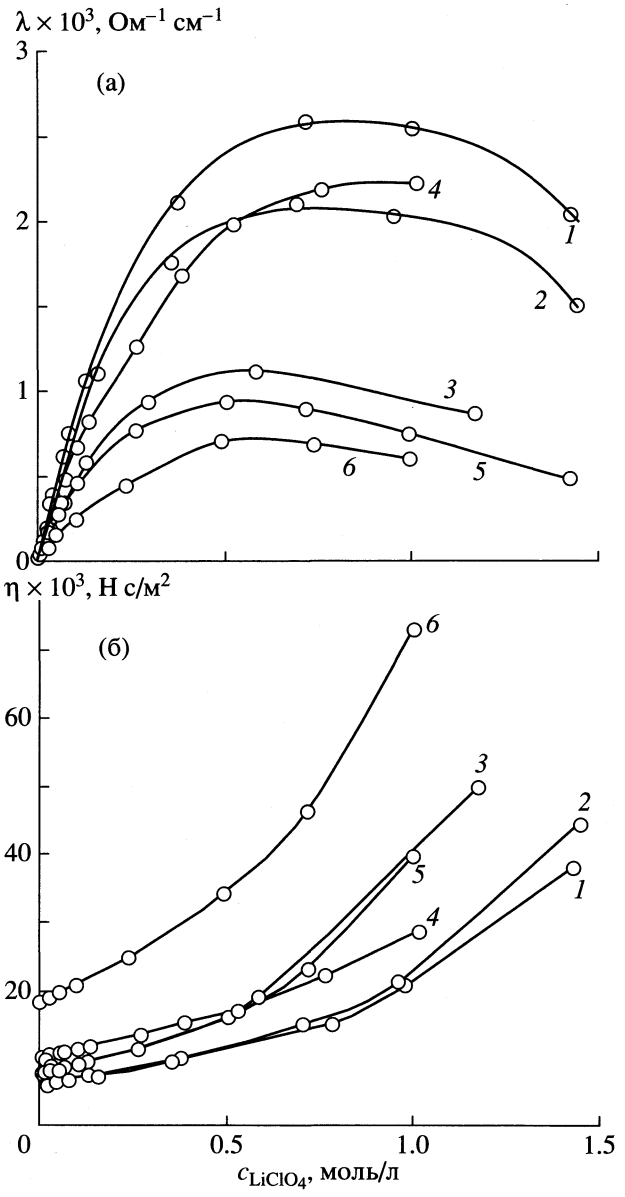


Рис. 1. Изотермы электропроводности (а) и вязкости (б) растворов перхлората лития в сульфонах 1–6 (см. табл. 1).

Таблица 1. Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности ($Ом^{-1}$ $м^2$ $кмоль^{-1}$) перхлората лития в различных сульфонах (303K)

№	Сульфон	I		II		III	
		$\lambda_{пр}$	$K_{асс}$	$\lambda_{пр}$	$K_{асс}$	$\lambda_{пр}$	$K_{асс}$
1	Метилэтилсульфон	1.19	5.8	–	–	1.27	1.8
2	Метилпропилсульфон	1.09	6.0	–	3	1.22	5.5
3	Метилбутилсульфон	0.82	48.6	0.86	3.6	0.90	50.0
4	Сульфолан	0.95	24.7	0.99	18.2	1.03	27.0
5	2,4-Диметилсульфолан	0.94	31.1	0.99	10.5	1.02	25.6
6	3-Метоксисульфолан	0.64	158.0	0.67	203.0	0.74	290.0

Обозначения методов расчета: I – Крауса–Брея, II – Фуосса–Крауса, III – Фуосса–Онсагера.

Анализируя значения параметра межионного расстояния (табл. 2), можно предположить, что перхлорат лития в метилэтилсульфоне, метилпропилсульфоне и 2,4-диметилсульфолане образует внешнесферные ионные пары, в метилбутилсульфоне и сульфолане – сольваторазделенные ионные пары, в 3-метоксисульфолане преимущественно образуются контактные ионные пары.

Температурные зависимости предельных молярных электропроводностей перхлората лития в различных сульфонах (рис. 3а) нелинейны, и с ростом температуры их значения возрастают. Нелинейность $\lambda_{пр}$ в большинстве случаев не связана с нелинейностью изотерм вязкости. Так, температурные зависимости произведений Вальдена ($\lambda_{пр}\eta$), за небольшим исключением, также нелинейны (рис. 3б). Сравнение полученных результатов со значениями $\lambda_{пр}\eta$ для перхлората лития в растворителях другой природы [2, с. 206–226] показывает, что в сульфолане и 3-метоксисульфолане они значительно выше, чем в большинстве изученных апротонных растворителях. Можно предположить, что уменьшение значений $\lambda_{пр}\eta$ с ростом температуры обусловлено разрушением структуры растворителя. Судя по величинам наклонов, можно заключить, что перхлорат лития в наибольшей степени разрушает структуру 3-метоксисульфолана. В 2,4-диметилсульфолане и алифатических сульфонах величины $\lambda_{пр}\eta$ соизмеримы с полученными для других растворителей. Приведенные данные позволяют предположить, что различия в механизмах переноса ионов в сульфонах связаны с особенностями структуры образуемых ими растворов. Чем плотнее их молекулярная упаковка, тем выше значения $\lambda_{пр}\eta$ и тем в большей степени введение солей разрушает структуру растворителей.

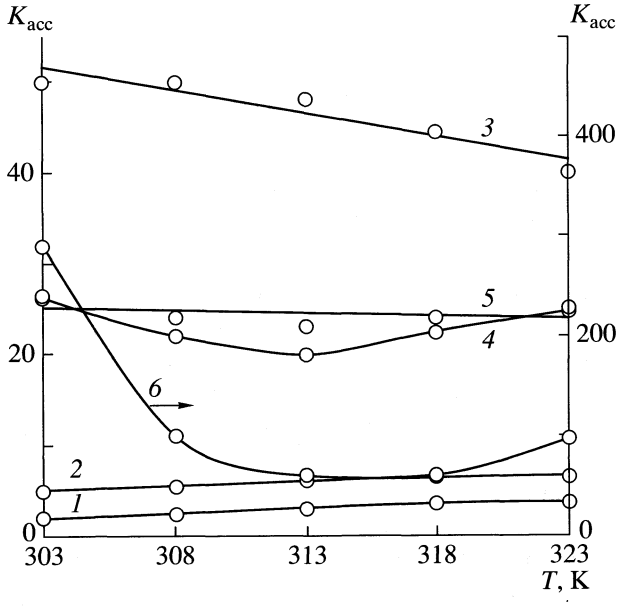


Рис. 2. Температурные зависимости суммарных констант ассоциации перхлората лития в сульфонах 1–6 (см. табл. 1).

Из температурных зависимостей предельной молярной электропроводности вычислены значения эмпирических термодинамических функций активации ионной миграции по уравнению Эйринга [2, с. 232]

$$\eta = 1/\chi_\eta(hN_A/V_M)\exp(\Delta H_\eta^{\neq}/R)\exp(-\Delta S_\eta^{\neq}/R), \quad (6)$$

$$\lambda_0^i = \chi_\lambda(zeF/6h)L_\lambda^2\exp(-\Delta H_{\lambda_0}^{\neq}/RT)\exp(\Delta S_{\lambda_0}^{\neq}/R), \quad (7)$$

где $\Delta H_\gamma^{\neq}$ – энтальпия активации каждого из процессов, рассчитываемая как $[\partial(\Delta G_\gamma^{\neq}/T)]/[\partial(1/T)]$ (γ – транспортное свойство); $\Delta S_\gamma^{\neq}$ – энтропия активации.

Анализ полученных результатов показал наличие линейной корреляции между энтропией и энтальпией активации ионной миграции, что указывает на существование компенсационного эф-

фекта и позволяет рассчитать истинные значения термодинамических функций и трансмиссионные коэффициенты (χ). Результаты расчетов (табл. 3) показывают, что энергии активации Гиббса предельной молярной электропроводности невелики и не зависят от природы растворителя. Энтальпии активации предельной молярной электропроводности также малы, но зависят от свойств растворителя. Положительные значения энтропии активации предельной электропроводности свидетельствуют об разупорядочивании структуры электролитных растворов при ионном переносе. Трансмиссионные коэффициенты в процессах ионной миграции больше единицы в низкомолекулярных алифатических сульфонах и сульфолане, в циклических сульфонах и метилбутилсульфоне они меньше единицы.

Известно [2], что о механизме ионного переноса в определенной степени можно судить по соотношению энтальпий активации электропроводности и вязкого течения. Из данных табл. 3, в которой представлены соотношения энтальпий активации предельной молярной электропроводности и вязкого течения (α), видно, что перенос ионов облегчен по сравнению с переносом молекул растворителя. Эти факты дают основание полагать, что независимо от природы сульфонов введение перхлората лития разрушает структуру растворителя в околоионном пространстве.

Отметим, что значения трансмиссионных коэффициентов коррелируют с величинами α для всех сульфонов, за исключением 3-метоксисульфолана. Это подтверждает, что механизм ионного переноса в 3-метоксисульфолане существенно отличается от ионного переноса в остальных сульфонах вследствие его сильной ассоциации.

Таблица 2. Параметры межинного расстояния (a, Å) и соотношение $\alpha = \Delta H^{\neq}$ (акт. эл.)/$\Delta H^{\neq}$ (акт. вяз. теч.) для растворов перхлората лития в сульфонах 1–6 (303 K)

Сульфон	a	α	Сульфон	a	α
1	2.50	0.96	4	1.63	0.92
2	3.29	0.91	5	3.16	0.87
3	1.98	0.87	6	0.92	0.60

Таблица 3. Термодинамические функции активации предельной молярной электропроводности перхлората лития в сульфонах 1–6

Сульфон	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)	χ
1	19.5	24.1	1.45
2	19.3	23.6	1.24
3	20.7	28.2	0.83
4	17.1	16.1	1.15
5	18.0	19.0	0.92
6	16.0	12.0	0.72

Примечание. Для всех сульфонов $\Delta G = 12.2$ кДж/моль; χ – трансмиссионный коэффициент.

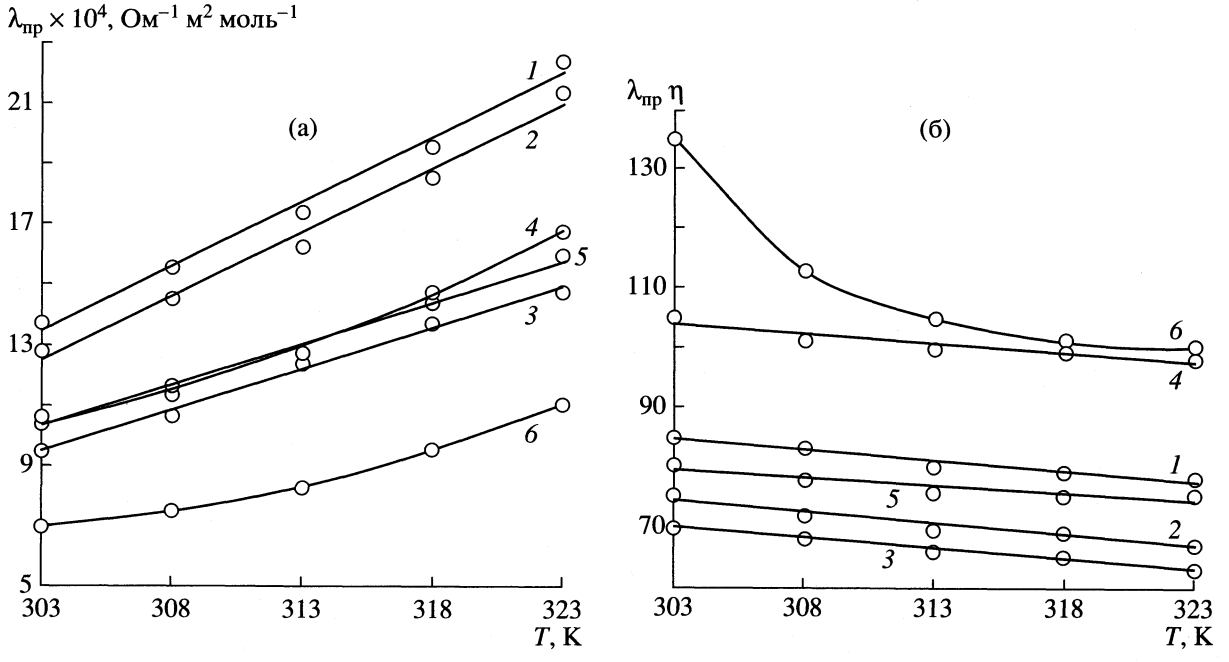


Рис. 3. Температурные зависимости предельных молярных электропроводностей (а) и произведения Вальдена (б) перхлората лития в сульфонах 1–6 (см. табл. 1).

На основании совокупности полученных данных можно сделать следующие выводы. Существенное влияние на транспортные характеристики сульфоновых электролитных систем оказывает структура растворителей. Высокие значения температур плавления и степени самоассоциации, значительная вязкость указывают на сильное структурирование сульфонов. Именно с разрушением структуры растворителей, по-видимому, связана нелинейность температурных зависимостей транспортных характеристик сульфоновых электролитных систем. Следует отметить, что сульфолан и 3-метоксисульфолан по своим свойствам отличаются от остальных сульфонов.

Данная работа выполнена в рамках ФЦП "Интеграция" (договор № К 0430).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колосницын В.С., Попов А.В., Мочалов С.Э., Ахмадеев Р.Г.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 7. С. 940.
2. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
3. *Курочкин А.В., Колосницын В.С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1111.
4. *Burvell R.L., Langford C.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3799.
5. *Monica M. Della, Lamanna U., Senatore L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 2124.
6. *Narula S.P., Dellesalle G., Wartel M. et al.* // Indian J. Chem. 1977. V. A17. № 4. P. 352.
7. *Glugla P.G., Byon J.H., Eckert Ch.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. № 4. P. 393.
8. *Pankaj M., Hussain M.M.* // Ibid. 1987. V. 32. P. 151.
9. *Караулова Е.Н.* Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. 121 с.
10. *Дронов В.И., Нигматуллина Р.Ф., Колосницын В.С. и др.* Способ получения 3-метоксисульфолана: А. с. 1397446 СССР // Б. И. 1988. № 19. С. 46.
11. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: денситометрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М.: Наука, 1997. 351 с.
12. *Колосницын В.С., Шеина Л.В., Каричковская Н.В., Мочалов С.Э.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1134.
13. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
14. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Изд. 3-е испр. М.: Химия, 1976. 488 с.
15. *Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др.* Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 435–438

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ОЦЕНКА ВКЛАДОВ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В КОНСТАНТЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ

© 2001 г. А. И. Мишустин

Московский государственный университет инженерной экологии

Поступила в редакцию 17.01.2000 г.

Методом многопараметрического регрессионного анализа базы данных по константам ионной ассоциации в растворах солей щелочных металлов и тетраалкиламмониевых солей установлено, что главным фактором, определяющим зависимость констант от природы растворителя, является обратное значение диэлектрической проницаемости растворителя. Показано, что вторым по значимости свойством для солей щелочных металлов является электронодонорная способность растворителя, характеризуемая донорным числом, а для тетраалкиламмониевых солей – сольватохромный параметр диполярности/поляризуемости растворителя π^*. Оценены величины вкладов энергий двух типов специфической сольватации ионов в энергию Гиббса образования ионных пар.

Константы ионной ассоциации (K_a) относятся к числу фундаментальных характеристик растворов электролитов, так как их знание необходимо для расчетов электропроводности, термодинамических и других физико-химических свойств растворов. Определение K_a представляет одну из труднейших проблем физической химии, что связано с невысокой точностью экспериментального определения и с недостаточным развитием теории. Пригодные для практических расчетов K_a уравнения Бьеррума [1] и Фуосса [2] способны правильно предсказать порядок величины K_a для растворителей с не очень малой диэлектрической проницаемостью ε. В основе этих теорий лежит борновская модель раствора электролита, в которой растворитель рассматривается как диэлектрический континуум, характеризуемый величиной ε. Таким образом, не учитывается специфическая сольватация ионов. Необходимость учета специфической сольватации ионов привела к появлению модернизированного уравнения Бьеррума, включающего некулоновский член в потенциал межионного взаимодействия [3, 4], однако, до настоящего времени нет методов априорного расчета этого члена.

При разработке новых теорий ионной ассоциации серьезным препятствием является низкая точность экспериментальных значений K_a. Так, при сравнении значений K_a солей щелочных металлов с разными катионами и одинаковым анионом в различных растворителях невозможно выявить общую тенденцию в зависимостях от размера катиона [5, 6]. В некоторых растворителях величина K_a почти не изменяется при переходе от литиевых солей к цезиевым (гексаметилфосфортриамид, сульфолан, этанол), в других – слабо растет (метанол) или слабо падает (нитрометан), но диапазон изменений существенно меньше ошибки экспериментального определения K_a, поскольку полученные разными авторами значения K_a зачастую расходятся на порядок [5, 6].

По этой причине с учетом существенной роли случайных ошибок в экспериментальных значениях K_a целесообразным подходом к развитию теоретических методов расчета K_a может служить математико-статистический анализ базы данных. Наиболее подходящим методом является многопараметрический регрессионный анализ [7], так как он позволяет анализировать не очень большие наборы данных и выявить параметры растворителей и ионов, оказывающие существенное влияние на величину K_a. Многопараметрический регрессионный анализ позволяет решить две задачи: выявить статистически значимые свойства растворителей и ионов, определяющие величину K_a, и получить регрессионные уравнения, позволяющие предсказывать неизвестные значения K_a.

База данных по K_a для растворов солей щелочных металлов и тетраалкиламмониевых (ТАА) солей была создана на основе результатов работ [5, 6, 8–23]. Общее число известных значений K_a превышало 900, но они неравномерно распределены по различным солям. Поскольку для получения статистически достоверных результатов число значений в анализируемом наборе должно на порядок превышать число параметров регрессионного уравнения, была выбрана следующая стратегия. На первом этапе анализировались наборы данных для отдельных солей, включающие не менее 10 растворителей, и рассчитывались константы A и B регрессионного уравнения:

$$\lg K_a = A + BX, \qquad (1)$$

Таблица 1. Коэффициенты однопараметрического регрессионного уравнения (2)

Соль	N	r	A	B
$LiClO_4$	36	0.972	−0.12 (0.19)	51.4 (2.1)
LiCl	30	0.842	0.66 (0.38)	51.1 (6.2)
LiBr	22	0.895	−0.05 (0.45)	56.7 (6.3)
LiI	14	0.835	0.26 (0.33)	36.9 (7.0)
$LiNO_3$	19	0.916	−0.30 (0.47)	61.4 (6.5)
LiPic	18	0.725	1.66 (0.77)	41.8 (9.9)
$NaClO_4$	27	0.975	−0.36 (0.15)	50.9 (2.3)
NaI	24	0.969	−0.28 (0.15)	50.4 (2.7)
NaBr	13	0.881	−0.12 (0.32)	46.7 (7.6)
$NaBPh_4$	16	0.982	0.16 (0.14)	29.6 (1.5)
$KClO_4$	16	0.946	−0.90 (0.22)	69.7 (6.4)
KI	25	0.969	−0.25 (0.15)	50.4 (2.7)
KBr	15	0.851	−0.36 (0.42)	55.8 (9.6)
KCl	10	0.752	−0.59 (0.80)	70.5 (21.9)
KPic	11	0.860	0.38 (0.44)	50.8 (10.0)
Bu_4NClO_4	30	0.962	0.12 (0.18)	41.8 (2.3)
Bu_4NCl	17	0.923	0.33 (0.26)	39.2 (4.2)
Bu_4NBr	31	0.984	−0.02 (0.12)	45.5 (1.5)
Bu_4NI	26	0.935	0.17 (0.18)	41.1 (3.2)
Bu_4NNO_3	11	0.993	−0.12 (0.17)	45.1 (1.8)
Bu_4NBPh_4	13	0.953	−0.09 (0.24)	33.2 (3.2)
Bu_4NPic	16	0.965	−0.03 (0.33)	42.1 (3.1)
Pr_4NBr	22	0.878	0.33 (0.26)	38.0 (4.6)
Pr_4NI	27	0.963	0.12 (0.17)	40.8 (2.3)
Pr_4NPic	10	0.984	−0.12 (0.23)	39.7 (2.5)
Et_4NClO_4	13	0.968	0.14 (0.21)	43.0 (3.4)
Et_4NCl	17	0.847	0.27 (0.39)	43.4 (7.0)
Et_4NBr	25	0.974	0.15 (0.12)	44.0 (2.2)
Et_4NI	30	0.982	0.26 (0.13)	39.7 (1.4)
Et_4NPic	14	0.986	0.15 (0.18)	35.9 (1.8)
Me_4NBr	16	0.949	0.19 (0.19)	52.7 (4.7)
Me_4NI	22	0.986	0.20 (0.14)	43.9 (1.6)

где X – один из параметров растворителя. При выборе наборов для анализа учитывалось также распределение значений, и наборы с сильным отклонением значений от нормального распределения не анализировались (например, растворы тиоцианата лития). В качестве X поочередно исследовались следующие параметры растворителей: $1/\varepsilon$, эмпирические характеристики электронодонорной и электроноакцепторной способности растворителей (донорное число (ДЧ) Гутмана [24] и параметр E_T Райхардта [25] соответственно), сольватохромные параметры π^*, β, α [26], первый из которых характеризует диполярность/поляризуемость молекул и коррелирует с электрическим дипольным моментом, параметр β близок по смыслу к ДЧ (обнаружена линейная корреляция между ними), а параметр α характеризует способность растворителя к образованию водородной связи. Исследовались также молярный объем, мольная теплота испарения, плотность энергии когезии [26] и g-фактор Кирквуда.

Расчеты показали, что только $1/\varepsilon$ дает сильную и высокодостоверную линейную корреляцию с $\lg K_a$ для всех исследованных наборов K_a. Эта корреляция была отмечена многими авторами, тем более что теория Фуосса предсказывает линейную зависимость между этими величинами, а теория Бьеррума – почти линейную. В табл. 1 приведены коэффициенты A и B регрессионного уравнения

$$\lg K_a = A + B/\varepsilon, \qquad (2)$$

их стандартные ошибки, величина набора N и коэффициент корреляции r. Коэффициенты A и B могут быть использованы для предсказания неизвестных значений K_a.

На второй стадии анализа проведен поиск следующего по статистической значимости параметра X, влияющего на величину K_a. Рассчитывались коэффициенты двухпараметрического регрессионного уравнения

$$\lg K_a = A + B_1/\varepsilon + B_2X, \qquad (3)$$

где в качестве X поочередно исследовались остальные свойства растворителей, перечисленные выше. Анализировались наборы данных, содержащие не менее 17 растворителей. Найдено, что для растворов солей щелочных металлов вторым по значимости параметром является ДЧ (а также близкий по смыслу параметр β). Вклад этого параметра в общее изменение $\lg K_a$ отрицателен и составляет ~10%. ДЧ характеризует способность растворителя сольватировать катионы щелочных металлов, так как ранее были найдены линейные корреляции между стандартной энергией Гиббса переноса катионов из эталонного растворителя в данный и донорным числом последнего [27–30]. Отрицательный знак вклада ДЧ означает, что чем сильнее сольватирован катион, тем слабее ионная ассоциация, т.е. более сильная сольватация катиона препятствует образованию ионных пар. В табл. 2 приведены коэффициенты двухпараметрического регрессионного уравнения

$$\lg K_a = A + B_1/\varepsilon + B_2\ \text{ДЧ}, \qquad (4)$$

их стандартные ошибки, размер набора N и множественный коэффициент корреляции r.

Статистическая значимость коэффициентов B_1 и B_2 высокая (p-уровень менее 0.05), а для коэффициента A несколько хуже. Тем не менее, приведен-

ные в табл. 2 коэффициенты могут быть использованы для предсказания неизвестных значений K_a.

Для хлорида и бромида лития вторым значимым параметром может быть E_T с такой же высокой статистической достоверностью, как и ДЧ. Вклад E_T в общее изменение $\lg K_a$ также отрицателен и составляет ~10%. Это обстоятельство можно объяснить либо влиянием сольватации галоген-анионов, либо более сложной, чем обычно предполагается, природой параметра E_T, т.е. тем, что он описывает способность растворителя сольватировать не только анионы, но и катионы [31]. Недостаточно большие размеры наборов значений K_a не позволяют получить достоверных результатов при расчете трехпараметрического уравнения с параметрами 1/ε, ДЧ и E_T, но качественно подтверждено, что для LiCl и LiBr все три параметра статистически значимы. Для большинства других солей значимость параметра E_T не обнаруживается, поэтому вопрос о влиянии сольватации анионов пока не решен.

Качественно отличные результаты получены для растворов ТАА-солей. При поиске второго после 1/ε значимого параметра им оказался сольватохромный параметр π*, также дающий отрицательный вклад. Этот параметр характеризует способность растворителя взаимодействовать с растворенным веществом (взаимодействия ион–диполь, диполь–диполь и диполь–индуцированный диполь). Отрицательный знак вклада π* можно объяснить влиянием сольватации ТАА-катиона, энергия которой характеризуется параметром π*. Ранее корреляция π* со стандартной энергией Гиббса переноса катионов ТАА-солей была обнаружена в работе [32]. Таким образом, сольватация ТАА-катионов имеет другую природу по сравнению с сольватацией катионов щелочных металлов. Это согласуется с тем, что ТАА-катионы координационно-насыщены, и их взаимодействие с молекулами не имеет донорно-акцепторного характера.

Необходимо отметить, что не удалось обнаружить статистической значимости параметра E_T для ТАА-солей.

В табл. 3 приведены коэффициенты двухпараметрического регрессионного уравнения

$$\lg K_a = A + B_1/\varepsilon + B_2\pi^*. \qquad (5)$$

Для большинства приведенных в табл. 3 солей все три коэффициента имеют высокую статистическую значимость (p-уровень ниже 0.05). Они могут быть использованы для предсказания неизвестных значений K_a.

Для сравнительно больших наборов значений K_a были проведены расчеты коэффициентов регрессионного трехпараметрического уравнения, где параметрами были 1/ε и π*, а также поочередно исследовались остальные параметры растворителей. Однако попытки обнаружить третий статистически значимый параметр не увенчались успехом.

Таблица 2. Коэффициенты двухпараметрического регрессионного уравнения (4)

Соль	N	r	A	B_1	$-B_2$
$LiClO_4$	27	0.977	0.76 (0.39)	51.8 (2.4)	0.0442 (0.0162)
LiCl	23	0.831	0.92 (0.65)	56.7 (8.5)	0.0172 (0.0235)
LiBr	17	0.920	0.78 (0.66)	60.9 (6.9)	0.0387 (0.0232)
$NaClO_4$	25	0.980	–0.01 (0.24)	51.2 (2.2)	0.0202 (0.0104)
NaI	20	0.988	–0.18 (0.12)	48.6 (1.8)	0.0073 (0.0038)
KI	20	0.963	–0.11 (0.28)	54.1 (3.7)	0.0147 (0.0074)

Таблица 3. Коэффициенты двухпараметрического регрессионного уравнения (5)

Соль	N	r	A	B_1	$-B_2$
Bu_4NClO_4	25	0.984	1.99 (0.36)	38.6 (1.7)	2.29 (0.43)
Bu_4NI	21	0.956	1.45 (0.42)	37.7 (3.3)	1.55 (0.45)
Bu_4NBr	28	0.987	0.41 (0.30)	45.3 (1.6)	0.53 (0.35)
Pr_4NI	25	0.971	1.31 (0.46)	38.7 (2.4)	1.43 (0.52)
Pr_4NBr	20	0.892	1.54 (0.68)	33.3 (5.8)	1.33 (0.68)
Et_4NI	29	0.989	1.28 (0.31)	37.7 (1.3)	1.21 (0.35)
Et_4NBr	20	0.982	0.85 (0.32)	43.5 (2.5)	0.83 (0.32)
Me_4NI	20	0.990	1.25 (0.43)	41.3 (1.7)	1.22 (0.49)

Полученные результаты позволяют оценить вклад энергии сольватации катиона в стандартную энергию Гиббса образования ионных пар, $\Delta G^\circ_{ип} = -RT\ln K_a$. Рассмотрим для примера $LiClO_4$. Общий диапазон изменения K_a соответствует изменению $\Delta G^\circ_{ип} \simeq 60$ кДж/моль; 10%-ный вклад параметра ДЧ означает, что влияние изменения энергии сольватации катиона на изменение K_a составляет ~6 кДж/моль. Из термодинамических данных известно [27], что стандартная энергия Гиббса сольватации катионов лития изменяется при переходе между данными растворителями в диапазоне ~40 кДж/моль. Таким образом, лишь часть изменения энергии Гиббса сольватации катионов влияет на изменение K_a. Это можно понять в рамках координационной модели ионной сольватации, так как при образовании ионной пары может происходить частичная десольватация катиона, т.е. выход одной из молекул из координационной сферы катиона. Отметим, что качественно сходная оценка влияния стандартной энергии Гиббса сольватации катиона лития на величину K_a была получена другим путем, при изучении

ионной ассоциации в бинарных растворителях в зависимости от состава растворителя [33, 34].

Таким образом, при разработке современной теории ионной ассоциации необходимо учитывать специфическую сольватацию ионов, в первую очередь, катионов, что позволит значительно увеличить точность расчетов K_a. Очевидно, влияние сольватации анионов слабее, по крайней мере, в большинстве исследованных растворов солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bjerrum N.K.* // Danske Vidensk. Selsk. 1926. B. 7. № 9. S. 1.
2. *Fuoss R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5059.
3. *Justice J.C., Justice M.C.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1977. V. 64. P. 265.
4. *Barthel J., Wachter R., Gores H.J.* // Ibid. 1977. V. 64. P. 285.
5. *Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 836.
6. *Мишустин А.И.* // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1391.
7. *Дрейпер Н., Смит Г.* // Прикладной регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1986. Кн. 1. 366 с.; 1987. Кн. 2. 351 с.
8. *Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1023.
9. *Мишустин А.И.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 1959.
10. *Janz G.J., Tomkins R.P.T.* Nonaqueous Electrolytes Handbook. N.Y.: Acad. Press, 1972. V. 1.
11. *Chantooni M.K., Kolthoff I.M., Roland G.* // Aust. J. Chem. 1983. V. 36. P. 1753.
12. *Mizerski W., Kalinowski M.K.* // Ibid. 1987. V. 40. P. 1201.
13. *Hirata F., Levy R.M.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 18. P. 4788.
14. *Beronius P., Pataki L.* // Acta Chim. Scand. 1979. V. A33. P. 675.
15. *Wellington S.L., Evans D.F.* // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. P. 815.
16. *Feng-chun H., Gilkerson W.R.* // Ibid. 1983. V. 12. № 3. P. 161.
17. *Barthel J., Wachter R., Schmeer G. et al.* // Ibid. 1986. V. 15. № 7. P. 531.
18. *Barthel J., Neueder R., Feuerlein F. et al.* // Ibid. 1983. V. 12. № 7. P. 449.
19. *Danil de Namor A., Contreras E., Sigstad E.* // J. Chem. Soc. Faraday Tr. 1. 1983. V. 79. P. 1001.
20. *Danil de Namor A., Traboulssi R. et al.* // Ibid. 1989. V. 85. № 9. P. 2705.
21. *Elshazly S., Grigo M., Einfeldt J.* // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1983. B. 264. № 6. S. 1041.
22. *Krumgalz B., Barthel J.* // Z. phys. Chem. NF. 1984. B. 142. S. 167.
23. *Гальперн Г.М., Крешков А.П., Яндуганова Н.П., Усачева Л.Г.* // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 2. С. 262.
24. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
25. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
26. *Taft R.W., Abboud J.M., Kamlet M.J., Abraham M.H.* // J. Solut. Chem. 1985. V. 14. № 3. P. 153.
27. *Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 1. С. 61.
28. *Parker A.J.* // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. № 9. P. 671.
29. *Mayer U.* // Monatsh. Chemie. 1977. B. 108. № 6. S. 1479.
30. *Gritzner G.* // Inorg. Chim. Acta. 1977. V. 24. № 1. P. 5.
31. *Reichardt C., Harbusch E., Muller R.* // Advances in Solution Chemistry. N.Y.: Plenum Press, 1981. C. 275.
32. *Marcus Y., Kamlet M.J., Taft R.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 12. P. 3613.
33. *Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1067.
34. *Мишустин А.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 263.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 439–445

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.3-19

ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2001 г. Ю. А. Попов

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

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.

Рассмотрена модель пограничного слоя (ПС) анодно растворяющего сплава с компонентами M_1 и M_2. Показано, что ПС возникает в результате взаимодействия сплава с электролитом; в пределах ПС изменены химический состав и энергии связи атомов. Изменения обусловлены взаимной диффузией компонентов M_1 и M_2, которая сопровождается пластическим течением атомных плоскостей. Предложена модель диффузионно-пластического переноса (обобщающая известную теорию Даркена), позволяющая определить концентрации компонентов на поверхности сплава, согласующиеся с их взаимным влиянием.

Взаимодействие металл–раствор изменяет состояние не только пограничного слоя (ПС) раствора. Оно влияет на ПС решетки металла, протяженность которого (δ) измеряется несколькими атомными монослоями. Свойства ПС становятся отличными от объемных свойств металлической фазы. В нем возникают неравновесные вакансии (НВ), обусловленные уходом из решетки ионов металла, концентрация c_V которых значительно превосходит концентрацию c_{Vp} равновесных, т.е. тепловых вакансий. В результате изменяются силы межчастичного взаимодействия, несколько возрастает среднее межчастичное расстояние и могут сместиться положения его частиц относительно узлов идеальной решетки.

Пограничный слой термодинамически неравновесен и существует лишь в динамическом режиме, т.е. режиме анодного растворения. В этих условиях могут возникнуть новые явления, например, в случае достаточно больших токов может произойти аморфизация структуры наружных монослоев решетки, т.е. не исключается так называемое их "холодное плавление" [1] с превращением в жидкую пленку.

Поверхность S металла в каждый момент времени характеризуется определенным микрорельефом. На ней статистически распределены металлические ионы, число N ближайших соседей которых в случае кубической упаковки колеблется от 1 до 5. В стационарном режиме их статистическое распределение $f(N)$ сохраняется неизменным. Каждый ион на S является адсорбционным центром, с которым с определенной интенсивностью взаимодействуют активирующие частицы A^{n-} раствора. Они образуют адсорбционные промежуточные комплексы с некоторым средним временем жизни τ и энергией $U(N, \varphi)$ их связи с решеткой, φ – анодный потенциал.

Комплексы можно рассматривать как связанные состояния частиц (необязательно контактирующих), возникшие в результате межчастичных взаимодействий металл–электролит. У поверхностных ионов металла в составе комплексов ослабляется связь с его решеткой, одновременно возникает их связь с раствором и возрастает роль нормальных колебаний частиц. Этим обусловлено среднее время τ существования комплексов на поверхности S.

Под влиянием фононных колебаний и взаимодействия с раствором комплексы и в их составе ионы металла отрываются от его решетки и переходят в раствор. Вероятность этого процесса ($P \sim 1/\tau$) зависит от числа связей N и энергии $U(N, \varphi)$, т.е. $P = P(N, U)$. Общая плотность i тока растворения с 1 см^2 в 1 с получается суммированием вероятностей по всем значениям N, но в данной работе эта задача не рассматривается.

Растворение металлической поверхности S, т.е. отрыв ее ионов от решетки сопровождается освобождением электронов и поэтому называется ионизацией, суммарное уравнение которой

$$M \longrightarrow M^{z+} + ze. \qquad (1)$$

Данный процесс состоит из двух стадий – хемосорбции анионов A^{n-} и ионизации комплексов [2, 3]

$$M + \rho A^{n-} \longleftrightarrow (M\rho A)^{-\rho n + \sigma} + \sigma e, \qquad (2)$$

$$(M\rho A)^{-\rho n + \sigma} \longrightarrow M^{z+} + \rho A^{n-} + (z - \sigma)e, \qquad (3)$$

где $(M\rho A)^{-n\rho + \sigma}$ – поверхностные комплексы, образующие на первой стадии адсорбционное заполнение $\theta(\varphi)$; σ – доля частично переносимого электронного заряда, затрачиваемого на образование хемосорбционной связи. На стадии (2) через время τ связь комплексов с решеткой разры-

вается, и ионы M^{z+} в их составе переходят в раствор. Скорости стадий хемосорбции и ионизации (2), (3) обозначим $W_a(\varphi)$, $W_и(\varphi)$ [3]

$$W_a(\varphi) = k_a c_a^{\rho} \exp\left[\alpha_a \frac{\sigma z F}{RT}\varphi\right], \quad k_a = \bar{k}_a \exp\left(-\frac{\beta_a}{kT}\right),$$

$$W_и(\varphi) = k_и \exp\left[\alpha_и \frac{(z-\sigma)F}{RT}\varphi\right], \quad k_и = \bar{k}_и \exp\left(-\frac{\beta_и}{kT}\right), \quad c_a = [A^{n-}], \quad \rho \geq 1, \tag{4}$$

где β_a и $\beta_и$ – энергии активации стадий (2) и (3). Соответственно плотность тока i выражается через степень $\theta(\varphi)$ адсорбционного заполнения поверхности S комплексами

$$i = \theta(\varphi) W_и(\varphi), \tag{5}$$

причем в простейшем случае заполнение $\theta(\varphi)$ определяется уравнением [4]

$$\Gamma \frac{\partial \theta(\varphi)}{\partial t} = (1-\theta) W_a(\varphi) - \theta W_и(\varphi). \tag{6}$$

Такова, в общих чертах модель анодного растворения металла. В случае сплава, состоящего из нескольких металлов, она усложняется, ибо в решетке ПС возникают новые процессы. Растворение сплава в агрессивной среде начинается с тех же стадий, что и в случае чистого металла. На металлической поверхности адсорбируются активирующие анионы и молекулы растворителя, возникают промежуточные поверхностные комплексы с конечным временем жизни τ, и происходит их ионизация с одновременным переходом ионов металла в раствор. Однако M_1 и M_2 сплава при взаимодействии с раствором проявляют различную реакционную способность. Соответственно составы образуемых ими поверхностных комплексов, их прочности, времена жизни и, следовательно, скорости ионизации неодинаковы. Это приводит к неодинаковой скорости перехода компонентов M_1 и M_2 в раствор. В элементарных актах анодного растворения для каждого компонента M_1 и M_2 сплава существуют «свои» активирующие анионы $A_1^{n_1-}$ и $A_2^{n_2-}$. Адсорбируясь на соответствующих поверхностных центрах, они образуют "свои" поверхностные комплексы $(M_1\rho_1A_1)^{-\rho_1 n_1 + \sigma_1}$ и $(M_2\rho_2A_2)^{-\rho_2 n_2 + \sigma_2}$, в состав которых входят ионы компонентов M_1 и M_2, анионы $A_1^{n_1-}$ и $A_2^{n_2-}$, молекулы растворителя; $\rho_{1,2}$ и $\sigma_{1,2}$ – стехиометрические числа анионов и доли частично переносимого электронного заряда. Двухстадийные схемы анодного растворения M_1 и M_2 [2–4] аналогичны (2), (3):

$$M_1 + \rho_1 A_1^{n_1-} \longleftrightarrow (M_1\rho_1A_1)^{-\rho_1 n_1 + \sigma_1},$$
$$(M_1\rho_1A_1)^{-\rho_1 n_1 + \sigma_1} \longrightarrow M_1^{z_1+} + \rho_1 A_1^{n_1-} + (z_1 - \sigma_1)e, \tag{7}$$

$$M_2 + \rho_2 A_2^{n_2-} \longleftrightarrow (M_2\rho_2A_2)^{-\rho_2 n_2 + \sigma_2} + \sigma_2 e,$$
$$(M_2\rho_2A_2)^{-\rho_2 n_2 + \sigma_2} \longrightarrow M_2^{z_2+} + \rho_2 A_2^{n_2-} + (z_2 - \sigma_2)e. \tag{8}$$

Скорости стадии хемосорбции $W_{a1}(\varphi)$, $W_{a2}(\varphi)$ и ионизации $W_{и1}(\varphi)$ и $W_{и2}(\varphi)$ аналогично (4) зависят экспоненциально от φ

$$W_{ai}(\varphi) = k_{ai} c_{ai}^{\rho_i} \exp\left(\alpha_{ai}\sigma_i \frac{F\varphi}{RT}\right), \quad k_{ai} = \bar{k}_{ai} \exp\left(-\frac{\beta_{ai}}{kT}\right),$$

$$W_{иi}(\varphi) = k_{иi} \exp\left(\alpha_{иi}(z_i - \sigma_i)\frac{F\varphi}{RT}\right), \quad k_{иi} = \bar{k}_{иi} \exp\left(-\frac{\beta_{иi}}{kT}\right), \tag{9}$$

$$c_{ai} = [A_i^{n_1-}], \quad i = 1, 2, \quad \rho_i \geq 1,$$

где β_{ai}, $\beta_{иi}$ – энергии активации соответствующих процессов, k_{ai}, $k_{иi}$ – константы их скорости, значения индексов $i = 1$ и $i = 2$ соответствуют (7) и (8).

Степени $\theta_1(\varphi)$ и $\theta_2(\varphi)$ адсорбционного заполнения комплексами поверхности S сплава определяются уравнениями, аналогичными (7) [3, 5], а плотности $i_1(\varphi)$, $i_2(\varphi)$ парциальных токов компонентов $M_{1,2}$ аналогично (5) выражаются через $\theta_{1,2}(\varphi)$:

$$i_1(\varphi) = c_{1s}\theta_1(\varphi) W_{и1}(\varphi), \tag{10}$$

$$i_2(\varphi) = c_{2s}\theta_2(\varphi) W_{и2}(\varphi), \tag{11}$$

где c_{is} – концентрации M_i на поверхности S. Формулы (10, 11) выражают общую закономерность, согласно которой, суммарная скорость реакции равна произведению плотности возможных центров реакции и вероятности ее элементарных актов. В случае замедленности стадий ионизации (т.е. отрыва металлических ионов) в стационарном режиме согласно (10), (11), имеем

$$i_1(\varphi) = c_{1s} q_1(\varphi), \quad q_1(\varphi) = \frac{W_{и1} W_{a1}}{W_{и1} + W_{a1}} \cong W_{и1}(\varphi),$$
$$i_2(\varphi) = c_{2s} q_2(\varphi), \quad q_2(\varphi) = \frac{W_{и2} W_{a2}}{W_{и2} + W_{a2}} \cong W_{и2}(\varphi). \tag{12}$$

Действие указанных выше факторов многократно усложняет физическую картину на поверхности сплава S и порождает новые стадии в суммарном механизме анодного процесса, рас-

смотренные ниже. Преимущественный переход в раствор быстрого, т.е. наиболее реакционноспособного компонента снижает его концентрацию в пограничном слое. Медленный, т.е. наименее реакционноспособный компонент, напротив, аккумулируется, обогащая ПС. Возникают градиенты концентраций, и следовательно, процессы переноса, обеспечивающие подвод быстрого компонента из глубины сплава к поверхности реакции S.

В начальный момент растворения стационарное состояние сплава скачкообразно нарушается, все характерные величины начинают изменяться, происходит изменение состава ПС. Диффузия является механизмом, посредством которого вся система, выведенная после начала растворения из термодинамического равновесия, стремится к новому стационарному неравновесному состоянию, именно режиму равномерного растворения. После его установления диффузия сохраняется, ибо она обеспечивает кинетику стационарного режима. Благодаря ей концентрации компонентов M_1 и M_2 на поверхности S принимают значения c_{1s}, c_{2s}, которые предопределяются взаимодействием S с электролитом и самосогласуются с парциальными токами i_1 и i_2 растворения M_1 и M_2. Граничные значения концентраций c_{1s}, и c_{2s}, диктуемые этим взаимодействием, не совпадают с их объемными значениями c_{10} и c_{20}. Это несовпадение возможно лишь при наличии достаточных пространственных градиентов концентраций, т.е. при наличии диффузии.

Быстрый и медленный компоненты диффундируют в ПС в нормальном к межфазной границе направлении $0X$ в противоположные стороны. Стадии растворения и диффузии для быстрого компонента последовательны, а для медленного – параллельны. На поверхности S медленные атомы могут либо оторваться от решетки и уйти в раствор, либо диффундировать внутрь пограничного слоя, встраиваясь в его вакантные узлы. Количества первых и вторых атомов определяются соотношением кинетических параметров, задающих скорости соответствующих процессов.

Наличие стационарного анодного процесса служит признаком установившейся диффузии. Она устанавливается, когда интенсивность доставки реагентов достигает необходимого уровня и затем сохраняется неизменной. Именно в этот момент подвод быстрого компонента становится достаточным для поддержания анодной кинетики, определяемой взаимодействием поверхности с электролитом. Таким образом, в неосложненных случаях время установления диффузии совпадает со временем релаксации системы от начала растворения к новому стационарному состоянию. В стационарном режиме в ПС устанавливается распределение концентраций компонентов M_1, M_2, и их профили непрерывно смещаются в глубину сплава. Одновременно сравниваются отношения парциальных токов i_1 и i_2 перехода M_1 и M_2 в электролит и объемных концентраций c_{10} и c_{20}, а также стабилизируется форма поверхности S.

Из изложенного видно, что взаимная диффузия компонентов ПС сплава является новой специфической стадией суммарного процесса, роль которой принципиальна. При определенных условиях она может осложняться сопутствующими явлениями, например, локальным выделением фаз, образованием химических соединений, возникновением пористости и др. Они представляют компенсирующие факторы, стремящиеся стабилизировать внутреннее состояние сплава и должны исследоваться отдельно. Описание движения атомов в решетке сплава уравнениями диффузии является приближенным. Диффузионное приближение следует, как известно, из более общих и точных уравнений. Оно справедливо лишь при условии $\delta \gg a$, где a – постоянная решетки. Но его невыполнение не означает, как это иногда считают, отсутствия реального переноса атомов в решетке сплава.

Рассмотрим некоторые закономерности взаимной диффузии в ПС сплава. Ее механизм является вакансионным, причем основное значение имеют неравновесные вакансии (НВ) с концентрацией $c_V \equiv c_3$. Они возникают на поверхности в результате перехода ионов металла в электролит и, пересыщая решетку ПС, мигрируют в объем сплава. От их концентрации $c_3(x, t)$ существенно зависят коэффициенты диффузии компонентов D_1 и D_2; благодаря НВ возникает пластическое течение в решетке ПС (см. ниже). Их можно рассматривать как самостоятельную подсистему, т.е. третий компонент решетки, изменение концентрации $c_3(x, t)$ которого сосредоточено на толщине ПС.

Концентрации $c_1(x, t)$, $c_2(x, t)$ компонентов сплава и плотности $j_1(x, t)$, $j_2(x, t)$ их потоков являются искомыми функциями, которые должны удовлетворять законам сохранения [6]

$$c_1(x, t) + c_2(x, t) + c_3(x, t) = 1,$$
$$j_1(x, t) + j_2(x, t) + j_3(x, t) = 0, \qquad (13)$$
$$c_V(x, t) \equiv c_3(x, t), \quad c_{Vp}(x, t) \equiv c_{30}(x, t),$$

где c_{Vp} – равновесная концентрация вакансий. Если при вычислении этих функций принять для плотности потоков $j_k(x, t)$ обычные выражения $j_k = -D_k \partial c_k/\partial x$ и стандартную диффузионную схему, то автоматически получим систему несовместных уравнений

$$\partial c_1/\partial t = D_1 \partial^2 c_1/\partial x^2,$$
$$\partial c_2/\partial t = D_2 \partial^2 c_2/\partial x^2, \qquad (14)$$
$$\partial c_3/\partial t = D_3 \partial c_3/\partial x^2,$$

не учитывающих эффект, описанный в [6–8]. В действительности необходимо учесть, что вследствие перенасыщенности решетки ПС вакансиями НВ они должны гибнуть, заполняясь диффундирующими ионами сплава. Поэтому возникает движение атомных плоскостей как единого целого с некоторой скоростью $u = u(x, t)$. Его называют пластическим течением решетки, представление о котором впервые введено Даркеном [7–9] для объяснения известного эффекта Киркендалла. Значение пластики при анодном растворении сплава существенно, ибо концентрации неравновесных и тепловых вакансий различаются на много порядков. Неравновесные вакансии возникают вследствие взаимодействия поверхности с электролитом, которое аналогично вынуждающей внешней силе, отсутствующей в эффекте Киркендалла. Основное количество НВ локализовано в ПС, и пластика поддерживает целостность его решетки, предупреждая образование в ней пористости и др. С микроскопической точки зрения, возникновение пластического течения связано с пространственно разделенными процессами "разборки" и "сборки" атомных плоскостей (образования и "схлопывания" пустот).

Однако в теории [8–13], основанной на учете НВ, тем не менее вакансии явно не рассматриваются. Их концентрация нигде не фигурирует, и скорость $u(x, t)$ пластического течения от нее не зависит. В действительности эта скорость должна определяться гибелью вакансий, плотность источников которой ниже обозначена как $\sigma = \sigma(x, t)$. Решение этой задачи равносильно обобщению (усовершенствованию) теории взаимной диффузии Даркена.

В [4] получена система уравнений для концентраций $c_1(x)$, $c_2(x)$, $c_3(x)$ ионных компонентов и НВ, диффундирующих в ПС. Она учитывает указанные факторы и движение границы растворяющегося сплава с электролитом со скоростью $v(t)$. В стационарном режиме значение v от времени t не зависит, а распределения концентраций c_1, c_2 и c_3 в ПС как жесткие профили смещаются в глубину сплава со скоростью v. В этом случае уравнения имеют вид

$$D(c_3 dc_1/dx - c_1 dc_3/dx) + (v - u)c_1 = vc_{10},$$
$$c_1(0) = c_{1s}, \qquad (15)$$

$$\begin{cases} Ddc_3/dx + v(c_3 - c_{30}) + (1 - c_3)u = 0, \\ c_3(0) = c_{3s}, \\ c_2 = 1 - c_1 - c_3, \\ u(x) = \int\limits_x^\infty \dfrac{c_3(\xi) - c_{30}}{L^2} d\xi, \quad L^2 \approx D\tau, \end{cases} \qquad (16)$$

где L – диффузионный путь неравновесной вакансии за среднее время ее жизни τ.

Далее учтем, что при большой концентрации $c_3(x)$, возникающей в ПС, механизм диффузии усложняется. Согласно [14], в условиях анодного растворения сплава при значении $c_3(x)$, превышающем критическую величину ($c_{кр} \approx 10^{-4}$), диффузия в основном происходит по рассмотренным в [14], так называемым "жидким шнурам" (при этом и обычный вакансионный механизм действует, но его вклад незначителен). В ПС достигается $c_3(x) \le 10^{-3}$ (см. также [15]), граница ПС определяется условием $c_3(x_{кр}) = c_{кр}$, его толщина $\delta_3 = x_{кр}$. Таким образом, плоскость $x = x_{кр}$ разделяет объем сплава и его ПС, в котором коэффициент диффузии D равен

$$D_0 = \bar{D}_0 \exp(-E/kT), \quad c_3 \ge c_{кр},$$

где W выражается [14] через скрытую теплоту плавления сплава. Соответственно уравнения (15) достаточно рассмотреть в пределах

$$0 \le x \le x_{кр}, \quad x_{кр} = \delta_3,$$
$$c_1(x_{кр}) = c_{10}, \quad c_3(x_{кр}) = c_{кр}, \qquad (17)$$
$$c_3\big|_{x > x_{кр}} = c_{30},$$

т.е. в ПС. В случае больших значений L ($L \longrightarrow \infty$), когда гибель вакансий несущественна, из (16) находим

$$c_3(x) = c_{3s}\exp(-ax), \quad 0 \le x \le \delta_3, \quad \delta_3 = x_{кр},$$
$$\delta_3 = -\frac{D_0}{v}\ln\left(\frac{c_{кр}}{c_{3s}}\right), \quad a = \frac{V}{D_0}, \qquad (18)$$
$$c_{3s} = c_3(0), \quad c_3(\delta_3) = c_{кр}.$$

Отсюда при $v/D_0 \sim 10^3$ см$^{-1}$ (например $v \sim 3.5 \times 10^{-6}$ см/с, $D_0 \sim 3.5 \times 10^{-9}$ см/с) и $c_{кр}/c_{3s} \sim 0.3$ оценивается толщина пограничного слоя $\delta_3 \sim 10^{-3}$ см. Уравнение (15) после обезразмеривания и учета (18) упрощается:

$$\frac{dc_1(Z)}{dZ} + A(Z)c_1(Z) = \frac{a\delta_3}{c_3(Z)}c_{10},$$
$$A(Z) = a\delta_3\frac{[1 + c_3(Z)]}{c_3(Z)}, \quad c_1(0) = c_{1s},$$
$$Z = x/\delta_3, \quad 0 \le Z \le 1, \quad a = v/D_0.$$

Положим

$$c_1(Z) = Q(Z)\exp\left[-\int\limits_0^Z A(y)dy\right],$$
$$c_1(0) = Q(0) = c_{1s},$$
$$Z = x/\delta_3, \quad 0 \le x \le \delta_3,$$

где

$$Q(Z) = a\delta_3 c_{10} J(Z) + c_{1s},$$

$$J(Z) = \int \frac{dy}{c_3(y)} \exp\left[\int_0^y A(\varsigma)d\varsigma\right].$$

Легко найти

$$J(Z) = \frac{1}{a\delta_3}\left[\exp\left(\frac{e^{a\delta_3 Z}-1}{c_{3s}}\right)-1\right],$$

соответственно

$$c_1(Z) = c_{10}\left\{1-\left(1-\frac{c_{1s}}{c_{10}}\right)\exp\left[-\frac{1}{c_{3s}}(e^{a\delta_3 Z}-1)\right]\right\}.$$

Приближенно имеем

$$c_1(Z) \approx c_{10}\left\{1-\left(1-\frac{c_{1s}}{c_{10}}\right)\exp\left[-\frac{a\delta_3 Z}{c_{3s}}\right]\right\}, \qquad (19)$$

$$c_3(Z) = c_{3s}e^{-a\delta_3 Z}, \quad Z = x/\delta_3, \quad 0 \le x \le \delta_3.$$

Толщина δ_1 диффузионного слоя быстрого компонента определяется условием $c_1(\delta_1) = 0.9c_{10}$:

$$c_1(\delta) = c_{10}\left\{1-\left(1-\frac{c_{1s}}{c_{10}}\right)\exp\left[-\frac{a\delta_1}{c_{3s}}\right]\right\},$$

откуда

$$\left\{\delta_1 = -\frac{c_{3s}}{a}\ln\left[\frac{c_{10}-c_1(\delta_1)}{c_{10}-c_{1s}}\right]\right\}.$$

При $[c_{10}-c_1(\delta_1)]/(c_{10}-c_{1s}) \sim 0.1/0.9$ получим $\delta_1 \sim 2\times$ $\times 10^{-6}$ см, так что диффузионное приближение справедливо. В случае конечных значений L учтем в (15), что $c_3(Z) \ll 1$ и $c_{30} \ll c_3(Z)$, поэтому

$$\frac{dc_3(Z)}{dZ} + \alpha c_3(Z) = \left(-\frac{\delta_3}{L}\right)^2 \int_Z^\infty [c_3(\xi) - c_{30}]d\xi,$$

$$Z = x/\delta_3, \quad \alpha = v\delta_3/D, \quad 0 \le x \le \delta_3,$$

отсюда имеем

$$c_3(Z) = e^{-\alpha Z}\left\{c_{3s} + \left(\frac{\delta_3}{L}\right)^2 \int_0^Z dy \times e^{\alpha y}\int_y^\infty [c_3(y) - c_{30}]dy\right\}.$$

Итак, в проведенном исследовании диффузии в ПС учтены основные физические факторы. К их числу относятся пластическое течение в решетке сплава, обеспечивающее ее целостность, наличие подсистемы диффундирующих НВ и их гибель вследствие пересыщения ими ПС. Длина среднего диффузионного пути НВ зависит от плотности и, следовательно, структуры сплава, его зернистости и других факторов. Пограничный слой, в котором локализовано основное количество вакансий, выделен из объема сплава, не затронутого диффузией.

На наш взгляд, существует некоторая аналогия между ПС бинарного сплава и пассивирующим слоем на металле (ПМ). Действительно, ПМ является, как известно, барьером между электролитом и металлом, уменьшающим скорость анодного растворения на много порядков. Барьер ПС обусловлен его обогащением медленным компонентом. В стационарном режиме (т.е. режиме равномерного растворения) обогащение ПС обязательно достигает уровня, достаточного для выполнения условия равномерности (см. ниже). Медленный компонент переходит при этом в электролит, определяя кинетику растворения быстрого компонента. Одновременно он диффундирует в объем сплава, стабилизируя ПС. Однако от диффузионных параметров зависит лишь толщина ПС, а значения поверхностных концентраций c_{1s}, c_{2s} его компонентов (т.е. величины $\Delta_1 = c_{10} - c_{1s}$, $\Delta_2 = c_{20} - c_{2s}$) определяются взаимодействием с электролитом, которое, следовательно, диффузией обеспечивается. То же самое имеет место и в случае пассивного состояния металлов.

Анионная (т.е. кислородная) подрешетка ПМ и медленный компонент в ПС по своей стабилизирующей роли, по-видимому, аналогичны. Однако анионная подрешетка находится в парциальном электрохимическом равновесии с электролитом. Поэтому ее состав сохраняется неизменным с точностью до равновесного обмена $O_{ок}^{2-} \longleftrightarrow O_a^{2-}$ ионами кислорода между поверхностью ПМ и электролитом. Они диффундируют к границе с металлом (т.е. подложкой ПМ), порождая здесь новые ячейки оксида и тем самым стабилизируя функционирование ПМ.

Рассмотренная взаимная диффузия имеет принципиальное значение, поскольку она обеспечивает реагентами взаимодействие сплава с электролитом. Действительно, в основном режиме равномерного растворения (когда компоненты M_1 и M_2 стационарно переходят в электролит в количествах, соответствующих отношению их объемных концентраций c_{10}, c_{20}) должно выполняться условие равномерности [16], согласно которому,

$$\frac{i_1(\varphi)}{i_2(\varphi)} = \frac{z_1 c_{10}}{z_2 c_{20}} = \frac{c_{1s}q_1(\varphi)}{c_{2s}q_2(\varphi)}, \qquad (20)$$

$$c_{10} + c_{20} = 1, \quad c_{1s} + c_{2s} + c_{3s} = 1,$$

где, как и выше, c_{1s}, c_{2s}, c_{3s} – значения концентрации НВ на растворяющейся поверхности S сплава. Из (20) видно, что

$$c_{10}/c_{20} \ne c_{1s}/c_{2s},$$

т.е. химические составы объема сплава и его ПС не могут совпадать. Их различие возможно лишь вследствие рассмотренной диффузии, чем и определяется ее важная роль.

При вычислении c_{1s}, c_{2s} определяющим фактором служит так называемое взаимное влияние (ВВ) компонентов M_1 и M_2, проявляющееся в изменении их кинетических свойств при взаимодействии с электролитом по сравнению со свойствами чистых (индивидуальных) металлов M_1 и M_2. Оно всегда возникает при смешении металлов в сплаве и обусловлено различием сил сцепления их атомов, а также изменением этих сил вследствие перестройки электронной структуры металлов.

При смешении металлов A и B в решетке сплава наряду с парными межатомными связями A–A, B–B типа свой–свой возникают парные связи A–B типа свой–чужой. Их относительное количество зависит от состава сплава, т.е. от концентраций его компонентов. В итоге изменяются суммарные энергии связи атомов в узлах решетки. Поскольку эти энергии зависят от концентрации компонентов, то их ВВ различно в ПС и в объеме сплава. Соответственно при взаимодействии с электролитом изменяются кинетические свойства компонентов, в чем проявляется ВВ.

В [4] показано, что парциальные плотности токов $i_1(\varphi)$ и $i_2(\varphi)$ анодного растворения сплава с учетом ВВ равны

$$\begin{gathered} i_1(\varphi) = c_{1s}\lambda_1 q_{10}(\varphi), \quad q_{10}(\varphi) \equiv W^\circ_{и1}(\varphi), \\ i_2(\varphi) = c_{2s}\lambda_2 q_{20}(\varphi), \quad q_{20}(\varphi) \equiv W^\circ_{и2}(\varphi), \\ \lambda_1 = \exp(-\Delta\beta_1/kT), \quad \lambda_2 = \exp(-\Delta\beta_2/kT), \end{gathered} \tag{21}$$

где $W^\circ_{и1}(\varphi)$, $W^\circ_{и2}(\varphi)$ – скорости ионизации компонентов в отсутствие их ВВ. Они совпадают со случаем чистых металлов (4), т.е.

$$\begin{gathered} W^\circ_{и1}(\varphi) = k^\circ_{и1}\exp[\alpha_{и1}(z_1 - \sigma_1)F\varphi/RT], \\ k^\circ_{и1} = \bar{k}_{и1}\exp(-\beta^\circ_{и1}/kT), \\ W^\circ_{и2}(\varphi) = k^\circ_{и2}\exp[\alpha_{и2}(z_2 - \sigma_2)F\varphi/RT], \\ k^\circ_{и2} = \bar{k}_{и2}\exp(-\beta^\circ_{и2}/kT). \end{gathered} \tag{22}$$

В (22) взаимное влияние учтено посредством коэффициентов λ_1, λ_2 изменяющихся в широких пределах (~10^{-2}–10^2) [4]. Величины $\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$ в $\lambda_{1,2}$ представляют изменения энергии активации процесса ионизации компонентов M_1 и M_2, обусловленные их ВВ. Однако формулы (21), определяющие парциальные токи $i_1(\varphi)$, $i_2(\varphi)$, незамкнуты, поскольку концентрации c_{1s}, c_{2s} неизвестны. Поэтому дополним (21) законом сохранения ($c_{1s} + c_{2s} = 1$) и очевидными соотношениями, связывающими скорости растворения Ω_1 и Ω_2:

$$\Omega_1 = \frac{i_1(\varphi)}{z_1 F}\frac{N_A}{n}, \quad \Omega_2 = \frac{i_2(\varphi)}{z_2 F}\frac{N_A}{n}, \quad n = n_1 + n_2 \tag{23}$$

со скоростью v движения растворения поверхности сплава: $\Omega_1 = vc_{10}$, $\Omega_2 = vc_{20}$, n – число частиц в 1 см^3 сплава, N_A – число Авогадро. В итоге для пяти неизвестных величин c_{1s}, c_{2s}, $i_1(\varphi)$, $i_2(\varphi)$ и v получаем замкнутую систему пяти стационарных уравнений (совместную с (21), (23)):

$$\begin{gathered} c_{1s} = i_1(\varphi)/\lambda_1 q_{10}(\varphi), \quad c_{2s} = i_2(\varphi)/\lambda_2 q_{20}(\varphi), \\ c_{1s} + c_{2s} = 1, \quad \Omega_1 = vc_{10}, \quad \Omega_2 = vc_{20}. \end{gathered} \tag{24}$$

В гальваностатическом режиме с поляризующим током $\Omega_г$ потенциал φ определяется уравнением

$$i_1(\varphi) + i_2(\varphi) = \Omega_г.$$

Из (24) следует существование двух характерных величин

$$R_1 = z_1 c_{10}/\lambda_1 q_{10}(\varphi), \quad R_2 = z_2 c_{20}/\lambda_2 q_{20}(\varphi).$$

Если $R_1 \gg R_2$, то согласно (24) первый компонент преобладает на поверхности ($c_{1s} \cong 1$, $c_{2s} \ll 1$), и его свойства $q_{10}(\varphi)$ определяют парциальный ток $i_2(\varphi)$ второго компонента. Если, напротив $R_2 \gg R_1$, то оказывается $c_{1s} \ll 1$, $c_{2s} \cong 1$, т.е. на поверхности преобладает второй компонент, и его свойства $q_{20}(\varphi)$ определяют парциальный ток $i_1(\varphi)$ первого компонента. Критический состав сплава $c_{кр}$, при котором компоненты кинетически равноправны, задается условием $R_1 = R_2$, из него с учетом условия равномерности (20) имеем

$$\frac{c_{кр}}{1 - c_{кр}} = \frac{z_2\lambda_1 q_{10}(\varphi)}{z_1\lambda_2 q_{20}(\varphi)}, \quad c_{1s} = c_{2s} = 1/2.$$

Отсюда видно, что, если например $c_{10} \sim 0.13$, то эффекты кинетического соподчинения компонентов начинают проявляться при обогащении ПС в 4–5 раз.

Работа выполнена по программе "Университеты России – фундаментальные исследования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. М.: Наука, 1972. 420 с.
2. *Колотыркин Я.М.* // Защита металлов. 1967. Т. 3. С. 131.
3. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 624, 629.
4. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1955. 192 с.
5. *Киперман С.А.* Введение в теорию гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 520 с.

6. *Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуковский А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
7. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
8. *Darken L.* // Trans. AIME. 1948. V. 175. P. 184.
9. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
10. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
11. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 242 с.
12. *Зайт В.* Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 351 с.
13. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
14. *Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М., Попов Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 636.
15. *Pickering H.W., Wagner C.J.* // Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 698.
16. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Ширинов Т.И.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 1. С. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 446–452

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ NaCl В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2001 г. С. Ю. Носков, М. Г. Киселев, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, г. Иваново

Поступила в редакцию 02.02.2000 г.

Метод молекулярной динамики применен для изучения структурных аспектов сольватации ионов в системе вода–метанол–NaCl в области малых добавок спирта. Показано, что нелинейный эффект на зависимости теплоемкости от состава в бинарных смесях сохраняется и с введением в систему соли. Строение смеси вода–метанол–NaCl обсуждено на основании расчета потенциала средней силы, анализа ассоциации молекул спирта в смеси, изучения параметров сетки водородных связей. Проведен анализ изменения этих величин с ростом концентрации соли.

Разбавленные водные растворы неэлектролитов, спиртов в частности, характеризуются совокупностью особенностей, традиционно связываемых с феноменом гидрофобной гидратации [1, 2]. Интенсивные исследования явления гидрофобной гидратации в последние 30 лет [3–5] показали, что причина гидрофобности заключается не в упрочнении водородных связей между молекулами воды, а в их коллективном поведении, приводящим к пространственной оптимизации всей сетки водородных связей. По этой причине исследование топологии Н-связей существенно для понимания гидрофобных эффектов. Проблема становится еще более сложной при исследовании водных растворов с веществами, способными к образованию водородных связей [6]. В таких системах появляется конкурирующее влияние гидрофобных и гидрофильных групп молекул растворенного вещества [6] и, как следствие, возможно кооперативное проявление гидрофобной и гидрофильной гидратации. В частности такой системой является исследованная смесь вода–метанол [7, 8], для которой показано, что основной вклад в возникновение экстремума на зависимости ряда термодинамических величин от состава вносит усиление гидрофобного взаимодействия молекул спирта с образованием так называемых квазистабильных кластеров из молекул метанола и конкурирующий с этим процесс усиления тенденции к ассоциации между молекулами воды и спирта. Из ряда экспериментальных работ известно, что добавление в смесь вода–метанол солей (KCl, KBr, KI, NaCl, NaBr) [9–12] не приводит к исчезновению экстремума на зависимости термодинамических свойств от состава вплоть до концентрированных растворов (моляльность $m \sim 3$).

Одним из важнейших вопросов при изучении этого эффекта является вопрос о селективной сольватации. В настоящее время существует ряд теоретических подходов, описывающих селективную сольватацию в бинарных растворителях, среди которых одним из наиболее плодотворных является метод интегралов Кирквуда–Баффа [13, 14]. Используя данный метод, Маркус показал [15], что в системе вода–метанол наблюдается самоассоциация молекул метанола при малой их концентрации. В ряде работ была отмечена перспективность методов компьютерного моделирования (МК, МД) к описанию процессов селективной сольватации в смешанных растворителях. Так, авторы [16] показали, что в системе вода–метанол–NaCl в широком интервале концентраций от $x \sim 0.1$ до $x \sim 0.9$ наблюдается селективная сольватация обоих ионов спиртом, а не водой, как это было принято считать раньше. К сожалению, в данной работе область разбавленных растворов была изучена крайне недостаточно.

Подобные результаты были получены и из других работ по моделированию растворов [17, 18]. Все это в совокупности определило цели данного исследования. Методами молекулярной динамики описана тройная система метанол–вода–NaCl в области малых добавок спирта ($0 < x < 0.2$), определены причины нелинейного поведения зависимостей теплоемкостных функций от концентрации и роль коллективных эффектов в селективной сольватации.

ОСОБЕННОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводилось по методу молекулярной динамики (МД) в *NVT*-ансамбле при $T = 300$ K по стандартной МД-процедуре [19]. Использовались периодические граничные условия и сферическое обрезание области действия короткодействующих потенциалов на расстоянии, равном половине длины элементарной ячейки.

Таблица 1. Равновесная геометрия и заряды для шеститочечной потенциальной модели метанола (Н – гидроксильный, $H_м$ – метильный водород)

Углы, град		r, нм		q_i, e	
$H_мCH_м$	109.03	$CH_м$	0.1096	O	–0.6
$H_мCO$	109.59	CO	0.1425	H	0.35
COH	108.53	OH	0.9451	$H_м$	0.07
				C	0.04

Для кулоновских взаимодействий применялось суммирование по Эвальду [20, 21]. Ячейка содержала 300 молекул смешанного растворителя и 1, 4 или 8 ионных пар для трех разных концентраций электролита. МД-исследование строения тройных систем проводилось для трех реперных концентраций метанола $x_{MeOH} = 0.1, 0.12, 0.2$ и трех концентраций соли. Для описания взаимодействий между молекулами воды использовалась потенциальная модель ВЛН [22], многократно описанная в литературе. Для описания структуры метанола была выбрана гибкая 6-точечная модель потенциала [23]. Равновесная геометрия и заряды на атомах для данной модели представлена в табл. 1. Для всех взаимодействий потенциал представляет собой сумму меж- и внутримолекулярных вкладов:

$$v(r_{ij}, \rho_i) = v_{intra}(\rho_i) + v_{inter}(r_{ij}).$$

Потенциал, описывающий межмолекулярные взаимодействия, может быть представлен в виде

$$v_{OO} = 604.6/r + 111889/r^{8.86} -$$
$$- 1.045\{\exp[-4(r-3.4)^2] - \exp[-1.5(r-4.5)^2]\},$$
$$v_{OH} = -302.2/r + 26.07/r^{9.2} -$$
$$- 41.79/\{1 + \exp[40(r-1.05)]\} -$$
$$- 16.74/\{1 + \exp[5.493(r-2.2)]\},$$
$$v_{HH} =$$
$$= 151.1/r + 418.33/\{1 + \exp[29.9(r-1.968)]\}.$$

Межмолекулярные взаимодействия С–С и С–О описывались как сумма кулоновского вклада в ленард-джонсоновского потенциала (12–6) с параметрами С–С: $\sigma = 0.386$ нм, $\varepsilon = 0.7584$ кДж/моль, С–О: $\sigma = 0.345$ нм, $\varepsilon = 0.7449$ кДж/моль. Внутримолекулярные взаимодействия описывались формулой:

$$v_{intra} = \sum L_{ij}\rho_i\rho_j + \sum L_{ijk}\rho_i\rho_j\rho_k + \sum L_{ijkl}\rho_i\rho_j\rho_k\rho_l,$$

где $\rho_1 = (r_{OH} - r_{OH}^{em})/r_{OH}$, $\rho_2 = (r_{CO} - r_{CO}^{em})/r_{CO}$, $\rho_3 = (\alpha_{COH} - \alpha_{COH}^{e})/\alpha_{COH}^{e}$, $\rho_4 = (r_{CHc} - r_{CHc}^{em})/r_{CHc}^{em}$, $\rho_5 = (\alpha_{HcCHc} - \alpha_{HcCHc}^{e})/\alpha_{HcCHc}^{e}$, $\rho_5 = (\alpha_{HcCO} - \alpha_{HcCO}^{e})/\alpha_{HcCO}^{e}$, значения силовых постоянных для внутримолекулярного потенциала молекулы метанола (кДж/моль) равны:

$$\rho_1^2 = 2138.0, \qquad \rho_1^4 = 5383.7,$$
$$\rho_2^2 = 2241.7, \qquad \rho_1^3\rho_3 = 661.3,$$
$$\rho_3^2 = 425.6, \qquad \rho_4^2 = 1718.3,$$
$$\rho_1^3 = -4622.5, \qquad \rho_5^3 = 300.9,$$
$$\rho_1^2\rho_3 = 450.3, \qquad \rho_6^2 = 491.5.$$

Для взаимодействий типа растворитель–ион и ион–ион использовались потенциалы, приведенные в работах [23, 24], где потенциальная функция была представлена в следующем виде:

$$U(r) = \frac{q_iq_j}{r} + \frac{A_2}{r^2} + \frac{A_3}{r^4} + A_4\exp(-A_5r),$$

коэффициенты A_2, A_3, A_4, A_5 приведены в табл. 2.

Расчеты осуществлялись с использованием авторского программного пакета MODYS на рабочих станциях HP-715 и Alpha Digital 5 в Институте химии растворов РАН и Институте теоретической и неорганической химии университета г. Инсбрук.

Таблица 2. Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия ион–метанол, ион–вода (Н – гидроксильный водород, $H_м$ – метильный водород)

Ион	Атом	A_2, кДж/(моль нм^2)	A_3, кДж/(моль нм^4)	A_4, кДж/моль	$-A_5$, нм
Na^+	C	–3.0193	2.356×10^{-4}	1.896×10^4	28.93
Na^+	O	–2.7219	–0.955	1.592×10^5	41.55
Na^+	H	2.9329	1.894×10^{-3}	5.327	19.683
Na^+	$H_м$	4.14×10^{-2}	1.84×10^{-4}	7.878×10^2	22.735
Cl^-	C	0.0612	-1.367×10^{-4}	1.986×10^5	34.56
Cl^-	O	1.99	1.123×10^{-2}	1.877×10^5	32.05
Cl^-	H	–2.12	-2.345×10^{-4}	3.0123×10^4	39.018
Cl^-	$H_м$	1.12×10^{-2}	-1.95×10^{-4}	1.0023×10^2	24.28

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ВОДА–МЕТАНОЛ–NaCl

Конкуренция между процессами гидрофобной и гидрофильной гидратации может быть наглядно отражена на основе изучения особенностей функций, зависящих от термодинамических флуктуаций системы. Такой функцией является теплоемкость [7]. Экспериментально полученные зависимости избыточной теплоемкости имеют экстремум при концентрации $x \sim 0.13$ как для смеси метанол–вода, так и для тройной смеси метанол–вода–NaCl [4, 9]. По методике, описанной ранее [8] для системы вода–метанол, были рассчитаны избыточные теплоемкости C_V^e и вклады от флуктуаций различных взаимодействий для трех концентраций соли в трех реперных растворах спирта в воде. Все данные представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, зависимость избыточной теплоемкости от состава водно-спиртового растворителя имеет максимум при $x \sim 0.12$, высота которого уменьшается с ростом концентрации соли. Увеличение флуктуаций энергии взаимодействия связано с одновременным усилением ассоциации молекул спирта и воды со спиртом [8, 25]. Из табл. 3 следует, что вплоть до высоких концентраций соли лишь вклад от флуктуации взаимодействия метанол–метанол имеет максимум при концентрации $x \sim 0.12$. Таким образом, проявляющаяся способность к аномально высокой ассоциации метанола в водно-метанольных смесях сохраняется и в растворах электролитов, однако, введение в систему соли приводит к уменьшению эффекта. Вклады от взаимодействий ион–растворитель и ион–ион достаточно велики, однако остаются практически неизменными для всех изученных систем.

Таблица 3. Избыточная теплоемость C_V^e системы метанол–вода–NaCl и вклады в нее от различных взаимодействий

x_{MeOH}	C_V^e	$C_{в-в}$	$C_{м-м}$	$C_{м-в}$
одна ионная пара				
0.1	7.5	1.6	0.48	1.95
0.12	10.6	1.62	1.59	1.86
0.2	3.12	1.37	0.33	1.65
четыре ионные пары				
0.1	5.7	1.13	0.34	1.37
0.12	8.78	1.09	0.97	1.04
0.2	2.14	0.77	0.33	1.06
восемь ионных пар				
0.1	4.35	0.49	0.29	1.01
0.12	6.16	0.67	0.88	0.96
0.2	1.37	0.33	0.12	0.84

Обозначения: C_V^e – избыточная теплоемкость при постоянном объеме, $C_{в-в}$ – вклад в величину избыточной теплоемкости от взаимодействия вода–вода, $C_{м-м}$ – от взаимодействия метанол–метанол, $C_{м-в}$ – от взаимодействия метанол–вода.

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА

Как и в случае бинарной системы для описания ассоциации метанола был использован потенциал средней силы (ПСС). Для определения ПСС в данной работе применялась методика, базирующаяся на прямом вычислении межмолекулярных сил. ПСС рассчитывался по следующей формуле:

$$W(r) = \int_r^{r'} F(r')dr',$$

где $F(r')$ – силы взаимодействия между молекулами. Зависимость ПСС метанол–метанол от расстояния приведена на рис. 1 для максимальной концентрации соли в трех реперных водных растворах метанола. Все приведенные ПСС имеют два минимума M_1 при $r = 0.33$ нм и M_2 при $r = 0.45$ нм, отвечающие водородно-связанным (гидрофобным ассоциатам) и ван-дер-ваальсовым конфигурациям (конфигурациям молекул метанола, в которых по крайней мере одна молекула связана водородной связью с молекулами воды) молекул метанола. Для всех трех концентраций соли наблюдается уменьшения свободной энергии перехода между конфигурациями M_1 и M_2 при содержании спирта $x \sim 0.12$. Формализм, изложенный для растворов метанол–вода [8], применим и в случае введения в систему соли. Уменьшение свободной энергии перехода означает увеличение вероятности этого перехода, что приводит к увеличению флуктуаций энергии взаимодействия метанол–метанол и как следствие к росту теплоемкости.

Что же является причиной возникновения подобных эффектов? Для ответа на этот вопрос было проведено исследование состояния молекул спирта в растворе в нескольких выбранных субсистемах: молекулы спирта в оболочке водных тетраэдров (в работах [26, 27] указывается на существование тетраэдрических структур в водном растворе LiCl вплоть до $m = 10$ моль/1000 г) и молекулы метанола в сольватной оболочке ионов.

Среднее число молекул метанола, попавших в сольватную оболочку водного тетраэдра колеблется от $n = 2.95$ для $x \sim 0.1$ до $n = 4.95$ для $x \sim 0.2$. На рис. 2 приведено распределение среднего числа водородных связей между попавшими в сольватную сферу водного тетраэдра молекулами метанола. Как можно видеть из данного распределения, при концентрации $x \sim 0.12$ в сольватной оболочке одного водного тетраэдра находится в среднем 3–4 молекулы метанола, причем на дан-

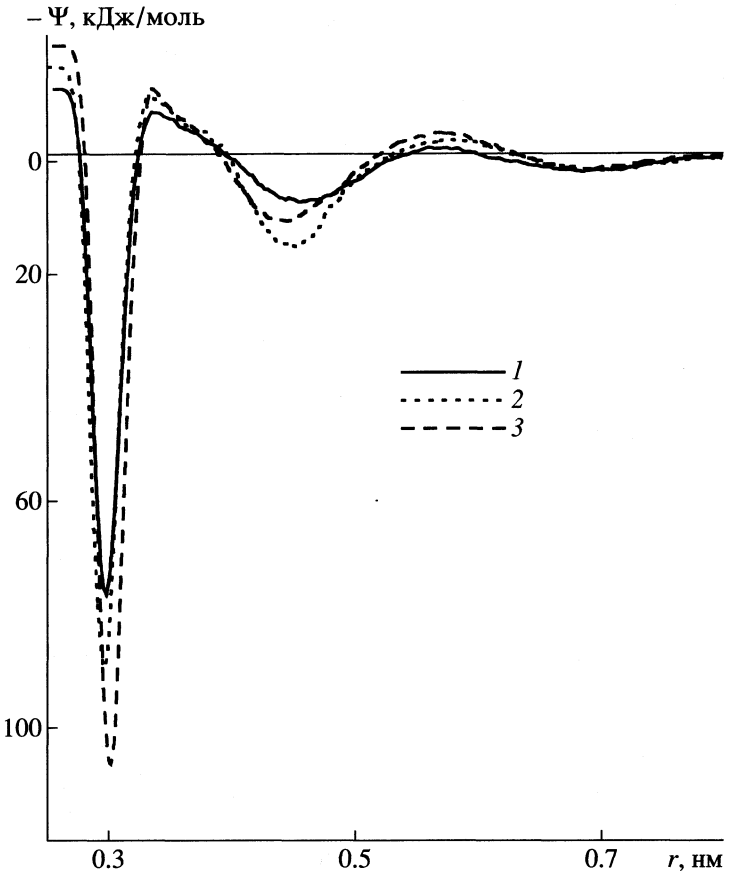


Рис. 1. Зависимость потенциала средней силы $\Psi(r)$ от расстояния для смеси вода–метанол, содержащей восемь ионных пар для $x \sim 0.1$ (*1*), 0.12 (*2*) и 0.2 (*3*).

ные молекулы приходится в среднем 2–3 связи. (Распределение среднего числа водородных связей между попавшими в сольватную сферу молекулами метанола приводится на рис. 2.) В сольватных оболочках обоих ионов подобные кластеры обнаружены не были. Следует отметить тот факт, что несколько уменьшается как среднее число молекул попавших в сольватную оболочку водного тетраэдра с 4.2 (для бинарной смеси) до 3.5 (для системы содержащей 8 ионов), так и значения среднего числа Н-связей. Это свидетельствует о том, что с ростом концентрации соли молекулы спирта активно вовлекаются в сольватацию обоих ионов, однако подобного рода квазистабильные кластеры из молекул спирта сохраняются и при высоких концентрациях соли.

Таким образом, возможно утверждать, что в сольватной оболочке упорядоченных водных тетраэдров существуют квазистабильные кластеры из молекул метанола, соответствующие конфигурации M_1 на зависимости ПСС, и ван-дер-ваальсовские пары, соответствующие конфигурации M_2 на зависимости ПСС. Переход осуществляется посредством разрыва одной из Н-связей в кла-

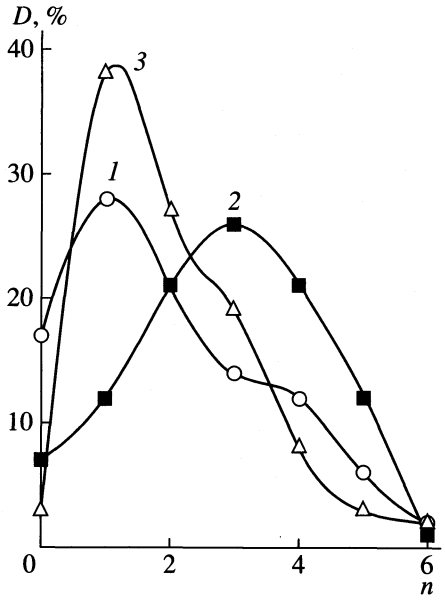


Рис. 2. Распределение $P(n)$ среднего числа водородных связей между молекулами метанола в сольватной оболочке водного тетраэдра для смеси вода–метанол, содержащей восемь ионных пар; *1–3* – см. рис. 1.

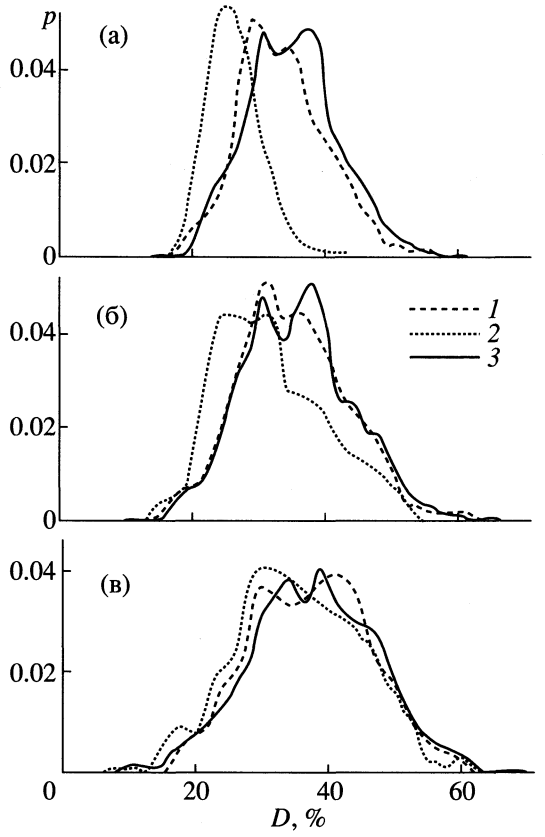


Рис. 3. Распределение вероятности отклонения от идеальной тетраэдричности координационных симплексов (D) для системы вода–метанол, содержащей одну (а), четыре (б) и восемь ионных пар (в), *1–3* – см. рис. 1.

стере, на что указывает значение среднего числа водородных связей. Существование подобных структур узко ограничено концентрационным интервалом $x \sim 0.12$. Как было показано в работе [8], для бинарных систем это объясняется тем, что водный компонент является максимально упорядоченным в данной области составов.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССАХ СОЛЬВАТАЦИИ

Для исследования влияния ионов на строение воды в бинарном растворителе нами была изучена пространственная структура с использованием методов статистической геометрии [28]. Авторы [28] вместо симплексов Делоне используют координационные симплексы, т.е. тетраэдры с вершинами на четырех молекулах воды, ближайших к данной. Для описания пространственной структуры сетки водородных связей использовались распределения отклонений от идеальной тетраэдричности координационных симплексов [28]. Продуктивность применения таких распределений для анализа геометрических особенностей структуры воды была показана в ряде работ [28–30]. Критерий тетраэдричности может быть записан в следующей форме:

$$D = \sum_{i>j}^{15} (l_i - l_j)/15l^2,$$

где l_i – длина i-го ребра симплекса, l – средняя длина ребра.

Распределение отклонений от идеальной тетраэдричности координационных симплексов для трех концентраций спирта и соли приводится на рис. 3. Предыдущие исследования, посвященные чистой воде и водным растворам, показывали, что распределение координационных симплексов имеет два близких пика [8, 28, 31], первый из них отражает процент "регулярных" тетраэдров, а второй – "разрушенных". При концентрации спирта $x \sim 0.12$ в распределении отсутствует плечо, отвечающее разрушенным тетраэдрам, более того сам пик сдвинут в сторону более упорядоченных тетраэдров. Наличие в растворе ионов не всегда приводит к разрушению тетраэдрической структуры воды. В работе [28] было показано, что молекулы воды во второй сольватной оболочке аниона проявляют большую тетраэдричность, чем в объеме и чистом растворителе. Проведенный анализ отклонений координационных симплексов от идеальной тетраэдричности для трех выбранных подсистем (молекулы воды во второй сольватной оболочке катиона, во второй сольватной оболочке аниона и в объеме) показал, что и в тройной смеси молекулы воды образуют более упорядоченные, чем в объеме, тетраэдры во второй сольватной оболочке анионов (см. рис. 4). Аналогичный процесс происходит в бинарной системе вода–метанол, когда подобным образом упорядоченные тетраэдры из молекул воды образуются под влиянием молекул спирта [8]. Окружение катионов менее тетраэдрично, чем в чистом растворителе (см. рис. 4). Это легко объяснимо, принимая во внимание, что окружение Na^+ имеет октаэдрическую структуру.

С точки зрения геометрической структуры, найденный эффект означает появление тенденции к образованию сольватно-разделенных пар водный тетраэдр–ион. Стерически это способствуют сохранению конфигурации кластеров метанола вокруг водных тетраэдров и как следствие сохранение нелинейного поведения зависимости теплоемкости от состава. Однако при достижении критической концентрации (концентрации, при которой перекрываются 2 сольватные оболочки иона) происходит постепенное исчезновение эффекта на зависимости теплоемкости от состава. Отсюда следует важный вывод о том, что введение в систему ряда солей, содержащих крупные ионы, может привести к существенному

Таблица 4. Состав (%) сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- (в скобках) в смесях метанол–вода (N – число ионных пар в ячейке)

N	MeOH	H_2O	MeOH	H_2O	MeOH	H_2O
	$x = 0.1$		$x = 0.12$		$x = 0.2$	
1	19.57 (19.88)	80.43 (80.12)	21.15 (22.12)	78.85 (78.85)	20.36 (23.41)	79.64 (76.59)
2	20.14 (20.12)	79.86 (79.88)	20.89 (22.10)	79.11 (79.11)	21.34 (22.57)	78.66 (77.43)
3	21.09 (21.15)	78.91 (78.79)	21.09 (21.99)	78.91 (78.01)	21.42 (22.36)	78.68 (77.64)

уменьшению максимума на зависимости теплоемкости от состава, вследствие их стерических особенностей, что и подтверждается в работе [34]. Молекулы спирта, образующие квазистабильные кластеры, могут быть вовлечены в сольватацию ионов, тогда как вовлечение молекул воды в сольватацию ионов затруднено. Таким образом можно ожидать преимущественной сольватации ионов молекулами метанола, что и наблюдается при непосредственном расчете.

Данные по процентному составу сольватных оболочек иона приведены в табл. 4. Некоторые авторы [32–34] считают, что ионы в водно-спиртовых системах преимущественно гидратированы и смена воды на спирт в сольватной оболочке иона происходит только при дефиците воды. Из табл. 4 видно, что в области концентраций спирта, равной 12%, в первой сольватной сфере ионов находится ~20% спирта, т.е. наблюдается

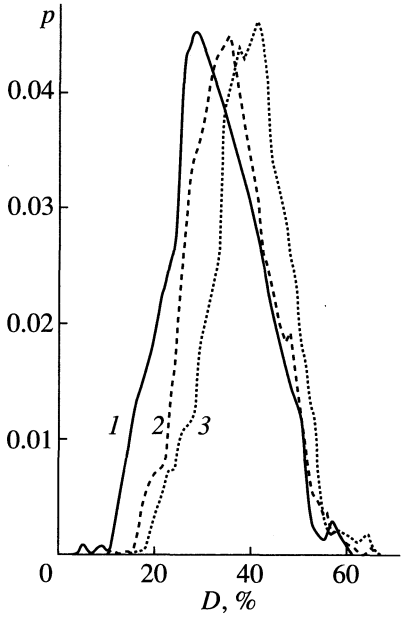


Рис. 4. Распределение вероятности отклонения от идеальной тетраэдричности координационных симплексов (D) для системы вода–метанол $x \sim 0.12$ и восемь ионных пар в случае молекулы воды во второй сольватной оболочке аниона (*1*), в объемной фазе (*2*) и во второй сольватной оболочке катиона (*3*).

преимущественная сольватация ионов спиртом. Последние экспериментальные исследования методами ЯМР смеси вода–метанол–LiCl [35] подтвердили данный вывод.

В широком смысле в изучаемой системе можно считать, что существует несколько видов преимущественной сольватации: сольватации ионов молекулами метанола, сольватации водного тетраэдра молекулами метанола, образовании сольваторазделенных пар ион–водный тетраэдр и наконец – самоассоциации молекул воды и метанола. Все названные типы преимущественной сольватации находятся в тонкой взаимосвязи, так что небольшие изменения концентрации или типа компонента приводят к разрушению рассмотренного баланса. Так, например, введение в систему вместо соли третьего компонента (сильно полярного неэлектролита, например ацетонитрила [36]), приводит к существенному уменьшению гидрофобных эффектов вследствие конкуренции между молекулами ацетонитрила и спирта в сольватной оболочке водных тетраэдров.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32064а и № 98-03-33237а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ben-Nairn A.* Hydrophobic interactions. N.Y.: Plenum Press, 1980. P. 311.
2. *Pangali C., Rao M., Berne B.J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 71. № 7. P. 2982.
3. *Franks F., Ives D.J.C.* // Quart Rev. 1966. V. 20. № 1. P. 1.
4. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С. 312.
5. *Speedy R.J., Mezei M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 171.
6. *Marchese F.T., Beveridge D.L.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. № 4. P. 431.
7. *Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K.* // Chem. Phys. 1991. V. 158. № 1. P. 65.
8. *Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 304.
9. *Колкер А.М., Клопов В.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1206.
10. *Chandrasenkar J., Jorgensen W.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 10. P. 5080.

11. *Covington A.K., Dunn M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V. 85. P. 2827.
12. *Бондарев Н.В., Керн А.П., Цурко Е.Н.* // Укр. хим. журн. 1996. Вып. 63. № 2. С. 13.
13. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 12. P. 2215.
14. *Rahunath B.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 9. P. 3373.
15. *Marcus Y.* // PCCP. 1999. V. I. № 12. P. 2975.
16. *Hawlicka E., Swiatla-Wojcik D.* // Chem. Phys. 1995. V. 195. P. 221.
17. *Hawlicka E., Swiatla-Wojcik D.* // Computers & Chemistry. 1998. V. 22. P. 43.
18. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 17. P. 6908.
19. *Alien M.P., Tildesley D.J.* // Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. P. 212.
20. *Adams D.J., Dubey G.S.* // J. Comp. Phys. 1987. V. 72. P. 156.
21. *Din X., Michaelides E.E.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 4322.
22. *Bopp P., Jancso G., Heinzinger K.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. P. 129.
23. *Marx D., Heinzinger K., Palinkas G.* // Z. Naturforsch. A. 1991. V. 46. № 10. P. 887.
24. *Palinkas G., Riede W.G., Heinzinger K.* // Z. Naturforsch. A. 1977. V. 32. P. 1137.
25. *Noskov S.Y., Kiselev M.G., Kolker A.M.* // Internet. J. Chem. 1998. V. 1. P. 16.
26. *Soper A.K., Neilson G.W. et al.* // J. Phys. C. 1977. V. 10. P. 1793.
27. *Neilson G.W.* // Pure & Appl. Chem. 1993. V. 64. P. 2583.
28. *Kiselev M., Poxieiter M., Seitz-Beywl J., Heinzinger K.* // Z. Naturforsch. A. 1993. B. 48. S. 806.
29. *Ruocco G., Sampoli M., Vallauri R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 8. P. 6167.
30. *Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. P. 917.
31. *Speedy R.J., Mezei M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 1. P. 171.
32. *Covington A.K., Newman K.E., Lilley T.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V. 69. P. 973.
33. *Covington A.K., Newman K.E.* // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 155. P. 153.
34. *Krestov G.A., Kolker A.M., Korolev V.P.* // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 9. P. 593.
35. *Ansari M.S., Ludwig R., Poschi M.* // Z. Phys. Chem. 1997. B. 199. S. 99.
36. *Liu R., Li Z.* // Thermochimica Acta. 1990. V. 169. P. 185.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 453–460

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ АМОРФНЫХ СИСТЕМ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2001 г. Д. К. Белащенко

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 14.12.99 г.

Предложен новый алгоритм построения моделей аморфных систем при абсолютном нуле по известным парным корреляционным функциям (ПКФ), в котором силовые функции последовательно получают малые приращения типа дельта-функции таким образом, чтобы улучшить согласие ПКФ модели с дифракционной (целевой) ПКФ. Дельта-алгоритм применен для построения однокомпонентных моделей по целевым ПКФ, рассчитанным на моделях с парным потенциалом Леннард-Джонса и моделях аморфного железа. Показано, что статическая структура аморфной системы прекрасно воспроизводится, однако, искомые парные силовые функции восстанавливаются неоднозначно; соответственно, неоднозначно восстанавливаются и такие динамические свойства как автокорреляционные функции и плотности колебательных состояний.

В последнее время применяются различные методы расчета свойств жидких и аморфных систем с использованием дифракционных данных о структуре. Такая задача может быть решена путем построения моделей одно- или двухкомпонентных жидких или аморфных веществ методами Монте-Карло, статической релаксации или молекулярной динамики (МД). Проще всего сформулировать такую задачу как чисто геометрическую. В этом случае требуется расположить в пространстве точки (изображающие атомы компонентов) таким образом, чтобы парная корреляционная функция (ПКФ) однокомпонентной системы $g(r)$ или три независимые парциальные ПКФ двухкомпонентной системы для пар 11, 12 и 22 совпали с разумной точностью с соответствующими функциями, полученными для реального вещества с помощью дифракционных методов (рассеяния рентгеновых лучей или нейтронов). Расхождение между дифракционной ("целевой") и модельной ПКФ можно определить как стандартное отклонение ("невязку")

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \qquad (1)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ, $g(r)$ – гистограмма ПКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы ПКФ. Построение искомой модели можно реализовать, например, так называемым обратным методом Монте-Карло [1–3]. Если созданная таким образом модель является адекватной, то ее исследование позволяет получить дополнительные сведения о строении изучаемой системы.

Было предложено несколько алгоритмов, позволяющих при построении модели одновременно рассчитать межчастичный потенциал в приближении парного взаимодействия. Первый был разработан Шоммерсом [4, 5] для однокомпонентных жидкостей и применен далее для двухкомпонентных систем [6]. Он заключается в построении модели вещества методом МД с некоторым пробным парным потенциалом и в коррекции этого потенциала с учетом различия между заданной (целевой) и фактической ПКФ модели. Коррекция проводится по уравнению

$$u_{i+1}(r) = u_i(r) + kT \ln[g_i(r)/g_0(r)], \qquad (2)$$

где $u_i(r)$ – эффективный парный потенциал на i-й итерации, $g_0(r)$ – целевая ПКФ, а $g_i(r)$ – текущая ПКФ на i-й итерации. На каждой итерации алгоритма Шоммерса вычисляется новый парный потенциал, который в принципе может стремиться к такому асимптотическому потенциалу, при котором различие между целевой и фактической ПКФ станет пренебрежимо малым.

Более трудоемок алгоритм, предложенный Реатто [7]. Для вычисления поправки к пробному потенциалу он использует уравнение теории жидкостей, связывающее парный потенциал с корреляционными функциями. Итерационное уравнение Реатто для двух последовательных приближений потенциалов $u_1(r)$ и $u_2(r)$ включает не только ПКФ, но и прямые корреляционные функции, которые необходимо рассчитывать на каждом шаге алгоритма. Поэтому дополнительно к алгоритму Шоммерса этот алгоритм содержит также удлинение модельных ПКФ с помощью уравнения Орнштейна–Цернике. В таком алгоритме обеспечивается сходимость не только пар-

ных корреляционных функций, но и самих структурных факторов – модельного и фактического. По мнению Реатто, при его алгоритме решение сходится к истинному межчастичному потенциалу, в то время как алгоритм Шоммерса может сходиться к иному потенциалу, не соответствующему реальности. Однако, как было показано в [8], алгоритм Реатто также может приводить к результату, отличающемуся от точного. Одна из причин этого – неточность исходных структурных данных (структурных факторов и ПКФ жидкости). Метод Реатто был применен недавно для построения моделей и восстановления парных потенциалов жидкого цезия [9, 10].

Наконец, неплохие результаты дает алгоритм (Менделева–Белащенко) построения модели жидкости по известным ПКФ, связанный с решением на каждой итерации уравнения Борна–Грина–Боголюбова [11, 12]. В [13] показано, что в случае жидкого цезия алгоритмы Шоммерса, Реатто и Менделева–Белащенко дают примерно одни и те же результаты.

В настоящей работе предложен новый алгоритм построения аморфной фазы по заданной ПКФ, пригодный для применения при абсолютном нуле и позволяющий довольно быстро строить механически равновесные модели и восстанавливать межчастичные силы.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ

Модели аморфной фазы, построенные методом статической релаксации, механически равновесны в том смысле, что суммарные силы, действующие на каждую частицу, равны нулю. Поэтому умножение всех межчастичных сил на одно и то же положительное число оставляет систему механически равновесной [14]. Следовательно, при абсолютном нуле структура некристаллической фазы не меняется при умножении всех межчастичных потенциалов и сил на одно и то же положительное число. Однако при ненулевой температуре уравнения теории жидкостей (например, уравнение Перкуса–Йевика) не инвариантны по отношению к этой операции. Поэтому при понижении температуры от области жидкого состояния до нуля структура перестает зависеть от потенциала и становится функцией его градиента. При высоких температурах структура жидкости определяется поведением межчастичного потенциала $u(r)$ (r – расстояние), а при низких (в пределе – при абсолютном нуле) – поведением силовой функции $f(r) = -du(r)/dr$ (интересно, что уравнение теории жидкостей Борна–Грина–Боголюбова "выдерживает" этот переход и позволяет строить модели аморфной фазы даже при абсолютном нуле методом Менделева–Белащенко [12]).

По этой причине не имеет особого смысла строить низкотемпературные модели аморфной фазы непосредственно по известному межчастичному потенциалу, который приходится еще дополнительно обрабатывать для получения силовой функции. Эта обработка достаточно непроста и требует специальной проверки. Алгоритм Шоммерса использует поправки к парному потенциалу, рассчитываемые по разности между модельной и целевой ПКФ. При абсолютном нуле он непригоден именно потому, что структура чувствительна не к потенциалу, а к силовой функции. Поэтому при построении низкотемпературных моделей следует применять иной алгоритм введения поправок к силовой функции.

АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ ПО ЗАДАННОЙ ПКФ

Предлагаемый алгоритм заключается в итерационной коррекции искомой силовой функции малыми возмущениями, имеющими форму дельта-функции. Предположим, что с некоторой исходной силовой функцией $f_0(r)$ построена методом непрерывной статической релаксации (НСР) механически равновесная модель при $T = 0$. Дадим силовой функции возмущение типа дельта-функции. В настоящей работе оно имеет вид, напоминающий функцию Лоренца:

$$\Delta f(r) = \frac{a}{1 + b(r - r_0)^4}\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^2, \qquad (3)$$

где a – амплитуда возмущения; r_0 – координата центра пика дельта-функции; параметр $b \gg 1$ определяет скорость затухания добавки к силовой функции при удалении от точки r_0; $r_{\min}$ – координата точки обращения ПКФ в нуль. (Впрочем, при задании функции $f(r)$ в виде гистограммы достаточно просто изменить элемент гистограммы, относящийся к расстоянию r_0, на небольшую величину, подбираемую эмпирически.) При релаксации модели с новой силовой функцией $f(r) = f_0(r) + \Delta f(r)$ ПКФ модели изменяется на величину $\Delta g(r)$.

В настоящей работе было принято a = 0.001–0.005 эВ/Å, $b = 2.0 \times 10^6$ (при шаге гистограммы ПКФ 0.05 Å). В качестве примера на рис. 1 показано влияние возмущения силовой функции на ПКФ модели аморфного железа (изображенной на рис. 2); графики функций $\Delta f(r)$ и $\Delta g(r)$ (в виде гистограмм с шагом 0.05 Å) приведены для случая, когда возмущение (5) было центрировано в точке с $r_0 = 2.25$ Å. Из рис. 1 видно, что возмущение силовой функции в некоторой точке r_0 приводит к появлению специфического двойного всплеска ПКФ, причем максимум всплеска расположен непосредственно справа от точки r_0. Область всплеска довольно узка и сопровождается со стороны

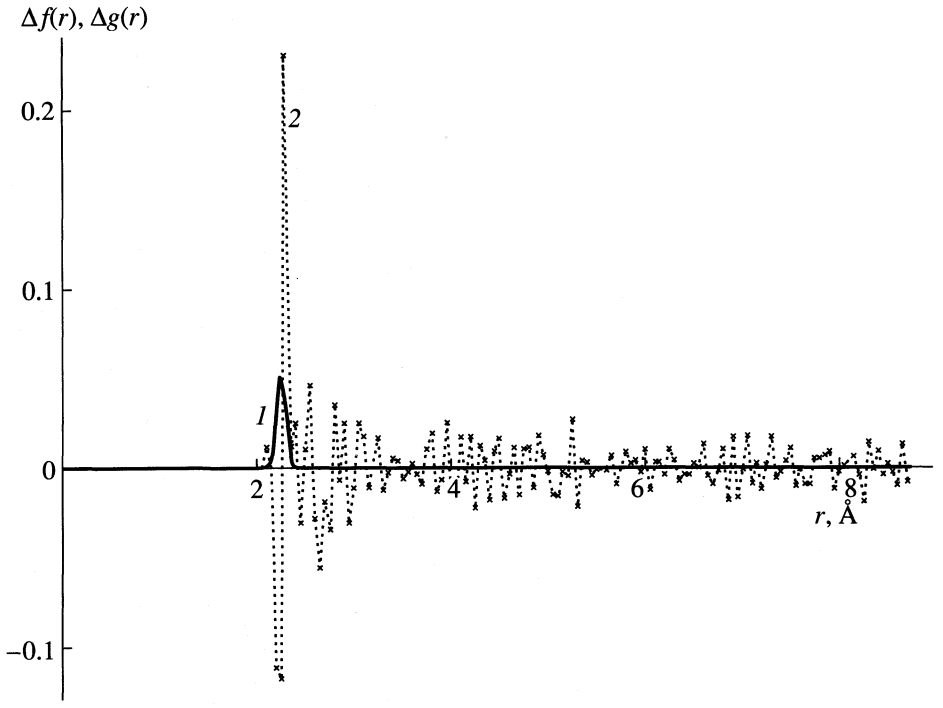


Рис. 1. Влияние дельта-образного возмущения силовой функции на ПКФ модели аморфного железа: *1* – $\Delta f(r)$, *2* – $\Delta g(r)$.

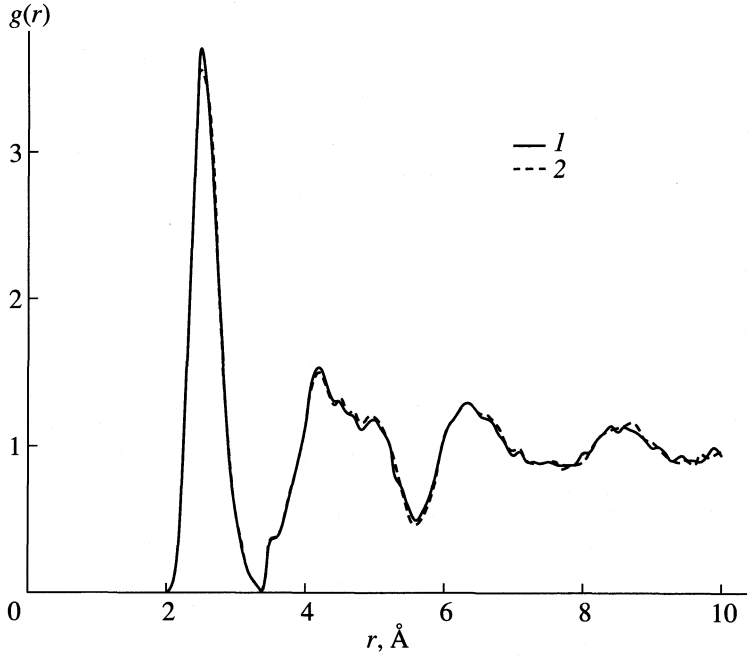


Рис. 2. Парные корреляционные функции моделей аморфного железа при $T = 0$; *1* – моделирование методом НСР с парной силовой функцией Пака–Доямы ("целевая ПКФ"); *2* – ПКФ модели, построенной дельта-алгоритмом с использованием целевой ПКФ. Затравочная силовая функция $f_0(r) = ar^{-6}$.

больших расстояний мелкой рябью функции $\Delta g(r)$ с незначительной амплитудой.

Этот результат и является основой нового алгоритма. Предположим, что целевая и модельная ПКФ пересекаются в некоторой точке с координатой r_s, расположенной между i- и $(i + 1)$-м элементами гистограммы ПКФ. Если справа от точки i модельная ПКФ идет ниже целевой, то положительная добавка $\Delta f(r)$, центрированная в этой точке, увеличит модельную ПКФ в точке $i + 1$ и

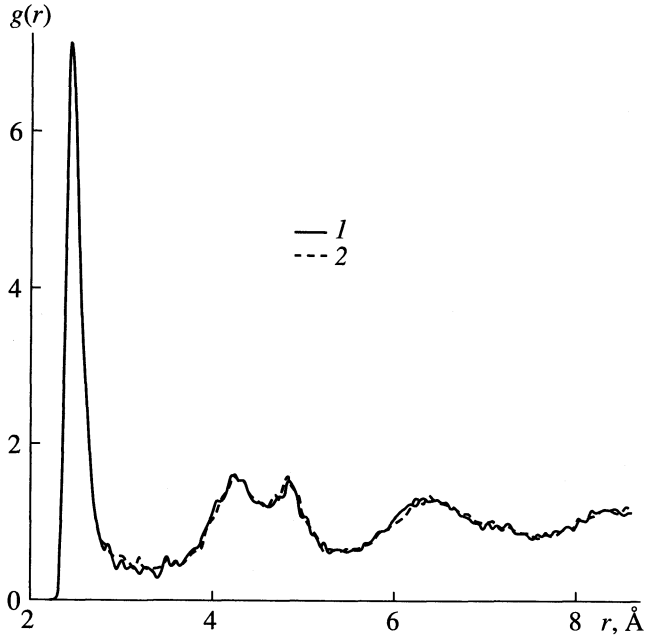


Рис. 3. Парные корреляционные функции моделей при $T = 0$; *1* – моделирование методом НСР с парной силовой функцией Леннард-Джонса ("целевая ПКФ"); *2* – ПКФ модели, построенной дельта-алгоритмом с использованием целевой ПКФ. Затравочная силовая функция $f_0(r) = ar^{-6}$.

уменьшит ее в точке i, т.е. улучшит согласие целевой и модельной ПКФ. Выполнение этой операции в каждой точке пересечения обеих ПКФ в процессе релаксации должно привести к постепенному устранению точек пересечения двух ПКФ, т.е. к сближению указанных функций. Для краткости будем называть этот алгоритм "дельта-алгоритмом".

При выбранных нами значениях параметров $a \le 0.005$ эВ/Å и $b = 2.0 \times 10^6$ дельта-алгоритм работает достаточно устойчиво. Кроме того, было применено квадратичное демпфированное сглаживание расчетной силовой функции по пяти точкам гистограммы на тех интервалах расстояния, где расчетная силовая функция получается в виде зубчатой кривой.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И НЕПРЕРЫВНОЙ СТАТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ. ПОСТРОЕНИЕ ЦЕЛЕВЫХ МОДЕЛЕЙ

В настоящей работе при построении моделей при абсолютном нуле применялся метод НСР [15], а при построении моделей с положительной температурой – метод МД. В методе НСР на каждом шаге все частицы смещаются в направлении равнодействующих сил на одно и то же расстояние, которое в процессе релаксации постепенно уменьшается до величины порядка амплитуды нулевых колебаний (обычно до 0.01 Å). В случае МД применяли алгоритм Л. Верле. Релаксацию вели до тех пор, пока термодинамические свойства и ПКФ системы не переставали систематически изменяться.

Следует отметить особенности указанных методов, связанные с применением потенциалов межчастичного взаимодействия в виде таблицы с заданным шагом по расстоянию. При вычислении межчастичных сил требуется проводить дифференцирование потенциала, что представляет определенные трудности в случаях, когда он быстро изменяется с расстоянием. Поэтому необходима проверка того, достаточно ли адекватен применяемый в работе метод численного дифференцирования потенциала (этот вопрос обсужден в [8]). Если же при расчетах используются непосредственно силовые функции, то расчет межчастичных сил можно проводить, используя квадратичную интерполяцию данных таблицы силовых функций, заданной с достаточно малым шагом (например, 0.05 или 0.10 Å).

В настоящей работе исходные ("целевые") модели с парным потенциалом Леннард-Джонса

$$u(r) = 4\varepsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] \qquad (4)$$

или Пака–Доямы

$$u(r) = \begin{cases} -0.188917(r - 1.82709)^4 + \\ +1.70192(r - 2.50840)^2 - 0.198294, \\ r < 3.44 \text{ Å}, \\ 0, \quad r > 3.44 \text{ Å} \end{cases} \qquad (5)$$

были построены методом НСР по "целевым" парным силовым функциям, заданным алгебраически. Модели содержали по 686 частиц в основном кубе с длиной ребра 20.02 Å, с периодическими граничными условиями. При построении целевых моделей (при абсолютном нуле) вначале проводили методом НСР несколько прогонов длиной по 200 шагов для достижения механического равновесия системы. Окончательный шаг смещения частиц равнялся 0.01 Å. Затем длину прогонов увеличивали до 500 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ. Средний квадрат смещения частиц к концу прогона не превосходил 5×10^{-5} Å^2.

Для потенциала Леннард-Джонса (4) приняты значения параметров $\varepsilon = 1$ эВ, $r_0 = 2.284$ Å, радиус обрыва потенциала 8.70 Å, шаг гистограммы расчетной ПКФ 0.05 Å. При абсолютном нуле энергия целевой системы (без поправки на обрыв потенциала) равнялась –7.685 эВ/ат, давление 0.048 ГПа. ПКФ этой модели показана на рис. 3.

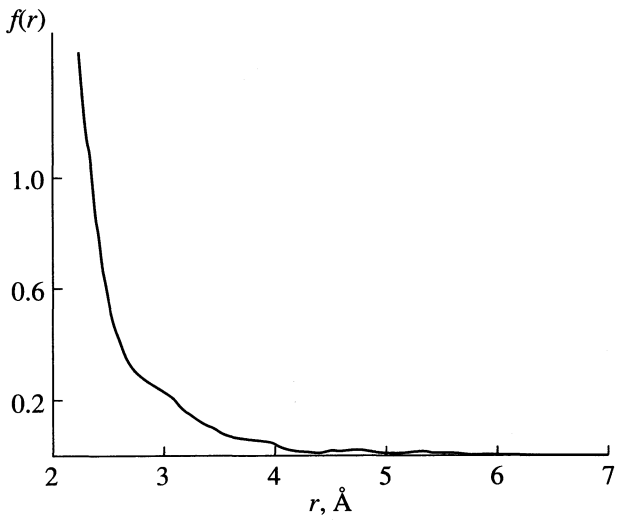


Рис. 4. Эффективная парная силовая функция, восстановленная по ПКФ целевой модели, построенной с силовой функцией Леннард-Джонса. Затравочная силовая функция $f_0(r) = ar^{-6}$.

Аналогично была построена целевая модель с парным потенциалом Пака–Доямы [16], предложенным для получения близкого к фактическому фононного спектра ОЦК-железа (5). В случае аморфного железа число частиц было равно 686, а ребро основного куба (20.02 Å) выбрано так, чтобы плотность системы отвечала реальной плотности аморфного железа при нормальной температуре. Шаги смещения НСР и гистограммы ПКФ те же, что и для моделей с потенциалом Леннард-Джонса, радиус обрыва потенциала 3.44 Å. Энергия системы составила –1.3786 эВ/ат, давление 4.95 ГПа. ПКФ этой модели показана на рис. 2.

ПРОВЕРКА ДЕЛЬТА-АЛГОРИТМА НА МОДЕЛЯХ С ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРД-ДЖОНСА И ПАКА–ДОЯМЫ

При запуске программы следует задать исходную ("затравочную") силовую функцию, которая затем будет корректироваться с помощью дельта-алгоритма. В настоящей работе применяли либо чисто отталкивательную затравочную функцию вида ar^{-6}, либо силовую функцию потенциала Леннард-Джонса. Вначале в качестве исходного приближения выбрали силовую функцию вида $f_0(r) = ar^{-6}$ (значение параметра a несущественно). На построение модели при абсолютном нуле по целевой ПКФ с помощью дельта-алгоритма понадобилось несколько десятков итераций метода. Сближение целевой и модельной ПКФ происходит достаточно быстро. На рис. 3 штриховой линией показана ПКФ модели, построенной дельта-алгоритмом. Обе ПКФ почти сливаются, невязка R_g между ними составляет всего 0.0572. Видно, что предлагаемый метод построения позволяет воспроизвести почти всю тонкую структуру целевой ПКФ.

Аналогичные результаты показаны на рис. 2 для моделей аморфного железа. Здесь получена еще меньшая невязка (R_g = 0.0436) и также воспроизводится тонкая структура целевой ПКФ. Судя по величинам R_g, согласие между целевыми и модельными ПКФ очень хорошее и меньше неточности расчета реальных целевых (дифракционных) ПКФ.

На рис. 4 и 5 показаны восстановленные дельта-алгоритмом межчастичные силовые функции (полученные с точностью до произвольного положительного множителя). Они непохожи на те, с которыми были построены целевые модели.

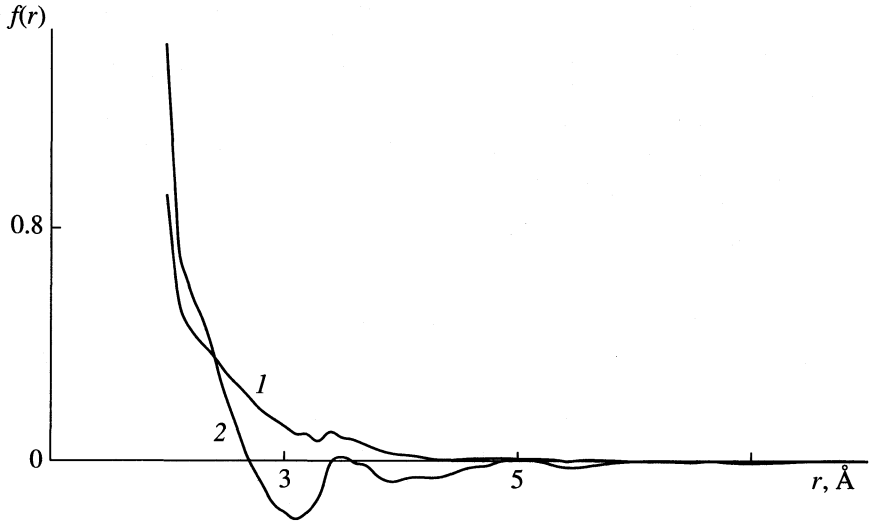


Рис. 5. Эффективные парные силовые функции, восстановленные по ПКФ целевой модели аморфного железа, построенной с силовой функцией Пака–Доямы; затравочная силовая функция: *1* – $f_0(r) = ar^{-6}$, *2* – Леннард-Джонса.

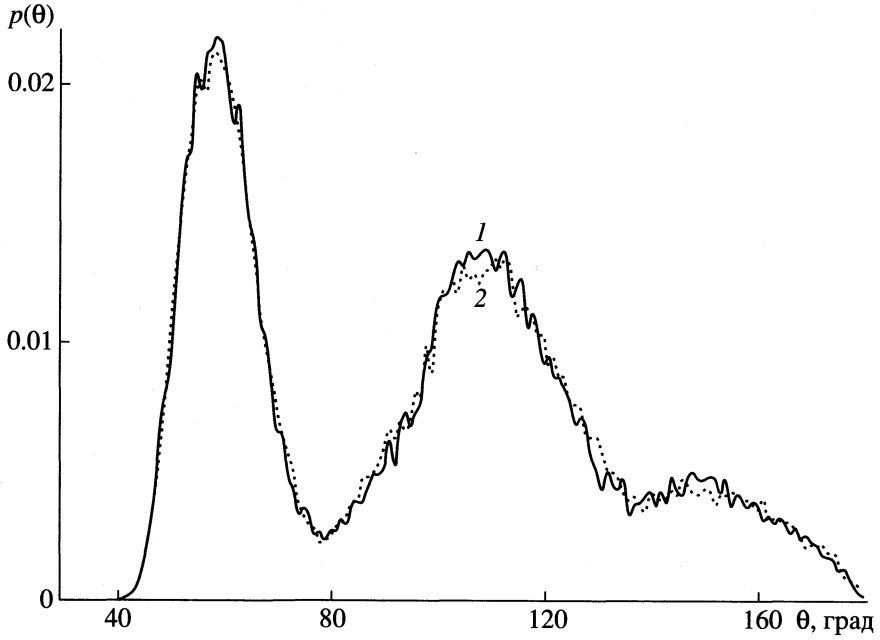


Рис. 6. Распределения азимутальных углов моделей аморфного железа при $T = 0$; *1* – целевая модель, построенная с силовой функцией Пака–Доямы, *2* – модель, построенная дельта-алгоритмом по ПКФ целевой модели с затравочной силовой функцией $f_0(r) = ar^{-6}$.

Действительно, силовая функция потенциала Леннард-Джонса имеет как отталкивательную, так и притягивающую области, т.е. силовая функция должна с ростом расстояния менять знак с плюса на минус. Однако функция, показанная на рис. 4, существенно положительная. Это означает, что восстановление межчастичных силовых функций приводит к неоднозначному результату: различным силовым функциям отвечает одна и та же статическая структура аморфной фазы (при реально достижимых невязках R_g).

Следует отметить, что эта неоднозначность присуща всем методам построения моделей и восстановления межчастичного взаимодействия по статической структурной информации (т.е. по структурному фактору или ПКФ) [17]. Особенно наглядно эта неоднозначность видна на примере восстановления дельта-алгоритмом силовой функции по ПКФ целевой модели, построенной с потенциалом Пака–Доямы (5). В этом случае в качестве затравочной силовой функции дельта-алгоритма были выбраны две различные функции: чисто отталкивательная функция $f_0(r) = ar^{-6}$ и силовая функция, соответствующая потенциалу Леннард-Джонса. Обе восстановленные силовые функции показаны на рис. 5. Видно, что они сильно отличаются друг от друга, наследуя основные черты затравочной силовой функции. Кривая *1* проходит в положительной области, а кривая *2* – через отрицательный минимум и напоминает силовую функцию Леннард-Джонса (за исключением второго и третьего минимумов справа от основного минимума). Силовая функция *1* приводит к невязке ПКФ $R_g = 0.0436$ (см. рис. 2), а функция 2 – лишь к немного большей невязке $R_g = 0.0752$.

Следует выяснить, влияет ли различие между целевыми и восстановленными силовыми функциями на иные структурные характеристики, кроме ПКФ. На рис. 6 показаны распределения азимутальных углов для троек ближайших соседей

Распределения многогранников Вороного (МВ) в моделях аморфного железа

Модель	V, Å^3	α_{sv}	s, Å^2	V_{min}, Å^3	V_{max}, Å^3
1	11.700 ± 0.658	0.7385 ± 0.0174	1.982 ± 0.836	10.094	13.936
2	11.700 ± 0.362	0.7402 ± 0.0141	1.982 ± 0.835	10.571	12.977
3	11.700 ± 0.620	0.7401 ± 0.0154	1.980 ± 0.834	9.699	13.846

Обозначения: V – объем МВ, α_{sv} – коэффициент сферичности, s – суммарная площадь граней МВ, V_{min} – минимальный объем МВ в модели, V_{max} – максимальный объем МВ в модели. Модель 1 – целевая, модели 2 и 3 – дельта-алгоритм с затравкой $f_0(r) = ar^{-6}$ и леннард-джонсовской функцией $f(r)$ соответственно.

в моделях аморфного железа – целевой и построенной по целевой ПКФ с помощью дельта-алгоритма при выборе чисто отталкивательной затравки. Видно, что они практически совпадают. Следовательно, такие характеристики статической структуры, как распределения азимутальных углов, также хорошо воспроизводятся одновременно с ПКФ целевой модели.

В таблице приведены характеристики распределений многогранников Вороного (МВ) для трех моделей аморфного железа: целевой (построенной методом НСР с силовой функцией Пака–Доямы) и двух других, построенных с помощью дельта-алгоритма с различными затравочными силовыми функциями. Судя по ширине распределения объемов МВ, модель 2 несколько более упорядочена, чем другие. Это объясняется, видимо, тем, что ее силовая функция изменяется наиболее плавно по сравнению с двумя другими. По коэффициентам сферичности и площади граней МВ заметное различие между моделями отсутствует. Нет и существенного различия между распределениями типов МВ в моделях.

Итак, предложенный в настоящей работе дельта-алгоритм позволяет успешно восстановить статическую структуру аморфных систем при абсолютном нуле и одновременно найти такой межчастичный потенциал, который обеспечивает механическое равновесие построенной модели. Этот алгоритм может быть легко обобщен на случай многокомпонентных аморфных систем.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСТРОЕННЫХ МОДЕЛЕЙ

Несмотря на отличное согласие статических структур целевых и построенных дельта-алгоритмом моделей, динамические свойства их могут отличаться вследствие заметного различия целевых и восстановленных силовых функций. Для проверки этого были рассчитаны автокорреляционные функции скоростей и найдены спектры частот колебаний во всех моделях.

Автокорреляционная функция скоростей определяется формулой

$$V(t) = \langle \mathbf{v}_i(t)\mathbf{v}_i(0)\rangle / \langle \mathbf{v}_i(0)\mathbf{v}_i(0)\rangle, \qquad (6)$$

где $\mathbf{v}_i(t)$ – вектор скорости i-й частицы в момент времени t, а усреднение проводится по всем частицам. Кроме усреднения по частицам, проводилось еще и усреднение по различным начальным состояниям модели. Для каждой модели использовали по 190 автокорреляционных функций, рассчитанных по отношению к различным, сдвинутым по времени начальным состояниям.

Для расчета автокорреляционной функции скоростей каждую модель, построенную методом НСР, релаксировали методом МД при 10 K в течение 1200 шагов по времени. Длина шага составляла $0.02t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени. Ее рассчитывали по соотношению ⟨единица энергии⟩ = ⟨единица массы⟩ × (⟨единица скорости⟩)^2. При выборе основных единиц 1 эВ, 1 Å и массы атома железа получается $t_0 = 7.608 \times 10^{-14}$ с. Осцилляции автокорреляционных функций практически полностью затухают при $t/t_0 > 10$.

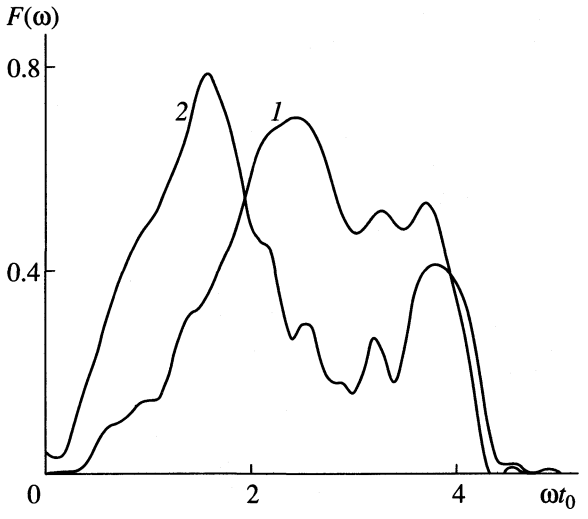


Рис. 7. Плотности колебательных состояний моделей аморфного железа вблизи $T = 0$; *1* – целевая модель, *2* – модель, построенная дельта-алгоритмом по ПКФ целевой модели с затравочной силовой функцией $f_0(r) = ar^{-6}$.

Для расчета плотности колебательных состояний $F(\omega)$ (ω – частота) следует вычислить интеграл

$$F(\omega) = c\int_0^\infty V(t)\cos(\omega t)dt, \qquad (7)$$

где c – множитель, нормирующий полное число состояний на $3N$ (N – число частиц). На рис. 7 показаны плотности колебательных состояний целевой модели железа и модели железа, построенной с помощью дельта-алгоритма. Восстановленная силовая функция модели железа, определяемая в алгоритме с точностью до произвольного положительного множителя, была нормирована так, чтобы совпали верхние границы спектров частот обеих моделей. Видно, что полученные плотности состояний значительно отличаются друг от друга. Отсюда следует, что динамическое поведение целевой и восстановленной моделей различно, несмотря на хорошее согласие статических структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, дельта-алгоритм вполне подходит для построения механически равновесных моделей

аморфной фазы и исследования таких ее структурных свойств, как ПКФ, распределения координационных чисел, азимутальных углов и т.д. Однако восстановление межчастичной силовой функции (с учетом большой трудности получить невязки $R_g < 0.01$) происходит неоднозначно. Ясно, что если одна и та же модель аморфного тела находится в механическом равновесии при включении любой из двух силовых функций $f_1(r)$ и $f_2(r)$ (как в нашем случае с моделью аморфного железа), то она останется механически равновесной (и устойчивой) при включении гибридной силовой функции $f_3(r) = \alpha f_1(r) + \beta f_2(r)$ с любыми положительными коэффициентами α и β. В этом смысле задача восстановления межчастичного потенциала по целевой ПКФ имеет при ее практической реализации бесчисленное множество решений. Наилучшей из этого множества будет такая силовая функция, которая даст наилучшее согласие расчетной плотности колебательных состояний с фактической плотностью.

Таким образом, дельта-алгоритм позволяет строить механически равновесные модели аморфной фазы при $T = 0$ в отличном согласии с целевыми ПКФ. При этом очень хорошо согласуются с целевыми и остальные статические структурные характеристики. Однако задача решается неоднозначно в отношении восстановленной межчастичной силовой функции, которая зависит от выбора исходной затравочной силовой функции. Следовательно, задача восстановления силовой функции по известной ПКФ имеет множество решений при ее практической реализации в рамках реально достижимого значения невязок R_g между ПКФ целевой и восстановленной моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaplow R., Rowe T.A., Averbach B.K.* // Phys. Rev. 1968. V. 168. № 3. P. 1068.
2. *Евдокименко О.А., Штейнберг А.С., Барбаш Е.Л.* // Расплавы. 1987. № 2. С. 63.
3. *McGreevy R.L.* // J. Non-cryst. Solids. 1993. V. 156–158. P. 949.
4. *Schommers W.* // Phys. Rev. 1983. V. 28A. P. 3599.
5. *Schommers W.* // J. Non-cryst. Solids. 1984. V. 61–62. Pt. 1. P. 571.
6. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 72.
7. *Reatto L.* // Phil. Mag. A. 1988. V. 58. № 1. P. 37.
8. *Белащенко Д.К.* // Металлы. 1998. № 4. С. 101.
9. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Журн. эксперим. и теор. физики. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
10. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3303.
11. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 1412.
12. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // Металлы. 1993. № 5. С. 80.
13. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
14. *Белащенко Д.К.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 2. С. 156.
15. *Белащенко Д.К.* // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 60. № 6. С. 1076.
16. *Yamamoto R., Matsuoka H., Doyama M.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 45. P. 305.
17. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1999. Т. 43. № 5. С. 786.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 461–466

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193/194:539.27

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ РАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. И. В. Кочиков*, Ю. И. Тарасов, В. П. Спиридонов**, Г. М. Курамшина**, А. С. Саакян**, Ю. А. Пентин****

**Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*

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

Поступила в редакцию 14.12.99 г.

На примере молекулы SO_2 рассмотрены пути использования квантово-механических кубических силовых полей при совместной обработке данных колебательной спектроскопии и газовой электронографии. Исследовано влияние уровня теоретического расчета, а также априорных ограничений в виде масштабирования силовых постоянных на определяемые равновесные геометрические параметры.

Метод газовой электронографии позволяет получать ценную информацию относительно геометрической структуры и динамики молекул [1]. Однако надежность структурного анализа падает с ростом числа определяемых геометрических и колебательных параметров, в особенности при наличии в молекуле близких по величине межъядерных расстояний. В рутинных электронографических исследованиях при определении термически-средних параметров эта трудность обычно преодолевается, по крайней мере, частично, путем привлечения спектральных данных и результатов неэмпирических расчетов [1]. Для определения равновесной структуры молекул дополнительно необходимы сведения об ангармонических колебательных параметрах, которые в большинстве случаев не могут быть найдены при решении обратной задачи из-за малой чувствительности к ним интенсивности рассеяния. К тому же, несмотря на впечатляющие успехи лазерной спектроскопии высокого разрешения в последние десятилетия, спектральное определение ангармонической части потенциальной функции оказалось возможным лишь для небольшого числа сравнительно простых молекул.

В качестве альтернативы при определении равновесных структур в наших исследованиях молекул бензола [2] и *п*-фторбензальдегида [3] успешно использовалось морзе-подобная ангармоническая потенциальная функция для каждого трехатомного фрагмента исследуемой молекулы с константами Морзе, рассчитанными из спектральных измерений двухатомных молекул [4–6]. На основе этой простой полуэмпирической модельной функции оказалась возможной оценка постоянных вклада ангармоничности не только для валентных и деформационных колебаний, но и для ангармонических констант взаимодействия связей и взаимодействия связей и углов.

Весьма привлекательным представляется использование в электронографическом определении равновесных структур данных квантово-механических расчетов, поскольку в последнее десятилетие в результате совершенствования вычислительных методов и создания развитых комплексов программ квантовой химии типа GAUSSIAN9X и GAMESS открылась реальная перспектива теоретической оценки не только квадратичных, но и кубических констант молекулярного силового поля. Такой подход использовался при изучении равновесных структур молекул методом микроволновой спектроскопии. В работе [7] приведен список молекул, для которых была успешно определена равновесная структура путем введения в моменты инерции, определенные для основного состояния, колебательных поправок, рассчитанных из неэмпирических оценок кубических постоянных силового поля. В электронографическом структурном анализе теоретически рассчитанные кубические силовые постоянные были впервые использованы в работе [8] для пересчета экспериментально найденных термически-средних геометрических параметров молекулы метилфторида в равновесные.

Ранее нами были предложены регуляризирующие алгоритимы для решения обобщенной обратной задачи структурной химии [2, 3], в которых данные квантово-механического расчета включаются непосредственно в вычислительную схему в качестве стабилизатора регуляризованного решения, получаемого в рамках гармоничес-

кой модели. В настоящей работе на примере молекулы SO_2 исследована другая возможность – получения из совместного анализа спектральных и электронографических экспериментальных данных параметров равновесной геометрии молекул при включении в вычислительную процедуру данных квантово-механического расчета, выполненного в ангармоническом приближении.

В рамках используемого подхода, основанного на теории регуляризации некорректно поставленных задач [9], создан регуляризирующий алгоритм, в котором параметры равновесной конфигурации молекулы определяются совместно с параметрами силового поля путем минимизации функционала Тихонова следующего вида:

$$M^{\alpha}[R_e, F_h, F_{anh}] = \left\|\omega^2(R_e, F_h) - \omega^2_{exp}\right\|^2 + \\ + \left\|I(s, R_e, F_h, F_{anh}) - I_{exp}(s)\right\|^2 + \alpha\left\|F_h - F_h^0\right\|^2, \quad (1)$$

где $R_e = \{r_e\}$ – набор параметров, определяющих равновесную геометрию молекулы; $\{F_h, F_{anh}\}$ – набор искомых параметров гармонической и кубической частей силового поля соответственно, а параметры F_h^0 соответствуют гармонической части силового поля, полученного из теоретического расчета. Экспериментальные данные представлены набором частот ω_{exp} и измеренной функцией интенсивности рассеяния $I_{exp}(s)$; $\omega(R_e, F_h)$ и $I(s, R_e, F_h, F_{anh})$ представляют их вычисляемые (через равновесную геометрию и силовое поле) значения. Детали регуляризирующего алгоритма и принцип выбора параметра регуляризации α можно найти в [9]. Как видно из формы функционала (1), ангармоническая часть силового поля учитывается при расчете структурных параметров.

В представленном функционале (1) по сравнению с приведенным в [2] отсутствует член стабилизатора, связанного с отклонением от заданного начального приближения рассчитанной молекулярной геометрии, поскольку рассматриваемая обратная задача для молекулы SO_2 устойчива относительно определения структурных параметров.

Постановка обратной задачи предполагает возможность использования различных априорных ограничений на величины силовых постоянных [10]. В данном случае при решении задачи (1) матрица квадратичных силовых постоянных была параметризована с помощью масштабирующих множителей Пулаи $\gamma_i (f_{ij} = f^0_{ij}\gamma_i^{1/2}\gamma_j^{1/2})$ [11]. Регуляризирующий алгоритм решения обратной колебательной задачи в рамках такой модели был предложен в [12]. Кубические силовые постоянные задавались через рассчитываемые в процессе минимизации функционала (1) масштабирующие множители для квадратичной матрицы с помощью следующих соотношений:

$$f_{ijk}(\text{масш.}) = f^0_{ijk}\gamma_i^{1/2}\gamma_j^{1/2}\gamma_k^{1/2}, \quad (2)$$

$$f_{ijk}(\text{масш.}) = f^0_{ijk}\gamma_i^{1/3}\gamma_j^{1/3}\gamma_k^{1/3}, \quad (3)$$

где f^0_{ijk} – исходное значение кубической силовой постоянной из теоретических расчетов. Первый способ ограничений на величины кубических силовых постоянных (с использованием координат симметрии) был предложен в работах Кондо с соавт. [13, 14] и соответствует масштабному преобразованию используемых координат. Особенностью второго способа ограничений, предложенного нами в [15], является сохранение отношения $a_i = -f_{iii}/3f_{ii}$, являющегося аналогом параметра a_M функции Морзе для одномерного осциллятора.

В качестве приложения предложенного алгоритма были выполнены расчеты для молекулы SO_2, поскольку для нее имеются достаточно надежные электронографические экспериментальные данные, а также известны эмпирические оценки постоянных ангармоничности и кубического силового поля [16–19]. Квантово-механические расчеты (с помощью комплекса программ Гаусиан 94 [20]) проведены на различных теоретических уровнях (как в рамках хартри-фоковской модели, так и с учетом корреляции электронов в различных приближениях – в рамках теории возмущений второго порядка [21] и с использованием трехпараметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янг–Парра [22]) с рядом стандартных базисных наборов. В табл. 1 представлены величины оптимизированных равновесных геометрических параметров (расстояния r_e(S–O) и угла α_e(OSO)), а также квадратичных и кубических силовых постоянных и частот колебаний, и рассчитанных по теоретическим колебательным поправкам $\langle\Delta r(\text{S–O})\rangle$ и $\langle\Delta r(\text{O}\cdots\text{O})\rangle$ к межъядерным расстояниям, амплитуд колебаний пар атомов l(S–O) и l(O···O), и, наконец, констант асимметрии κ(S–O) и κ(O···O) соответствующих термов кривой интенсивности рассеяния. В табл. 1 представлены также известные из литературы [16] экспериментальные оценки гармонических частот колебаний, эмпирические квадратичные и кубические силовые постоянные, для сопоставления приведены рассчитанные нами по этим эмпирическим данным величины колебательных поправок, амплитуд колебаний и констант асимметрии.

Из данных табл. 1 следует, что для молекулы SO_2 широко используемые в настоящее время для рутинных расчетов квантово-механические методы даже при использовании достаточно развитых базисных наборов не воспроизводят с удовлетворительной точностью (в пределах экспериментальной погрешности) известные эксперимен-

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические параметры SO_2

Параметр	I	HF		MP2		B3LYP		
		6-31G*	6-311 + G*	6-31G*	6-311 + G*	6-31G*	6-311 + G*	aug-cc-pVTZ
r_e (S–O)	1.4308(1)	1.414	1.408	1.478	1.468	1.464	1.458	1.451
$\angle_e$ (OSO)	119.32 (1)	118.8	118.6	119.8	119.2	119.1	118.8	118.2
ω_1	1167	1358	1351	1078	1073	1140	1131	1157
ω_2	526	592	597	486	489	502	503	513
ω_3	1381	1568	1547	1305	1285	1337	1310	1337
f_{rr}	10.332	13.58	13.37	8.94	8.78	9.69	9.43	9.85
$f_{rr'}$	0.081	0.26	0.38	0.14	–0.15	0.03	0.15	0.14
$f_{r\alpha}$	0.325	0.30	0.39	–0.25	0.19	0.18	0.21	0.22
$f_{\alpha\alpha}$	1.608	2.09	2.10	1.54	1.54	1.61	1.61	1.66
$-\tilde{f}_{rrr}$	71.08 (34)	85.95	87.53	56.94	58.38	62.61	63.38	67.22
$-\tilde{f}_{rrr'}$	1.17 (32)	0.93	1.17	0.40	0.56	0.07	0.22	–1.99
$-\tilde{f}_{rr\alpha}$	1.36 (10)	0.83	1.09	0.42	0.78	0.34	0.75	3.08
$-\tilde{f}_{rr'\alpha}$	0.76 (3)	0.65	0.90	0.29	0.49	0.48	0.57	2.94
$-\tilde{f}_{r\alpha\alpha}$	1.80 (14)	1.95	2.04	1.59	1.72	1.61	1.77	0.44
$-\tilde{f}_{\alpha\alpha\alpha}$	2.46 (12)	2.04	2.40	1.41	1.93	1.65	2.02	2.83
$-f_{rrr}$	70.85	85.60	87.21	56.71	58.16	62.36	63.14	66.97
$-f_{rrr'}$	1.24	1.05	1.28	0.47	0.63	0.02	0.30	–1.91
$f_{rr\alpha}$	–0.50	0.38	0.02	0.47	0.04	0.57	0.09	–2.20
$-f_{rr'\alpha}$	2.07	2.28	2.55	1.35	1.56	1.63	1.70	4.13
$f_{r\alpha\alpha}$	0.76	1.46	1.31	0.58	0.40	0.84	0.62	2.05
$-f_{\alpha\alpha\alpha}$	1.76	1.41	1.61	1.10	1.52	1.26	1.55	2.34
a_M (S–O)	2.29	2.11	2.18	2.12	2.22	2.15	2.24	2.27
a_M ($\angle$OSO)	0.51	0.33	0.38	0.31	0.42	0.34	0.42	0.57
Δr (S–O)	0.0047	0.0037	0.0039	0.0050	0.0052	0.0046	0.0048	0.0042
Δr (O···O)	0.0078	0.0056	0.0058	0.0076	0.0083	0.0070	0.0077	0.0089
l (S–O)	0.0352	0.0328	0.0329	0.0364	0.0366	0.0357	0.0360	0.0356
l (O···O)	0.0551	0.0513	0.0510	0.0588	0.0586	0.0573	0.0572	0.0566
κ (S–O)	0.59	0.49	0.43	0.64	0.68	0.60	0.64	0.61
κ (O···O)	0.71	0.29	0.34	0.72	0.96	0.56	0.76	0.77

Примечание. Значения межъядерных расстояний и амплитуд колебаний пар атомов – в Å, углов – в град, параметров асимметрии κ – в 10^{-6} Å^3, частот – в см$^{-1}$, морзе-подобного параметра $a_M = f_{iii}/3f_{ii}$ – в Å^{-1}, силовых постоянных – в мдин/Å^{-2}, мдин/Å, мдин, мдин Å соответственно. С столбце I приведены экспериментальные значения [16] и параметры, рассчитанные нами на их основе. В скобках – стандартное отклонение.

тальные данные для равновесных геометрических параметров и не могут достигнуть точности современных структурных методов. Это вполне согласуется с оценками возможностей квантово-механических методов [23] и свидетельствует о том, что теоретические расчеты пока не могут заменить электронографический эксперимент и сравниться с ним в точности определения геометрических параметров даже для таких небольших молекул.

Что касается частот колебаний, то расчеты в рамка хартри-фоковской модели, как и следовало

ожидать, существенно завышают величины частот молекулы SO_2, а учет корреляции электронов (как в рамках теории возмущений второго порядка, так и в рамках теории функционала плотности) приводит к недооценке частот колебаний. Однако следует отметить, что в целом, функционал B3LYP позволяет получить вполне удовлетворительные значения как структурных параметров, так и частот колебаний, особенно при использовании корреляционно-согласованного базисного набора [24] (последний столбец табл. 1). Отметим также, что расчет на уровне MP2/6-311 + G^* дает отрицательную величину для силовой постоянной $f_{rr'}$, в отличие от всех остальных использованных теоретических расчетов.

Особый интерес представляет анализ полученных ангармонических силовых полей. Исходные кубические силовые постоянные в декартовых координатах были пересчитаны нами к системе естественных внутренних координат – как криволинейных, так и линеаризованных. В первом случае константы помечены волнистой чертой. Можно отметить завышение (по сравнению с известными из литературы эмпирическими данными) диагональных квадратичных и наибольшей кубической (f_{rrr}) констант силового поля в методе Хартри–Фока и некоторое занижение этих же постоянных при использовании теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка. Значения недиагональных кубических констант могут существенно отличаться друг от друга, особенно заметно выделяются полученные методом функционала плотности B3LYP с базисом aug-cc-pVTZ. Однако оказалось, что на поправки к расстояниям $\langle \Delta r \rangle$ влияет лишь значение доминирующего ангармонического члена f_{rrr}, а более тонкие детали проявляются на параметрах асимметрии (заметим, что если оставить только диагональные кубические члены, даже знак этого параметра для несвязанных расстояний воспроизвести не удается). Интересной особенностью представленных силовых полей является сравнительное постоянство отношения $\tilde{f}_{rrr}/f_{rr}$, слегка возрастающего при улучшении качества базисного набора.

Сопоставление эмпирических и теоретических величин, приведенных в нижней части табл. 1, касающихся поправок к структурным параметрам, рассчитываемым с кубической частью потенциальной функции, показывает, что эти молекулярные характеристики не демонстрируют существенной зависимости от уровня квантово-механического расчета и на всех использованных уровнях воспроизводятся с удовлетворительной для структурного анализа точностью.

Далее с помощью минимизации приведенного выше функционала (1) был решен ряд обратных задач для молекулы SO_2. В качестве экспериментальных частот колебаний были использованы данные [18]. В табл. 2 представлены результаты совместного решения обратной структурной и динамической задачи с использованием электронографических, спектральных и квантово-механических данных при представлении силовых постоянных с помощью множителей Пулаи, как было указано выше. Для гармонической части силового поля были введены два масштабирующих множителя (для силовых постоянных связи S–O и валентного угла). Отметим, что использованное представление гармонической матрицы силовых постоянных оказывается слишком жестким, и полученные матрицы не воспроизводят экспериментальных частот в пределах заданной погрешности (± 5 см$^{-1}$). Величины полученных масштабирующих множителей для данного теоретического уровня оказываются очень близкими для разных типов координат. Близкими оказываются и окончательные результаты для структурных параметров и гармонических силовых постоянных для различных теоретических уровней.

Вместе с тем обнаруживается важный для структурного анализа результат, заключающийся в том, что зависящие от кубических силовых постоянных электронографические параметры (колебательные поправки, амплитуды колебаний, константы асимметрии) воспроизводятся с удовлетворительной точностью и практически слабо меняются по сравнению с теоретическими данными. Это подтверждает сделанные выше выводы о характере их зависимости от кубической части потенциала.

Более отчетливо особенности использованной процедуры масштабирования кубических силовых постоянных проявляются при решении обратной задачи с включением теоретических результатов, полученных методом Хартри–Фока. Из сопоставления соответствующих столбцов I и II видно, что масштабирование по формуле (2) дает существенно лучшие значения для всех параметров и является более точным, причем результаты практически не зависят от определения силовых постоянных (см. столбцы I и III, II и IV соответственно).

Интересной является попытка масштабирования силовых матриц одним, общим для всех элементов, множителем (столбец V). Важное преимущество такого подхода состоит в том, что можно применить процедуру масштабирования к квадратичным и кубическим постоянным силового поля непосредственно в системе декартовых координат. Это позволяет при решении обратной структурной задачи избежать построения системы внутренних координат и нелинейного преобразования констант силового поля между различными системами, что может существенно упростить процедуру рутинного электронографического

Таблица 2. Решение обратной структурной задачи для SO_2

Параметр	I[б]	II[б]	III[б]	IV[б]	V[б]	I[в]	II[в]	I[г]	I[д]	II[д]	I[е]	I[ж]	I[з]	VI
γ_r	0.742	0.742	0.742	0.742	0.745	0.753	0.753	1.109	1.134	1.134	1.030	1.062	1.018	
γ_α	0.780	0.780	0.780	0.780	0.745	0.773	0.774	1.072	1.067	1.067	1.18	1.014	0.983	
r_e(S–O)	1.4320	1.4314	1.4319	1.4315	1.4314	1.4318	1.4313	1.4311	1.4309	1.4312	1.4313	1.4311	1.4317	1.4314
$\angle_e$(OSO)	119.63	119.63	119.63	119.63	119.63	119.71	119.69	119.20	119.24	119.23	119.44	119.50	119.39	119.52
ω_1	1165	1165	1165	1165	1169	1169	1169	1138	1143	1143	1156	1163	1162	1170
ω_2	518	518	518	5118	506	518	518	519	518	518	518	518	518	525
ω_3	1351	1351	1351	1351	1356	1347	1347	1373	1369	1369	1358	1352	1353	1379
f_{rr}	10.07	10.07	10.07	10.07	10.11	10.07	10.07	9.91	9.96	9.96	9.98	10.02	10.02	10.332
$\tilde{f}_{rr'}$	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.30	0.30	−0.27	−0.17	−0.17	0.03	0.15	0.14	0.081
$f_{r\alpha}$	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.28	0.28	0.15	0.21	0.21	0.18	0.22	0.22	0.325
$f_{\alpha\alpha}$	1.63	1.63	1.63	1.63	1.56	1.63	1.63	1.65	1.64	1.64	1.64	1.63	1.63	1.668
$-\tilde{f}_{rrr}$	54.92	63.77	54.94	63.75	63.99	57.24	65.94	66.50	70.53	66.22	65.44	69.39	69.01	65.18
$\tilde{f}_{rrr'}$	0.59	0.69	0.58	0.69	0.70	0.76	0.88	0.46	0.67	0.63	0.08	0.24	–2.04	0.17
$-\tilde{f}_{rr\alpha}$	0.53	0.62	0.62	0.58	0.61	0.72	0.83	0.48	0.91	0.86	0.35	0.81	3.11	0.91
$-\tilde{f}_{rr'\alpha}$	0.43	0.49	0.30	0.53	0.50	0.50	0.69	0.33	0.57	0.54	0.50	0.60	2.97	0.91
$-\tilde{f}_{r\alpha\alpha}$	1.31	1.49	1.54	1.40	1.51	1.37	1.56	1.80	1.96	1.88	1.67	1.85	0.43	2.34
$-\tilde{f}_{\alpha\alpha\alpha}$	1.41	1.59	1.45	1.58	1.52	1.63	1.86	1.56	2.13	2.06	1.69	2.06	2.76	1.47
a_M(S–O)	1.82	2.11	1.82	2.11	2.11	1.89	2.18	2.24	2.36	2.22	2.19	2.31	2.30	2.103
a_M(∠OSO)	0.29	0.33	0.30	0.32	0.32	0.33	0.38	0.32	0.43	0.42	0.34	0.42	0.56	0.30
Δr (S–O)	0.0043	0.0048	0.0043	0.0048	0.0048	0.0044	0.0049	0.0053	0.0055	0.0052	0.0050	0.0053	0.0046	0.0050
Δr (O···O)	0.0054	0.0065	0.0055	0.0064	0.0064	0.0056	0.0068	0.0076	0.0083	0.0078	0.0070	0.0077	0.0087	0.0060
l (S–O)	0.0354	0.0354	0.0354	0.0354	0.0353	0.0354	0.0354	0.0355	0.0354	0.0354	0.0354	0.0354	0.0354	0.0352
l (O···O)	0.0559	0.0559	0.0559	0.0559	0.0564	0.0555	0.0555	0.0567	0.0563	0.0563	0.0563	0.0560	0.0560	0.0551
к (S–O)	0.48	0.56	0.49	0.56	0.56	0.51	0.58	0.60	0.63	0.60	0.59	0.62	0.61	0.55
к (O···O)	0.28	0.45	0.36	0.42	0.42	0.33	0.50	0.70	0.87	0.80	0.57	0.71	0.74	0.58

Примечание. Для решения обратной задачи использована интенсивность рассеяния электронов при 288 K из [14] и наблюдаемые значения частот из справочника [15]. Варьируемые параметры – равновесные геометрические параметры r_e(S–O) и $\angle_e$ (OSO) и пулаевские множители γ_r и γ_α. Размерности параметров те же, что и в табл. 1. При фиксированных спектроскопических силовых параметрах значения r_e (S–O) = 1.4311(6) Å, $\angle_e$ (OSO) = 119.4°(4). В скобках приведено утроенное стандартное отклонение. Электронографический фактор рассогласования 3.0%. Обозначения: I и II – масштабирование по уравнениям (1) и (2) в криволинейных координатах; III и IV – в линеаризованных координатах соответственно; V – масштабирование по уравнению (2) одним множителем; VI – модельная ангармоническая потенциальная функция из работы [5] со спектральной гармонической частью (см. второй столбец табл. 1). Значение a_M (S–O) = 2.103 $Å^{-1}$ из работы [19]. Силовое поле из расчета HF/6-31G* (б), HF/6-311 + G* (в), MP2/6-31G* (г), MP2/6-311 + G* (д), B3LYP/6-31G* (е), B3LYP/6-311 + G* (ж), B3LYP/aug-cc-pVTZ (з).

анализа. Как следует из табл. 2, для рассматриваемой молекулы такой подход является вполне удовлетворительным и, скорее всего, связан с отмеченной выше близостью рассчитанных масштабирующих множителей. Для расчетов же, выполненных методом функционала плотности, можно вовсе обойтись без масштабирования силовых матриц, что является свидетельством их высокой точности.

Не менее удовлетворительные данные получены и при использовании в структурном электронографическом анализе молекулы SO_2 модельной морзе-подобной функции (см. последний столбец табл. 2). Этот результат дополняет возможности электронографического метода при исследовании равновесной структуры молекул, содержащих тяжелые атомы, надежный анализ которых неэмпирическими методами в настоящее время может быть затруднен.

Таким образом, выполненные расчеты по совместному определению для молекулы SO_2 равновесных структурных параметров и силового поля в форме матрицы Пулаи с включением в дополнение к квадратичным также кубических силовых постоянных (для коррекции структурных данных) демонстрируют новые практические возможности созданного алгоритма. Численные расчеты указывают, что качество использованных в процедуре ангармонических спектроскопических данных, несомненно влияя на окончательные результаты решения совместной задачи для силовых полей и равновесных геометрических параметров, тем не менее не оказывает существенного влияния на окончательные результаты для колебательных поправок, средних амплитуд колебаний и констант асимметрии кривой интенсивности рассеяния. Если по каким-либо причинам квантово-механический расчет кубических силовых полей затруднен или невозможен, в структурном анализе может успешно использоваться модельная морзе-подобная ангармоническая потенциальная функция.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-33166 и 96-15-97469). Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность профессору М. Финку из Университета штата Техас (США) за предоставление электронографических экспериментальных данных, а также поблагодарить Л.И. Ермолаеву за помощь при подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stereochemical Application of Gas-Phase Electron Diffraction / Ed. by I. Hargittai, M. Hargittai. N.Y.: VCH, 1988.
2. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Kuramshina G.M. et al.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 445. P. 243.
3. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P. et al.* // Ibid. 1999. V. 485–486. P. 421.
4. *Butayev B.S., Saakjan A.S., Spiridonov V.P.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 138. P. 303.
5. *Ermakov K.V., Butayev B.S., Spiridonov V.P.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 240. P. 295.
6. *Butayev B.S., Lyutsarev V.S., Saakjan A.S. et al.* // Ibid. 1990. V. 221. P. 149.
7. *Demaison J., Wlodarczak G., Rudolf H.D.* // Adv. Mol. Struct. Res. / Ed. by M. Hargittai, I. Hargittai. Greenwich C.T.: JAI Press, 1997. V. 3. P. 1.
8. *Egawa T., Yamamoto S., Nakata M. et al.* // J. Mol. Struct. 1987. V. 156. P. 213.
9. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. Zeist, The Netherlands: VSP, 1999.
10. *Курамшина Г.М., Ягола А.Г.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 36. С. 221.
11. *Pulay P., Fogarasi G., Pondor G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 195. P. 7037.
12. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Степанова А.В. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, Астрономия. 1997. № 5. С. 21.
13. *Kondo S., Koga Y., Nakanaga T.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 1951.
14. *Kondo S.* // Ibid. 1984. V. 81. P. 5945.
15. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P. et al.* // J. Mol. Struct. In press.
16. *Kuchitsu K., Morino Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. P. 814.
17. *Mawhorter R.J., Fink M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3292.
18. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
19. *Kuchitsu K., Nakata M., Yamamoto S.* / Ed. by I. Hargittai, M. Hargittai. Stereochemical Applications of Gas Phase Electron Diffraction. Pt. A. N.Y.: VCH, 1988. P. 227.
20. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 94. Revision C2. Gaussian Inc. Pittsburgh. PA. 1995.
21. *Moller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1968. V. 46. P. 618.
22. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
23. *Boggs J.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 130. P. 31.
24. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Jr.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 467–473

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338.41

ВИБРОННЫЙ $T_1 \leftarrow S_0$-СПЕКТР И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ 2-ХЛОРЭТАНАЛЯ В T_1-СОСТОЯНИИ

© 2001 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков

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

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

В многоходовой оптической кювете с большой длиной хода света (до 120 м) получен вибронный спектр поглощения паров 2-хлорэтаналя (CH_2ClCHO). Спектр в области 347–394 нм отнесен к $T_1 \leftarrow S_0$-электронному переходу (из основного S_0- в первое возбужденно триплетное T_1-электронное состояние), исследована его колебательная структура. Показано, что $T_1 \leftarrow S_0$-возбуждение конформеров 2-хлорэтаналя сопровождается поворотом волчков и "пирамидализацией" карбонильных фрагментов, плоских в S_0-состоянии. Полосы спектра отнесены к двум системам вибронных переходов: I конформер (T_1) $\leftarrow$ *транс*-конформер (S_0) и II конформер (T_1) $\leftarrow$ *транс*-конформер (S_0) с "началами" (переходами 0_0^0 между нулевыми колебательными уровнями) 26650 (оценка) и 27451 $см^{-1}$ соответственно. Для всех указанных конформеров найден ряд фундаментальных частот, в частности торсионные и инверсионные уровни энергии. Получено согласие с результатами неэмпирических расчетов молекулы 2-хлорэтаналя в S_0- и T_1-состояниях.

Настоящая работа является частью наших исследований строения конформационно нежестких молекул карбонильных соединений с волчками симметрии C_s в основном (S_0) и низших возбужденных триплетном (T_1) и синглетном (S_1) состояниях. Результаты наших неэмпирических расчетов молекулы 2-хлорэтаналя (ХЭ, CH_2ClCHO) в S_0-состоянии [1] в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными (микроволновой спектроскопии [2, 3] и газовой электронографии [4]) о том, что в газовой фазе существуют два устойчивых конформера: *цис*- (угол внутреннего вращения $\varphi = \angle ClCCO = 0°$) и *транс*- ($\varphi = 180°$). На потенциальной функции внутреннего вращения молекулы ХЭ основному *транс*-конформеру (его содержание составляет ~94% [4]) соответствует широкий, почти плоский минимум с небольшим "горбиком" при $\varphi = 180°$, высота которого составляет по данным микроволновой спектроскопии [3] ~60% от энергии нулевого колебательного уровня, а положения минимумов отвечают отклонению угла φ от 180° на ~17°.

Неэмпирические расчеты молекулы ХЭ в T_1- [5] и S_1- [6] состояниях показали, что $T_1 \leftarrow S_0$- и $S_1 \leftarrow S_0$-возбуждения этой молекулы вызывают существенные изменения геометрической конфигурации ядер: "пирамидализацию" карбонильного фрагмента, плоского в S_0-состоянии, и поворот волчка. В работах [5, 6] для ХЭ в T_1- и S_1-состояниях была также решена торсионная и инверсионная (неплоского карбонильного фрагмента) задача в одномерных и двумерном приближениях, обнаружена связь торсионного и инверсионного движений и показано, что вибронные $T_1 \leftarrow S_0$- и $S_1 \leftarrow S_0$-спектры могут иметь весьма сложный вид.

Недавно нами был получен экспериментальный вибронный спектр ХЭ в области 33000–25400 $см^{-1}$, полосы которого были отнесены к $S_1 \leftarrow S_0$- и $T_1 \leftarrow S_0$-электронным переходам этой молекулы [7]. Результаты анализа $S_1 \leftarrow S_0$-перехода приведены в [7]. Ниже представлены результаты исследования колебательной структуры электронного перехода $T_1 \leftarrow S_0$.

ХЭ был синтезирован нами по методике, описанной в работе [7]. Следует отметить, что ХЭ обладает высокой реакционной способностью (гидролиз, полимеризация), поэтому синтезированный образец многократно очищался и в процессе съемки вибронного спектра чистота образца периодически контролировалась [7]. УФ-спектр поглощения паров ХЭ в области 28800–25400 $см^{-1}$ был получен с теоретической разрешающей способностью 120000 (в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм) с помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света до 120 м и давлении паров до 15 Торр. Положения вибронных полос измерялись на компараторе с точностью ±1 $см^{-1}$. Другие детали проведения экспериментальной части исследования описаны в работе [7].

В области спектра 28800–25400 $см^{-1}$ наблюдаются характерные группы полос двух типов (рис. 1): а) группы резких одинарных полос с интервалом между двумя наиболее интенсивными полосами ~70 $см^{-1}$; б) группы достаточно широких двойных полос с интервалом между двумя наиболее интенсивными полосами ~100 $см^{-1}$; интер-

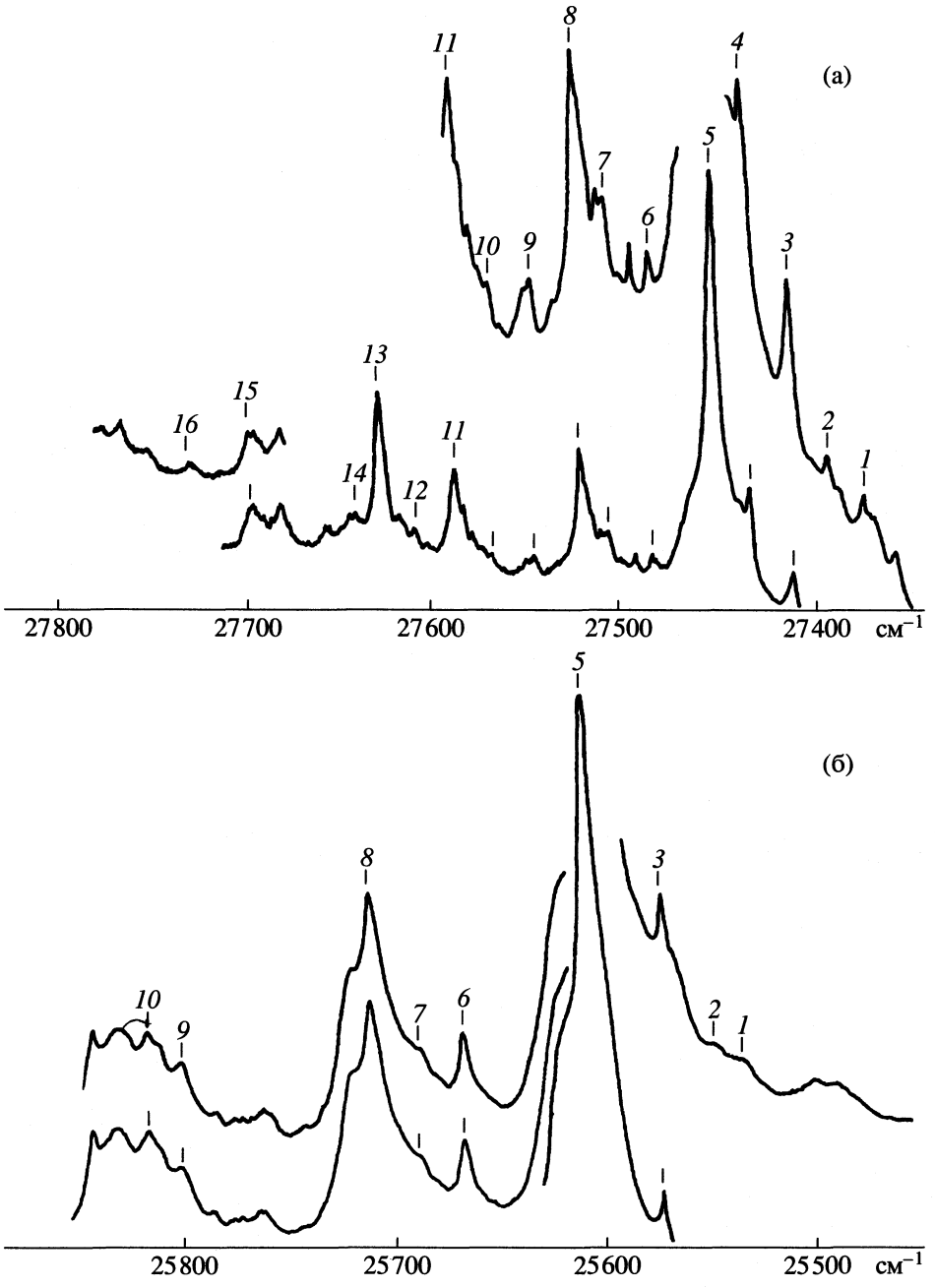


Рис. 1. Микрофотограммы участков вибронного T_1 ⟵ S_0-спектра ХЭ: а – в области перехода $0_0^{0\pm}$ системы (II ⟵ ⟵ *транс*), б – в области перехода 10_2^1 системы (I ⟵ *транс*), см. текст. Нумерация полос на рис. 1а и 1б совпадает с нумерацией в табл. 1 и 3 соответственно.

вал между пиками каждой двойной полосы составляет ~12 см$^{-1}$, а интенсивности пиков либо приблизительно равны, либо низкочастотный пик более интенсивен (поэтому положения этих полос измерялись по низкочастотным пикам).

В спектре наблюдаются 11 групп полос первого типа и четыре группы полос второго типа, их отнесения были сделаны с учетом результатов [1, 5]. Согласно этим данным, в S_0-состоянии молекула ХЭ существует в виде двух устойчивых *транс*- и *цис*-конформеров, а в T_1-состоянии ХЭ на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) найдены шесть минимумов, соответствующих трем парам энантиомеров: Ia, Iб; IIa, IIб и IIIa, IIIб (см. рис. 2 и 3). Мы отнесли группы полос первого и второго типов к системам вибронных переходов с уровней *транс*-конформера ХЭ в S_0-состоянии на уровни конформеров II и I в T_1-состоянии соответственно по следующим причинам:

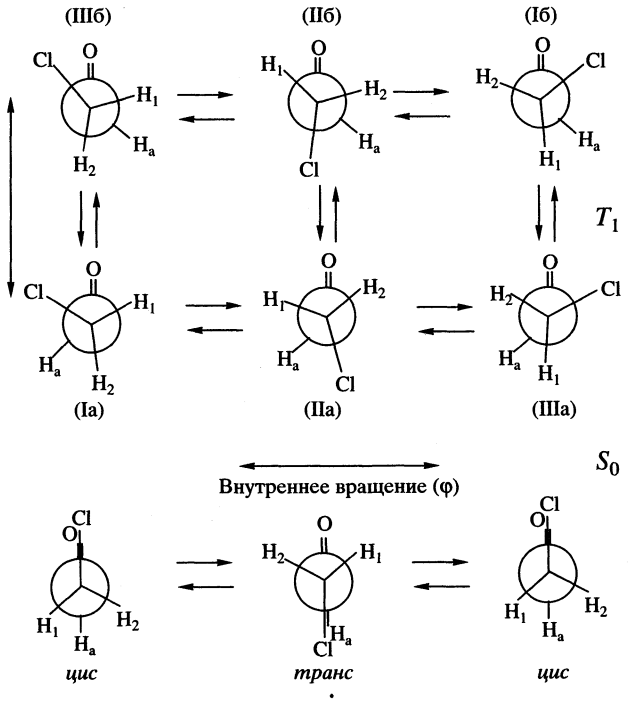


Рис. 2. Проекции Ньюмена конформеров ХЭ в S_0- и T_1-состояниях [1, 5].

– рассчитанная энергия конформера I ниже энергии конформера II на 730–760 $см^{-1}$ [5], и это согласуется с тем, что в целом группы полос второго типа расположены в более низкочастотной области спектра,

– в вибронном $S_1 \leftarrow S_0$-спектре ХЭ наблюдается картина, похожая на описанную выше; расчеты вращательных контуров вибронных полос показали, что резкие полосы соответствуют вибронным переходам (II ← *транс*), связанным с малым изменением угла φ, а переходам между уровнями в потенциальных ямах, смещенных по углу φ на 60°–80°, соответствуют широкие полосы [7].

Подтверждения правильности указанного отнесения групп полос были получены в процессе анализа вибронного $T_1 \leftarrow S_0$-спектра ХЭ (см. ниже).

В табл. 1 приведены волновые числа (приведенные к вакууму) и отнесения полос в группе первого типа к вибронным переходам системы (II ← *транс*). Видно, что все полосы могут быть отнесены к торсионным переходам, при этом энергии торсионных уровней конформера II хорошо согласуются с рассчитанными в работе [5] (табл. 2). Очень сильная полоса 27451 $см^{-1}$ отнесена нами к переходу $0_0^{0\pm}$ между нулевыми коле-

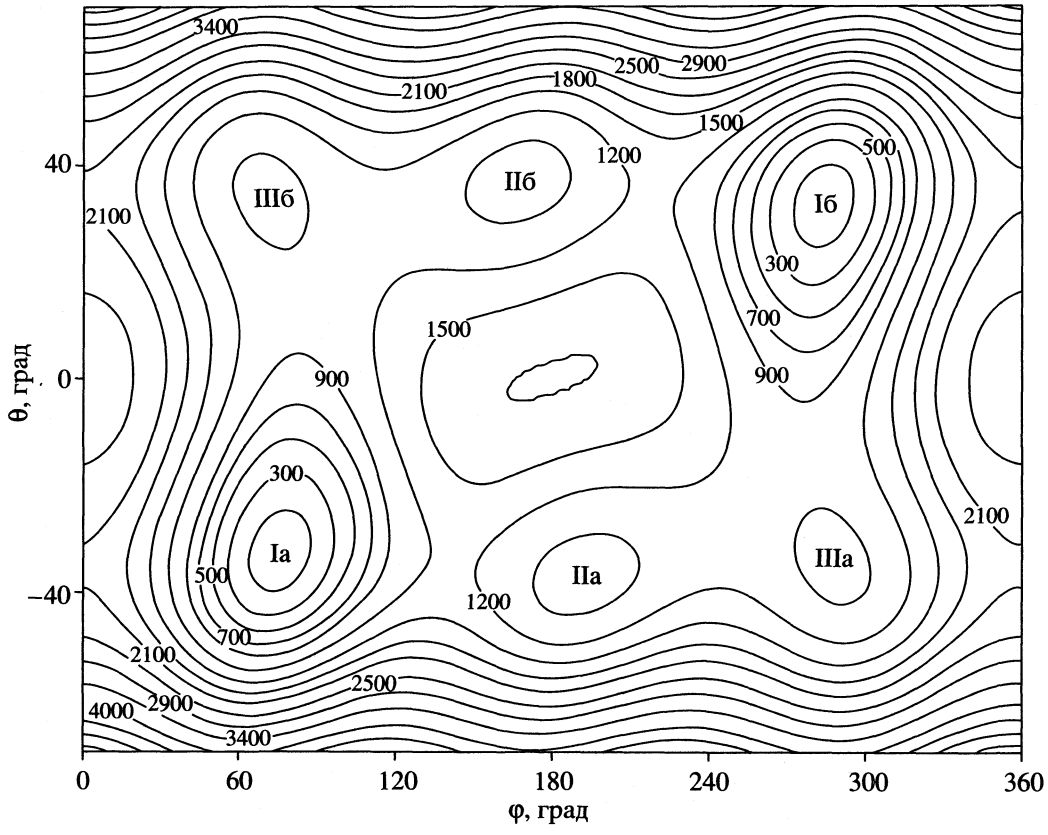


Рис. 3. Двумерная ППЭ молекулы ХЭ в T_1-состоянии. На ППЭ молекулы ХЭ в S_0-состоянии (на рисунке не показана) минимумы соответствуют плоскому строению карбонильного фрагмента (θ = 0) и значениям φ = 0 (*цис*) и φ = 180° (*транс*).

Таблица 1. Волновые числа и отнесения вибронных полос в области 0_0^0-перехода системы (II ← *транс*)

№	ω_i, см$^{-1}$	I	Отнесение	№	ω_i, см$^{-1}$	I	Отнесение
1	27374	сл.	$0_0^{0\pm}15_4^0$	9	27546	с.	$0_0^{0\pm}15_0^1$
2	27392	сл.	$0_0^{0\pm}15_3^0$	10	27568	сл.	$0_0^{0\pm}15_3^2$
3	27412	ср.	$0_0^{0\pm}15_2^0$	11	27588	с.	$0_0^{0\pm}15_2^2$
4	27433	ср.	$0_0^{0\pm}15_1^0$	12	27610	сл.	$0_0^{0\pm}15_1^2$
5	27451	о.с.	$0_0^{0\pm}$	13	27629	с.	$0_0^{0\pm}15_0^2$
6	27484	ср.	$0_0^{0\pm}15_3^1$	14	27643	сл.	$0_0^{0\pm}15_3^3$
7	27507	ср.	$0_0^{0\pm}15_2^1$	15	27701	ср.	$0_0^{0\pm}15_0^3$
8	27522	о.с.	$0_0^{0\pm}15_1^1$	16	27731	сл.	$0_0^{0\pm}15_0^4$

Примечание. Использованы обычные обозначения вибронных переходов $N_{v''}^{v'}$, где N – номер колебания, а v'' и v' – колебательные квантовые числа основного и возбужденного электронных состояний; $N = 15$ соответствует торсионному колебанию [1]; 0_0^0-переход – между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний; знаки + и – относятся к четной и нечетной компонентам соответственно инверсионного вырождения (или расщепления) уровней в T_1-состоянии. Обозначения интенсивностей I: о. с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая; нумерация полос соответствует нумерации на рис. 1.

бательными уровнями *транс*-ХЭ в S_0-состоянии и конформера II ХЭ в T_1-состоянии (потенциальные ямы, соответствующие этим конформерам почти не смещены по углу φ [5]). Указанное отнесение подтверждается также наличием "псевдоначала" 1148 см$^{-1}$, которое может быть однозначно отнесено к частоте ν_4' валентного C=O-колебания конформера II (частота валентного C=O-колебания является весьма характеристичной для молекул карбонильных соединений [8]).

Таблица 2. Экспериментальные и расчитанные энергии торсионных уровней конформеров ХЭ, система (II ← *транс*), см$^{-1}$

№	*транс*-ХЭ (S_0)		Конформер II ХЭ (T_1)		
	опыт	расчет 1	опыт	расчет 2	расчет 3
1	18	18	95	90.3	76.5 79.3
2	39	53	178	172.1	138.4 140.1
3	59	91	250	243.1	208.6 209.2
4	77	132	280	283.1	249.6 251.2

Примечание. Расчет 1 – с использованием ППЭ, полученной методом MP2/6-31G** [1]; расчет 2 – одномерное приближение для торсионного движения ядер с использованием ППЭ, полученной методом UHF/6-31G** [5]; расчет 3 – с использованием двумерной торсионно-инверсионной модели и ППЭ, полученной методом UHF/6-31G**; в этой модели все торсионно-инверсионные уровни конформера II являются либо дважды вырожденными, либо расщепленными [5].

Следует отметить, что отнесение уровней энергии, рассчитанных с использованием двумерной торсионно-инверсионной модели (расчет 3), к различным конформерам и определение колебательных квантовых чисел для торсионных (и инверсионных) уровней энергии (см. табл. 2 и далее) проводилось на основании анализа областей локализации и структуры узловых поверхностей рассчитанных волновых функций.

Волновые числа наиболее интенсивных полос в группах второго типа составляют: 25611, 26740, 26959 и 28100 см$^{-1}$. Мы считаем, что с началом (0_0^0) системы (I ← *транс*) связана группа полос[1] в области 26959 см$^{-1}$; в этом случае полоса 28100 см$^{-1}$ образует от 26959 см$^{-1}$ характерный интервал 1141 см$^{-1}$ (ν_{CO}' конформера I). Другие группы полос образуют "псевдоначала" –1348 и –219 см$^{-1}$. Поскольку такие частоты для *транс*-ХЭ (в S_0-состоянии) не наблюдаются [1], эти "псевдоначала" были отнесены к горячим вибронным переходам

[1] Шесть минимумов на ППЭ молекулы ХЭ в T_1-состоянии соответствуют трем парам энантиомеров (рис. 2 и 3), поэтому все колебательные уровни являются дважды вырожденными. В спектре системы (II ← транс) наблюдалось инверсионное расщепление уровней (см. ниже), поэтому в табл. 1 для классификации уровней использовались знаки "+" и "–"; в спектре (I ← транс) инверсионного расщепления уровней не наблюдалось, поэтому для краткости обозначений колебательных уровней конформера I знаки "+" и "–" опущены.

Таблица 3. Волновые числа и отнесения вибронных полос в области 25611 $см^{-1}$ системы (I ← *транс*)

№	ω_i, $см^{-1}$	I	Отнесение	№	ω_i, $см^{-1}$	I	Отнесение
1	25537	сл.	$10_2^1 15_4^3$	6	25668	ср.	$10_2^1 15_2^4$
2	25551	сл.	$10_2^1 15_3^3$	7	25688	сл.	$10_2^1 15_1^4$
3	25575	ср.	$10_2^1 15_2^3$	8	25713	о.с.	$10_2^1 15_0^4$
4	25593	сл.	$10_2^1 15_1^3$	9	25799	сл.	$10_2^1 15_1^5$
5	25611	о.с.	$10_2^1 15_0^3$	10	25815	ср.	$10_2^1 15_0^5$

Примечание. Полоса № 4 – плечо на фоне очень сильной полосы 25611 $см^{-1}$; $N = 10$ соответствует инверсионному колебанию [1, 5]; см. также примечание к табл. 1.

между инверсионными уровнями 10_2^1 и 10_1^2 соответственно (точнее, между уровнями неплоского колебания группы CHO *транс*-ХЭ и инверсионными уровнями конформеров ХЭ в T_1-состоянии). В табл. 3 приведены волновые числа (приведенные к вакууму) и отнесения полос в группе второго типа к вибронным переходам (на рис. 1 и в табл. 3 приведены полосы группы с наиболее интенсивной полосой 25611 $см^{-1}$, которые не перекрываются с другими полосами). Видно, что все полосы группы также могут быть отнесены к торсионным переходам. Поскольку переход (I ← *транс*) связан с большим изменением угла φ (см. рис. 2, 3), можно ожидать, что наиболее интенсивные полосы в группе связаны с вибронными переходами на высокие торсионные уровни конформера I или с верхних торсионных уровней энергии *транс*-конформера.

Следует отметить, что для родственной молекулы ацетальдегида $T_1 \leftarrow S_0$-возбуждение связано с изменением угла φ на ~52° [9], а наиболее интенсивные вибронные полосы в спектре поглощения – с переходом на второй и первый торсионные уровни T_1-состояния молекул CH_3CHO и CD_3CDO соответственно [10]. С другой стороны, согласование экспериментальной величины интервала ~100 $см^{-1}$ между двумя наиболее интенсивными полосами группы с рассчитанными [5] энергиями торсионных квантов конформера I ХЭ (в предположении о том, что рассчитанные и экспериментальные энергии торсионных уровней должны хорошо согласоваться) требует отнесения этих наиболее интенсивных полос к переходам на 7 и 8 торсионные уровни конформера I. В этом случае разность энергии конформера I и II составила бы ~1360 $см^{-1}$ и слишком сильно отличалась от рассчитанного значения 730–760 $см^{-1}$ [5]. Учитывая все изложенное выше, мы предположительно относим наиболее интенсивные полосы в группе второго типа к переходам на 3 и 4 торсионные уровни конформера I (табл. 3 и 4). Из этого отнесения следует оценка "начала" (0_0^0-перехода) системы (I ← *транс*), ненаблюдаемого вследствие низкой интенсивности (~26650 $см^{-1}$), хотя истинная его энергия может отличаться на 1–2 торсионных кванта (100–200 $см^{-1}$).

В табл. 5 приведены волновые числа и отнесения "псевдоначал" системы (II ← *транс*), а в табл. 6 – значения колебательных частот конформеров ХЭ в S_0- и T_1-состояниях. В табл. 7 представлены экспериментальные и рассчитанные энергии инверсионных уровней конформеров ХЭ в T_1-состоянии. Следует отметить, что энергии инверсионных уровней в табл. 6 были вычислены в основном из волновых чисел полос, соответствующих горячим инверсионным переходам конформеров ХЭ. Именно, используя волновые числа переходов 10_0^{1+} и 10_2^{1+} конформера II (табл. 5), мы вычислили энергию обертона неплоского колебания группы CHO *транс*-ХЭ (1861 $см^{-1}$), которая была затем использована для расчета инверсионных уровней энергии конформеров II и I ХЭ по волновым числам переходов 10_2^{2+} (II ← *транс*) и 10_2^1 (I ← *транс*). На основании этих результатов, волнового числа перехо-

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные значения разностей энергии торсионных уровней конформеров ХЭ, система (I ← *транс*), $см^{-1}$

транс-ХЭ (S_0)			Конформер I ХЭ (T_1)			
уровни	опыт	расчет 1	уровни	опыт	расчет 2	расчет 3
0–1	18	18	3–4	102	126.9	124.3
0–2	36	53	3–5	204	249.9	244.8
0–3	60	91	–	–	–	–
0–4	74	132	–	–	–	–

Примечание см. табл. 2.

Таблица 5. Волновые числа ω_i и отнесения "псевдоначал" системы (II ← *транс*)

ω_i, см$^{-1}$	*I*	$\Delta\omega_i$, см$^{-1}$	Отнесение
26060	о.с.	−1391	10_3^{3+}
26132	о.с.	−1319	10_2^{1+}
26417	с.	−1034	$10_3^{3+}13_0^1$
26606	о.с.	−845	10_2^{2+}
27451	о.с.	0	$0_0^{0\pm}(10_0^{0\pm})$
27809	ср.	358	$0_0^{0\pm}13_0^1$
27993	с.	542	10_0^1
28171	ср.	720	$0_0^{0\pm}13_0^2$
28530	ср.	1079	$0_0^{0\pm}13_0^3$
28599	с.	1148	$0_0^{0\pm}4_0^1$
28953	ср.	1502	$0_0^{0\pm}4_0^113_0^1$

Примечание см. табл. 1.

Таблица 6. Колебательные частоты (ν_i, см$^{-1}$) конформеров ХЭ

I (T_1)	II (T_1)	*транс* (S_0)	Отнесение
1141	1148	1751 [1]	ν_4 (C = 0 вал.)
513	542*	936 [1]	ν_{10} (инверс.)
–	358	462 [1]	ν_{13} (CCO деф.)
–	95	18	ν_{15} (торс.)

* Переход 0 ⟶ 1+.

Таблица 7. Экспериментальные и рассчитанные энергии инверсионных уровней конформеров ХЭ в T_1-состоянии, см$^{-1}$

Уровень	Опыт	Расчет 2	Расчет 3	Уровень	Опыт	Расчет 3
Конформер I				Конформер II		
1	513	509.9	526.6	1+	542	586.5
2	716	729.2	725.2	1−	–	800.5
				2+	1016	1155.9
				3+	1400	1527.8

Примечание см. табл. 2.

да 10_3^{3+} (табл. 5) и значения частоты неплоского колебания группы CHO *транс*-ХЭ [1] была оценена энергия третьего инверсионного уровня конформера II ХЭ.

Представляет интерес сравнение экспериментальных и рассчитанных торсионных (табл. 2 и 4) и инверсионных (табл. 7) уровней энергии. Из табл. 2 и 4 видно, что рассчитанные и экспериментальные торсионные уровни энергии в целом удовлетворительно согласуются и, хотя с увеличением энергии уровней разности между этими величинами для *транс*-конформера и конформера I ХЭ возрастают, абсолютные значения этих разностей невелики. Интересно отметить также (см. табл. 2), что с экспериментальными энергиями торсионных уровней конформера II ХЭ лучше согласуются расчетные данные, полученные в более грубом одномерном приближении (расчет 2), чем при использовании более строгой двумерной торсионно-инверсионной модели (расчет 3). Аналогичный результат был получен также для молекулы ацетальдегида [9].

Рассчитанные и экспериментальные инверсионные уровни энергии (табл. 7) хорошо согласуются для конформера I и заметно хуже для конформера II ХЭ, однако и в последнем случае абсолютные значения разностей между этими величинами сравнительно невелики. В работе [9] для молекулы ацетальдегида было показано, что энергии рассчитанных и экспериментальных инверсионных уровней также согласуются хуже, чем энергии торсионных уровней.

Таким образом, экспериментальное исследование вибронного T_1 ← S_0-спектра молекулы ХЭ подтвердило результаты расчетов этой молекулы в S_0- и T_1-состояниях (с использованием методов RHF и MP2 для расчетов S_0-состояния и методов UHF и CASSCF (6e-5MO) для расчетов T_1-состояния в базисе AO 6-31G**). В спектре найдены вибронные переходы систем (I ← *транс*) и (II ← *транс*). Переходы системы (III ← *транс*), возможно, маскируются более интенсивными полосами системы (II ← *транс*), так как разность энергии конформеров II и III по данным расчета [5] не превышает 50 см$^{-1}$, а переходы (I, III ← *цис*) не наблюдаются, вероятно, вследствие малой интенсивности полос (так как содержание *цис*-ХЭ составляет всего 6% [4]).

Экспериментальная оценка разности энергии конформеров II и I в T_1-состоянии составляет ~800 (±200) см$^{-1}$ по сравнению с рассчитанной величиной 730–760 см$^{-1}$ [5]. Экспериментальные торсионные и инверсионные энергии в целом хорошо согласуются с результатами решения колебательной задачи для торсионного и инверсионного движений ядер с использованием как одномерных, так и двумерной моделей.

Сравнение расчетных данных [1, 5, 6] с полученными в [7] и в настоящей работе экспериментальными результатами свидетельствует о применимости использованных в [1, 5, 6] методов квантово-механического расчета для исследова-

ния тонких конформационных эффектов молекул карбонильных соединений в основном и низших возбужденных электронных состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-33233а и 96-15-97469).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Батаев В.А., Годунов И.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
2. *Ford R.G.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 65. № 1. P. 354.
3. *Mallow T.G., Carreira L.A.* // Ibid. 1977. V. 66. № 9. P. 4246.
4. *Dyngeseth S., Schei H., Hagen K.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 45.
5. *Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
6. *Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А.* // Изв. АН. Сер. хим. В печати.
7. *Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
8. *Годунов И.А., Яковлев Н.Н.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
9. *Батаев В.А., Михайлов М.Н., Абраменков А.В. и др.* // Там же. 2001. Т. 42. № 1.
10. *Yakovlev N.N., Godunov I.A.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 3. P. 931.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 474–480

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422:541.141

ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ИСПУСКАНИЯ И ЧАСТОТ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭКСИПЛЕКСОВ ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СРЕДЫ

© 2001 г. М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева

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

Поступила в редакцию 28.12. 99 г.

Проведен анализ экспериментальной зависимости констант скорости и частот испускания эксиплексов от полярности среды. Показано, что зависимость энергии диполя от диэлектрической проницаемости среды лучше описывается выражением для лорентцова внутреннего поля, чем широко используемым выражением Кирквуда–Онсагера. Аналогичный результат получен и для экспериментальной зависимости частот электронных переходов в молекулах от диэлектрической проницаемости среды.

Для описания влияния полярности среды на электронную структуру, спектры испускания и энергетику образования эксиплексов недавно нами была предложена модель взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса [1], основанная на рассмотрении влияния поляризации среды, наведенной диполем с варьируемой степенью переноса заряда, на энергии локально возбужденного состояния (LE) и состояния с полным переносом заряда (CT) и их электронное взаимодействие. Однако при более детальном анализе экспериментальной зависимости спектральных сдвигов испускания различных эксиплексов от общепринятой функции диэлектрической проницаемости Кирквуда–Онсагера

$$f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) \qquad (1)$$

обнаружились заметные отклонения от ожидаемой согласно предложенной модели зависимости. В связи с этим возникла необходимость выяснить, с чем связаны эти отклонения: с недостаточно правильным описанием в этой модели взаимодействия между собой LE- и CT-состояний или с недостаточно правильным описанием взаимодействия диполя с диэлектрической средой?

Как известно, для определения дипольных моментов как эксиплексов, так и возбужденных молекул с постоянным дипольным моментом широко используют простой метод, основанный на влиянии полярности растворителя на спектры поглощения и испускания. Так, зависимость стоксова сдвига (разности частот поглощения и испускания) $h\Delta\nu_S$ от диэлектрической проницаемости ε и показателя преломления растворителя n обычно описывают уравнением Липперта [2–4]:

$$h\Delta\nu_S = (\Delta\mu^2/\rho^3)2[f(\varepsilon) - f(n^2)] + \text{const}, \qquad (2)$$

которое является следствием уравнений Кирквуда [5] и Онсагера [6] для энергии электрического диполя в континуальной диэлектрической среде. Здесь ρ – радиус полости среды, в которой находится рассматриваемый диполь, $\Delta\mu^2$ – разность квадратов дипольных моментов возбужденного и основного состояний, $f(n^2) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. Для спектров испускания эксиплексов это уравнение приобретает вид [3, 4]:

$$h\nu' = (\Delta\mu^2/\rho^3)[2f(\varepsilon) - f(n^2)] + \text{const}'. \qquad (3)$$

Несмотря на примитивность модели Кирквуда–Онсагера, она удивительно хорошо описывает экспериментальные данные, позволяет выразить влияние растворителя в достаточно общем виде и поэтому широко используется в экспериментальных работах.

Предпринимались многочисленные попытки развить более строгие и изощренные, в том числе квантово-механические, модели поляризации среды дипольными молекулами [7–12]. Рассматривались, например, координация растворителя вокруг растворенной молекулы и насыщение поляризации среды вблизи диполя (Какитани и Матага, Маркус, Базилевский с соавт., Матюшов и Ладаньи) [7–10], объединенные волновые функции растворенной молекулы и растворителя (Йонг, Ким и Хайнс) [11, 12] и др. К большому сожалению, все эти модели содержат слишком много допущений и достаточно произвольных параметров, не могут быть использованы в простой аналитической форме и трудны для широких обобщений. Расчеты даже для конкретных молекул и растворителей весьма трудоемки. При этом различия между спектральными сдвигами, найденными в линейном и нелинейном приближениях оказались не слишком велики [10]. Актуальным остается использование достаточно общих и

простых эмпирических зависимостей энергии поляризации среды от ее диэлектрических свойств.

Нами проанализированы имеющиеся экспериментальные данные для ряда эксиплексов, а также некоторых возбужденных молекул с постоянным дипольным моментом возбужденного состояния, и показано, что влияние растворителя описывается гораздо лучше, если для зависимости энергии диполя от диэлектрической проницаемости среды использовать известное выражение для лорентцова внутреннего поля в диэлектрике [13]

$$2f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) \qquad (4)$$

вместо широко применяемого выражения Кирквуда (1).

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИСПУСКАНИЯ ЭКСИПЛЕКСОВ

В соответствии с моделью взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса [1], энергия эксиплекса U_{Ex} и степень переноса заряда z могут быть выражены в неявном виде как функции диэлектрической проницаемости среды и трех параметров, характеризующих данный эксиплекс: разности энергий LE- и CT-состояний в вакууме $(H^0_{11} - H^0_{22})$, энергии H_{12} электронного взаимодействия LE- и CT-состояний и параметра μ_0^2/ρ^3, имеющего размерность энергии и равного удвоенной энергии ионной пары в среде с бесконечной диэлектрической проницаемостью ($f(\varepsilon) = 0.5$):

$$H^0_{22} - H^0_{11} = H^2_{12}/(H_{11} - U_{Ex}) - (H_{11} - U_{Ex}) + \\ + 2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon)/[1 + H^2_{12}/(H_{11} - U_{Ex})^2], \qquad (5)$$

или

$$H^0_{22} - H^0_{11} = H_{12}[(1/z - 1)^{1/2} - 1/(1/z - 1)^{1/2}] + \\ + 2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon), \qquad (6)$$

где

$$z = [1 + H^2_{12}/(H_{11} - U_{Ex})^2]^{-1}. \qquad (7)$$

Пропорциональность последнего члена в уравнениях (5) и (6) степени переноса заряда z ответственна за взаимосогласованную поляризацию среды и эксиплекса и обеспечивает обратную связь между ними.

Величину z для данного эксиплекса можно найти, измерив квантовый выход φ' и время затухания τ' его флуоресценции. Квадрат дипольного момента излучательного перехода в эксиплексе M линейно зависит от вклада CT-состояния z (поскольку моменты переходов M_1 и M_2 в LE- и CT-состояниях соответственно ортогональны) [14, 15]:

$$M^2 = (1 - z)M_1^2 + zM_2^2, \qquad (8)$$

а константа скорости испускания эксиплекса

$$k'_f = \varphi'_f/\tau'_0 = 64\pi^4 n(n^2 + 2)^2(\nu'_{av})^3 M^2/27hc^2 \qquad (9)$$

и

$$M^2 = \frac{[k'_f/(\nu'_{av})^3] \times 27hc^2}{64\pi^4 n(n^2 + 2)^2} = \frac{k'_f/(\nu'_{av})^3}{313.7n(n^2 + 2)^2}, \qquad (10)$$

где ν'_{av} – средняя частота испускания эксиплекса, n – показатель преломления растворителя, h – постоянная Планка и c – скорость света в вакууме. При этом

$$z = (1 - M^2/M_1^2)/(1 - M_2^2/M_1^2). \qquad (11)$$

Необходимый для вычисления z момент перехода из LE-состояния M_1 определяют из константы скорости испускания исследуемого соединения. Так, для детально исследованных Гоулдом с сотр. эксиплексов 9,10-дицианантрацена и 1,2,9,10-тетрацианантрацена с метилбензолами [14, 15] значения $M_1 = 2.91$ и 2.80 Д соответственно и практически не зависят от растворителя. Для большинства эксиплексов отношение $M_2^2/M_1^2 \ll 1$ (для эксиплексов 9,10-дицианантрацена и 1,2,9,10-тетрацианантрацена с метилбензолами $M_2^2/M_1^2 \approx \approx 0.07$ [14, 15]) и слабо влияет на определяемую величину z. Тогда $z \approx (1 - M^2/M_1^2)$.

Уравнение (6) можно представить в виде

$$(1/z - 1)^{-1/2} - (1/z - 1)^{1/2} = \\ = -(H^0_{22} - H^0_{11})/H_{12} + 2[(\mu_0^2/\rho^3)/H_{12}]zf(\varepsilon), \qquad (12)$$

и для определения параметров $(H^0_{22} - H^0_{11})/H_{12}$ и $(\mu_0^2/\rho^3)/H_{12}$ для данного эксиплекса достаточно отложить зависимость величины $[(1/z - 1)^{-1/2} - (1/z - 1)^{1/2}]$ от $zf(\varepsilon)$ в серии растворителей. Следует заметить, что при $z > 0.95$ уравнение (12) практически не может быть использовано, так как катастрофически нарастают ошибки в функции $(1/z - 1)^{-1/2}$.

На рис. 1 представлена зависимость $[(1/z - 1)^{-1/2} - (1/z - 1)^{1/2}]$ от $zf(\varepsilon)$ для эксиплексов 9,10-дицианантрацена и 1,2,9,10-тетрацианантрацена с метилбензолами (использованы экспериментальные данные для z Гоулда с сотр. [14, 15]). Видно, что эта зависимость в случае $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ оказывается близкой к параболической, в то же время, если использовать $f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2)$, то наблюдается хорошая линейная зависимость с практически одинаковым наклоном для всех эк-

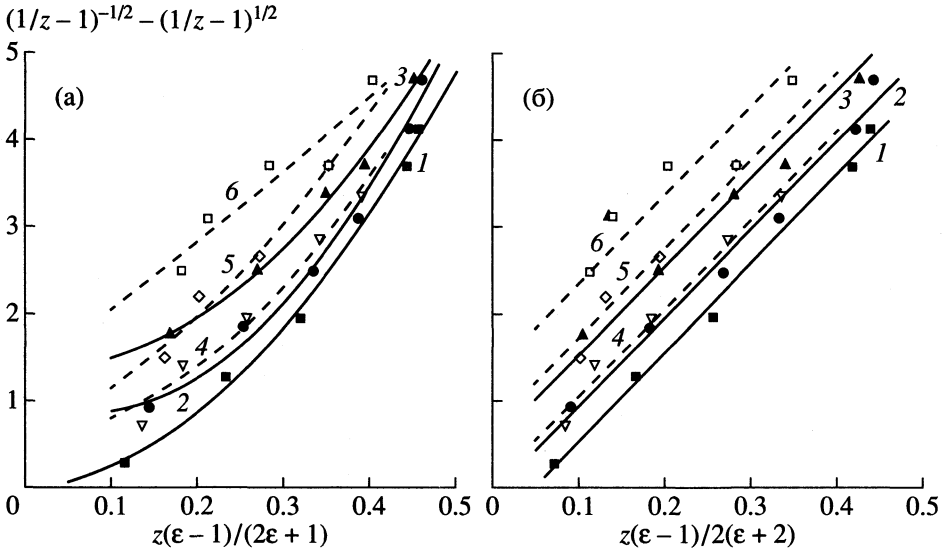


Рис. 1. Зависимости степени переноса заряда в эксиплексе (z) от функций диэлектрической проницаемости среды $f(\varepsilon) = (\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ (а) и $f'(\varepsilon) = (\varepsilon-1)/2(\varepsilon+2)$ (б) для эксиплексов 9,10-дицианантрацена с дуролом (*1*), пентаметилбензолом (*2*), гексаметилбензолом (*3*) и 1,2,9,10-тетрацианантрацена с *n*-ксилолом (*4*), 1,2,3-триметилбензолом (*5*) и дуролом (*6*) в различных растворителях (по экспериментальным данным [14]).

сиплексов. Получаемое среднее значение наклона $(\mu_0^2/\rho^3)/H_{12} = 5/1$ близко к отношению величин $(\mu_0^2/\rho^3) = 0.87 \pm 0.07$ эВ и $H_{12} = 0.16$–0.17 эВ, полученных Гоулдом с сотр. [14, 15] из зависимости k_f' от $h\Delta\nu$, не предполагавших какой-либо определенной связи между $h\Delta\nu$ и ε ($(\mu_0^2/\rho^3)/H_{12} = 5.3 \pm 0.6$).

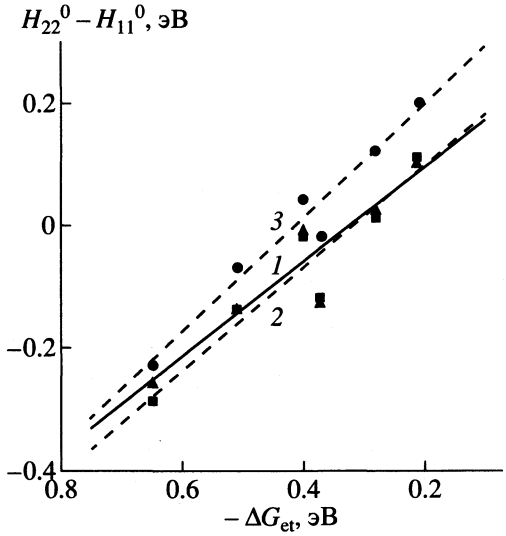


Рис. 2. Зависимости от энергии Гиббса переноса электрона ΔG_{et} в ацетонитриле [14] величин $(H_{11}^0 - H_{22}^0)/H_{12}$) для $H_{12} = 0.2$ эВ (*1*) и $(H_{11}^0 - H_{22}^0)$, полученных из зависимостей $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ (*2*) и от $f'(\varepsilon)$ (*3*) (см. рис. 3).

К тому же величина $(H_{22}^0 - H_{11}^0)/H_{12}$ линейно зависит от ΔG_{et} в ацетонитриле [14, 15] (рис. 2) с наклоном, равным 4.6 эВ$^{-1}$, т.е. разность энергий CT- и LE-состояний $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ пропорциональна ΔG_{et} с коэффициентом, достаточно близким к единице (0.9 при $H_{12} = 0.2$).

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА ЧАСТОТЫ ИСПУСКАНИЯ ЭКСИПЛЕКСОВ

Сдвиг частоты испускания эксиплекса относительно исходных возбужденных молекул $h\Delta\nu = h(\nu - \nu')$ может быть выражен как [1]

$$h\Delta\nu = (H_{11} - U_{Ex}) - z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(n^2) = (H_{11} - U_{Ex}) - (\mu_0^2/\rho^3)f(n^2)/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex})^2]^2 \quad (13)$$

или

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z-1)^{1/2} - z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(n^2). \quad (14)$$

Комбинация уравнений (5) и (13) или (6) и (14) дает возможность выразить в неявном виде зависимость $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$.

Для примера на рис. 3 представлены экспериментальные зависимости $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ и от $f'(\varepsilon)$ для эксиплексов 9,10-дицианантрацена и 1,2,9,10-тетрацианантрацена с метилбензолами [14, 15]. Фиттинг проводился с использованием средних значений $f(n^2) = 0.20$ и $f'(n^2) = 0.14$. Видно, что при использовании $f'(\varepsilon)$ систематические отклонения экспериментальных точек от кривой, моделиро-

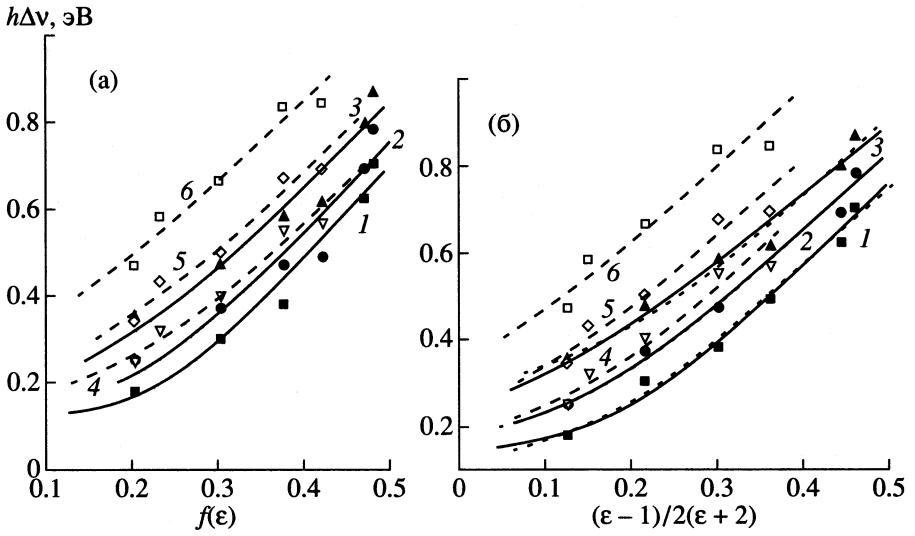


Рис. 3. Зависимости разности частот испускания локально возбужденного состояния и эксиплекса $h\Delta\nu$ от функций диэлектрической проницаемости среды $f(\varepsilon)$ (а) и $f'(\varepsilon)$ (б) для эксиплексов *1–6* (см. рис. 1). Пунктиром показаны результаты раздельного фиттинга.

ванной по результатам фитинга, меньше, чем в случае $f(\varepsilon)$ в области $f(\varepsilon) > 0.3$ и $f'(\varepsilon) > 0.3$ (что соответствует $\varepsilon > 6$). Хотя зависимости $h\Delta\nu$ как от $f(\varepsilon)$, так и от $f'(\varepsilon)$ в соответствии с выражениями (5), (6), (13), (14) являются нелинейными, зависимость $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ близка к параболической (особенно для полярных растворителей в области $\varepsilon > 10$) даже для тех эксиплексов, у которых не должно

Энергии Гиббса переноса электрона в ацетонитриле ΔG_{et}, разность энергий CT- и LE-состояний в вакууме ($H^0_{22} - H^0_{11}$), матричный элемент обменного взаимодействия H_{12} и параметр (μ_0^2/ρ^3) для эксиплексов 9,10-дицианантрацена (DCA) и 1,2,9,10-тетрацианантрацена (TCA), эВ

Величина	Донор					
	Dur	PMB	HMB	pXy	TMB	Dur
		DCA			TCA	
$-\Delta G_{et}$, эВ [14, 15]	0.21	0.25	0.40	0.37	0.51	0.65
$(H^0_{22}-H^0_{11})/H^a_{12}$	0.50	0.08	–0.67	–0.03	–0.70	–1.32
$(\mu_0^2/\rho^3)/H^a_{12}$	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
$(H^0_{22}-H^0_{11})$, эВ[б]	0.20	0.12	–0.02	0.04	–0.07	–0.23
(μ_0^2/ρ^3), эВ[б]	1.11	1.08	1.01	0.97	0.97	0.98
$(H^0_{22}-H^0_{11})$, эВ[в]	0.07	0.02	–0.12			
H_{12}, эВ[в]	0.18	0.21	0.21			
(μ_0^2/ρ^3), эВ[в]	0.90	0.94	0.86			
$(H^0_{22}-H^0_{11})$, эВ[г]	0.11	0.01	–0.12	–0.02	–0.14	–0.29
(μ_0^2/ρ^3), эВ[г]	0.96	0.90	0.84	0.94	0.94	0.94

Примечания. Приведенные значения получены с использованием экспериментальных данных [15]. Обозначения доноров: Dur – дурол, PMB – пентаметилбензол, HMB – гексаметилбензол, pXy – *n*-ксилол, TMB – 1,2,3-триметилбензол.

[а] Получено из зависимости $[1/(1/z-1)^{1/2} - (1/z-1)^{1/2}]$ от $z f'(\varepsilon)$ (уравнение (12)), $f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2)$.

[б] Получено из зависимости $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ (уравнения (5), (13)). При $H_{12} = 0.2$ эВ.

[в] Получено из зависимости $h\Delta\nu$ от $f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2)$ (уравнения (5), (13)).

[г] То же при $H_{12} = 0.2$ эВ.

наблюдаться заметного изменения дипольного момента с ростом ε, поскольку $z > 0.8$ уже в малополярных растворителях. В то же время для таких эксиплексов величина $h\Delta\nu$ практически линейно зависит от $f'(\varepsilon)$.

Определить с приемлемой достоверностью все три параметра ($H^0_{22} - H^0_{11}$), H_{12} и (μ_0^2/ρ^3) можно только тогда, когда степень переноса заряда z в использованном наборе растворителей меняется в достаточно широком диапазоне (хотя бы в пределах 0.2–0.3 при $z < 0.95$), т.е. когда ($H^0_{22} - H^0_{11}$) > > –0.1 и $\Delta G_{et} > -0.4$ эВ (см. таблицу). Оценить два из этих параметров для всех эксиплексов можно, зафиксировав либо H_{12}, либо (μ_0^2/ρ^3). В таблице наряду с результатами полного фиттинга приведены значения ($H^0_{22} - H^0_{11}$) и μ_0^2/ρ^3, полученные в предположении, что для всех этих эксиплексов $H_{12} = 0.2$ эВ. При этом использование $f'(\varepsilon)$ вместо функции Кирквуда–Онсагера $f(\varepsilon)$ дает меньший разброс параметра μ_0^2/ρ^3 для различных эксиплексов. В работах Гоулда с сотр. [14, 15] (рассматривающих зависимость k_f' от $h\Delta\nu$ и не предполагающих какой-либо определенной связи между $h\Delta\nu$ и ε) и в предыдущем разделе настоящей статьи было показано, что величины H_{12} и μ_0^2/ρ^3 практически постоянны для всех эксиплексов 9,10-дицианантрацена и 1,2, 9,10-тетрацианантрацена.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Чтобы продемонстрировать общий характер вывода о предпочтительности использования $f'(\varepsilon)$, а не $f(\varepsilon)$ при анализе влияния полярности среды на спектры поглощения и испускания различных веществ, мы проанализировали также некоторые литературные данные для молекул с постоянными дипольными моментами основного и возбужденного состояний (в отличие от эксиплексов, для которых характерно изменение степени переноса заряда и дипольного момента с ростом полярности растворителя). В этом случае зависимости $h\Delta\nu_S$ от $f(\varepsilon)$ или $f'(\varepsilon)$ должны быть линейными (уравнение (2)). Для примера на рис. 4 представлены данные для разности частот максимумов поглощения и флуоресценции $h\Delta\nu_S$ веществ с очень большим значением дипольного момента (>20 Д) в возбужденном состоянии – 6-пропионил-2-(диметиламино)нафталина [16] и 4-амино-4'-нитростильбена [2] для $f(\varepsilon)$ и $f'(\varepsilon)$ в апротонных растворителях. Видно, что для 6-пропионил-2-(диметиламино)нафталина (рис. 4а), для которого разброс данных в апротонных растворителях мал и неспецифическая диэлектрическая сольватация превалирует, использование $f(\varepsilon)$ приводит к заметным отклонениям от линейности, а использование $f'(\varepsilon)$ дает хорошую линейную зависимость $h\Delta\nu_S$ от $f'(\varepsilon)$ и $f'(\varepsilon, n^2) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/2(n^2 + 2)$. Однако для 4-амино-4'-нитростильбена (рис. 4б), для которого специфические эффекты сольватации вносят существенный вклад в спектральный сдвиг и наблюдается существенный разброс экс-

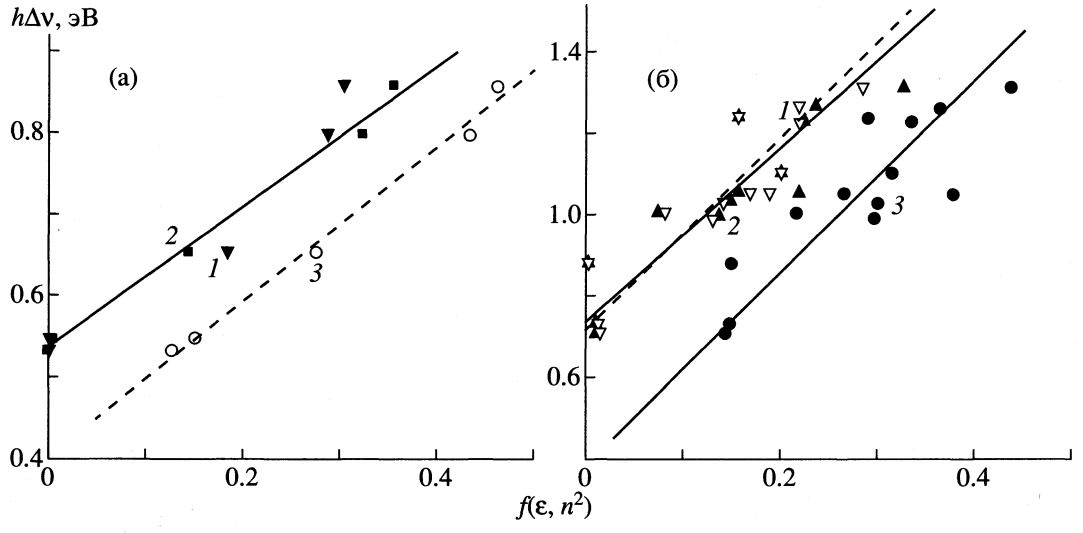


Рис. 4. Зависимости разности частот максимумов поглощения и флуоресценции 6-пропионил-2-(диметиламино)нафталина (а) и 4-амино-4'-нитростильбена (б) от функций диэлектрической проницаемости среды $f(\varepsilon, n^2) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (*1*), $f'(\varepsilon, n^2) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/2(n^2 + 2)$ (*2*) и $f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2)$ (*3*) по экспериментальным данным [2, 16].

периментальных данных, трудно отдать предпочтение какой-либо из функций $f'(\varepsilon)$ или $f(\varepsilon)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные зависимости частот поглощения и испускания молекул и эксиплексов от диэлектрической проницаемости среды указывают на пропорциональность энергии сольватации дипольных молекул функции (4), описывающей лоренцово внутреннее поле в диэлектрике $2f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$, а не функции Кирквуда–Онсагера $f(\varepsilon)$, которую принято широко использовать при анализе влияния полярности среды на спектральные свойства молекул. Как известно, континуальные модели Кирквуда и Онсагера рассматривают взаимодействие диполя, находящегося в некоторой полости, содержащей данную молекулу, с непрерывной диэлектрической средой. Общепринятое выражение для энергии диполя в среде с диэлектрической проницаемостью ε Кирквуд получил путем ограничения первыми двумя членами ряда $\sum\{(n + 1)Q_n(\varepsilon_i - \varepsilon)/b(2n + 1)[(n + 1)\varepsilon + n\varepsilon_i]\}$, где коэффициенты Q_n и b зависят от распределения зарядов внутри полости среды, а $\varepsilon_i < \varepsilon$ – диэлектрическая проницаемость внутри полости, обычно принимаемая равной 1 или 2 [5, 17]. Видно, что учет большего числа членов ряда или большее значение ε_i приведут к функциям вида $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + c)$, которые превращаются в функцию (4) при $c = 4$.

Модель Лейдлера и Ландскронера [18] также приводит к иным функциям диэлектрической проницаемости типа $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1)$ или $(2/\varepsilon - 1)$. С другой стороны, лорентцово внутреннее поле для сферической полости в диэлектрике описывается выражением $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ [13]. В общем случае это выражение имеет вид $(\varepsilon - 1)/a(\varepsilon + 1/a - 1)$, причем величина a зависит от формы и ориентации полости относительно направления электрического поля в диэлектрике, меняясь в пределах $0 \le a \le 1$ (для сферической полости $a = 1/3$). Таким образом, величину a в знаменателе, вообще говоря, следует рассматривать как некий параметр для оптимального описания экспериментальных данных. Модель так называемых "универсальных взаимодействий" Н.Г. Бахшиева [19–21] также использует функции типа $f'(\varepsilon)$, а не $f(\varepsilon)$:

$$h\Delta\nu_S = (\mu_g\Delta\mu/\rho^3)(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) + (\Delta\mu^2/\rho^3)(n^2 - 1)/(n^2 + 2), \quad (15)$$

где μ_g – дипольный момент основного состояния (при пренебрежении дисперсионным и поляризационным взаимодействиями). Для молекул с большим значением $\Delta\mu$ основной вклад в спектральный сдвиг в полярных растворителях дает первое слагаемое.

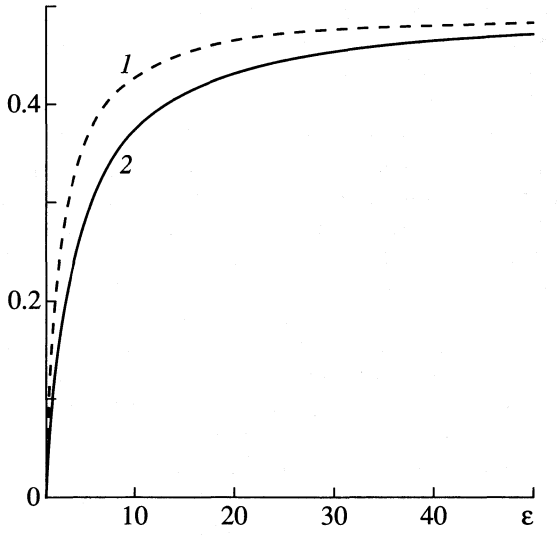


Рис. 5. Различные функции диэлектрической проницаемости среды: *1* – $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, *2* – $f'(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/2(\varepsilon + 2)$.

Функция $f'(\varepsilon)$ существенно медленнее приближается к своему пределу, равному 0.5, с ростом диэлектрической проницаемости среды, чем $f(\varepsilon)$ (рис. 5). Поэтому и получается близкая к параболической зависимость частот электронных переходов и стоксова сдвига от функции Кирквуда – Онсагера $f(\varepsilon)$. Отличия $f'(\varepsilon)$ от $f(\varepsilon)$ существенны главным образом при $\varepsilon > 20$, когда функция $f(\varepsilon)$ уже почти достигает своего предела, равного 0.5, а $f'(\varepsilon)$ еще продолжает расти.

При анализе экспериментальных зависимостей частот электронных переходов и стоксова сдвига от ε для молекул с постоянным дипольным моментом обычно обращают мало внимания на отклонения от линейности в области больших ε, особенно потому, что эти отклонения не слишком выходят за пределы вариаций (см., например, рис. 4б), связанных со специфическими межмолекулярными взаимодействиями (водородные связи, комплексы с переносом заряда с растворителями и др.), типичными для растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. Поскольку нас особенно интересовали отклонения от линейности, связанные с коррелированной поляризацией среды и эксиплексов, проявляющиеся как раз в области больших значений ε, мы использовали только апротонные и малоосновные растворители и вынуждены были обратить внимание на существенные отклонения экспериментальных зависимостей $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ от ожидаемых в области $\varepsilon > 20$. Оказалось, что в обычных координатах Кирквуда–Онсагера в этой области часто наблюдается весьма существенный рост $h\Delta\nu$, и наклон зависимости $h\Delta\nu_S$ от $f(\varepsilon)$ стремится к бесконечности при $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) \longrightarrow 0.5$. Это свидетельствовало о том, что поляризация среды продолжает расти,

хотя функция Кирквуда–Онсагера уже очень близка к своему пределу, и для правильного описания зависимости энергии диполя от ε необходимо использовать несколько иную функцию диэлектрической проницаемости.

Нельзя слишком канонизировать ни выражение (1), ни выражение (4), хотя они и вошли во многие учебники и основаны на некоторых теоретических моделях. Однако эти модели являются всего лишь весьма грубым приближением для описания в достаточно простой и удобной для практического применения форме связи наведенного в среде реактивного поля (поляризации среды) с величиной дипольного момента молекулы с использованием единственного макроскопического параметра среды ε. Бессмысленно пытаться обсуждать и сравнивать строгость вывода того или иного выражения для реактивного поля, поскольку межмолекулярные взаимодействия на самом деле достаточно сложны, а главным критерием справедливости тех или иных моделей и приближенных выражений является лишь их согласие с достаточно большим массивом экспериментальных данных. С этой точки зрения оказывается, что применение выражения (4) дает существенно лучшее согласие с экспериментальными данными, и только поэтому его и следует рекомендовать для использования в уравнениях типа Кирквуда, Липперта и т.п. Разумеется, специфические взаимодействия возбужденных молекул с растворителями могут вызывать существенные отклонения от такой зависимости и тем самым существенно ограничивать возможности методов исследования дипольных моментов возбужденных молекул и электронной структуры эксиплексов. Это ограничение можно преодолеть правильным выбором растворителей (апротонных, малоосновных, с низким сродством к электрону и высоким потенциалом ионизации).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33055) и Программ "Университеты России" и Минвуза России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузьмин М.Г.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1809.
2. *Lippert E.* // Z. Elektrochem. 1957. B. 61. S. 962.
3. *Knibbe H., Rollig K., Schafer F.P., Weller A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1183.
4. *Mataga N., Okada T., Yamamoto N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. P. 2562.
5. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 351.
6. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1485.
7. *Kakitani T., Mataga N.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 993; 1987. V. 91. P. 6277.
8. *Marcus R.A.* // Ibid. 1989. V. 93. P. 3078.
9. *Basilevsky M.V., Parsons D.F., Vener M.V.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 1103.
10. *Matyushov D.V., Ladanyi B.M.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 1375.
11. *Young R.H.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 97. P. 8261.
12. *Kim H.J., Hynes J.T.* // Ibid. 1992. V. 97. P. 5088.
13. *Лоренц Г.* // Теория электронов. М.: ОНТИ, 1935.
14. *Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Farid S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 8176.
15. *Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Albrecht A.C., Farid S.* // Ibid. 1994. V. 116. P. 8188.
16. *Weber G., Farris F.J.* // Biochemistry. 1979. V. 18. P. 3075.
17. *Kirkwood J., Westheimer F.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 506.
18. *Laidler K.J., Landskoner P.A.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 200.
19. *Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. С. 473, 557.
20. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 265 с.
21. *Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. С. 905.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 481–484

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.65

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА СФАЛЕРИТ–ВЮРЦИТ КРИСТАЛЛОВ CuCl

© 2001 г. Н. А. Захаров*, В. А. Клюев**, Т. В. Захарова*, Ю. П. Топоров**, М. Р. Киселев**

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

**Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 12.01.2000 г.

В интервале 20–500°C изучены температурные зависимости удельной теплоемкости c_p и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии кристаллов CuCl оптического качества. Обоснован вывод о том, что пики при 375 и 410°C обусловлены соответственно образованием политипов и структурным переходом сфалерит–вюрцит, а пик при 170°C связан с наличием в исследованных кристаллах небольшого количества ионов Cu^{2+}.

Кристаллы хлористой меди характеризуются широким диапазоном пропускания, низкими оптическими потерями и значениями показателей преломления, интенсивной фото- и катодолюминесценцией, наличием линейного электрооптического и лазерного эффекта с высоким квантовым выходом, в связи с чем являются перспективным объектом практического использования. В то же время интерес к фундаментальным исследованиям CuCl в значительной степени обусловлен тем, что CuCl занимает особое положение среди соединений A^NB^{8-N}, находясь на границе перехода ковалентный–ионный кристалл. Это обусловливает наличие у CuCl ряда аномальных свойств: аномальные термическое расширение и диамагнитная восприимчивость, особенности фазовой диаграммы и фононного спектра и пр.

Один из наименее исследованных вопросов, связанных с изучением CuCl, – выяснение характера и природы структурного перехода ($T_{с.п}$) сфалерит–вюрцит. Актуальность задачи исследования такого структурного перехода определяется, прежде всего, близкими значениями температур плавления (422°C) и структурного перехода (407°C [1]), что создает определенные трудности при получении объемных кристаллов CuCl достаточно высокого качества. Кроме того, информация об устойчивости кристаллической структуры CuCl представляет несомненный интерес для анализа экспериментальных данных и теоретических построений, связанных с исследованием кристаллов этого соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный для получения кристаллов промышленный порошок CuCl квалификации "ч. д. а." предварительно нагревали при 150°C в вакуумированных кварцевых ампулах ($p = 10^{-1}$ Па) либо на воздухе в течение 1 ч, затем охлаждали на воздухе или в жидком азоте. Исходную шихту из приготовленного таким образом порошка CuCl для выращивания монокристаллов получали в результате 10-кратной зонной перекристаллизации в кварцевых ампулах ($p = 10^{-1}$ Па, скорость движения зоны 9 см/ч).

Получение монокристаллов CuCl по методу Бриджмена проводили в эвакуированных ($p = 10^{-1}$ Па) запаянных кварцевых ампулах, перемещавшихся в зоне нагрева со скоростью 6–10 мм/ч. При получении кристаллов CuCl по методу Киропулоса использовали герметизированную печь, позволявшую осуществлять кристаллизацию в вакууме ($p = 10^{-1}$ Па) или инертных газовых средах. Скорости вращения холодильника с растущим кристаллом и роста кристалла составляли, как правило, 1.5 об/мин и 6 мм/ч соответственно. Полученные таким образом кристаллы CuCl были бесцветны и прозрачны, имели диаметр до 40 мм, состояли (в значительном числе случаев) из крупных блоков при общей длине 40–50 мм.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошках, полученных из монокристаллов CuCl, с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2, CuK_α-излучение, монохроматизированное графитовым монохроматором.

Термостимулированную экзоэлектронную эмиссию (ТСЭЭ) исследовали в интервале 20–500°C в вакууме (10^{-4} Па) при нагреве со скоростью ~5 К/мин при непрерывной записи сигнала вторично-электронного умножителя в соответствии с методиками [2, 3]. Для исследования использовали сколы монокристаллов CuCl толщиной 0.5–1.5 мм с плоскими гранями ~5 × 5 мм^2.

Дифференциальный термический анализ проводили на измельченных образцах кристаллов CuCl с величиной кристаллитов ~1 × 1 × 1 мм^3 с ис-

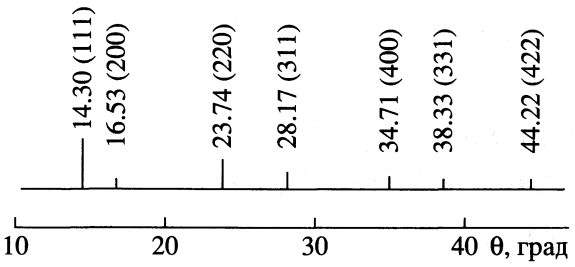


Рис. 1. Рентгеновская штрих-диаграмма кристаллов CuCl.

пользованием прибора ДСК-2М при скорости нагрева 16 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с данными рентгеновского анализа, полученные кристаллы CuCl характеризовались кубической структурой сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром элементарной ячейки $a = 5.416$ Å. Аналогичные данные о кристаллической структуре CuCl приведены в работах [4, 5]. В то же время на основании данных рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) не представляется возможным выявить отражения, соответствующие симметрии вюрцита ($6mm$). На основании изложенного вполне обоснованным является вывод о том, что исследованные кристаллы CuCl были однофазны или содержали столь незначительное количество вюрцитной фазы, которое не представляется возможным зафиксировать в пределах точности рентгеновского метода.

Зависимость интенсивности ТСЭЭ кристаллов CuCl от температуры (рис. 2а) имеет четко выраженный максимум при $t_1 = 170$°C и два более интенсивных, близких по значению, максимума при $t_2 = 375$°C и $t_{с.п} = 410$°C. Отметим, что на участках спектра ТСЭЭ в области 20–150°C и 220–300°C эмиссия электронов практически отсутствовала. Это характерно для образцов высокого качества и значительных габаритов и свидетельствует об объективности полученных данных о характере ТСЭЭ CuCl и имеющих место аномалиях. К таковым, во-первых, относится температурный пик ТСЭЭ при $t_{с.п} = 410$°C, который можно связать со структурным переходом сфалерит–вюрцит кристаллов CuCl. Справедливость подобного отнесения вытекает из данных термографии (рис. 2б). Наличие чередующихся экзотермического и эндотермического эффектов на кривой нагревания кристаллов CuCl свидетельствует о протекании, по крайней мере, двух последовательных процессов. Температуре плавления отвечает эндотермический эффект при $t_{пл} = 422$°C. Это значение $t_{пл}$ находится в удовлетворительном согласии с данными других авторов (см., например, [6, 7]) и соответствует соединению CuCl, не содержащему примесей [8].

В таком случае экзотермический эффект при $t_{с.п} = 410$°C можно связать с температурой структурного перехода сфалерит–вюрцит, которому также отвечает пик спектра ТСЭЭ при той же

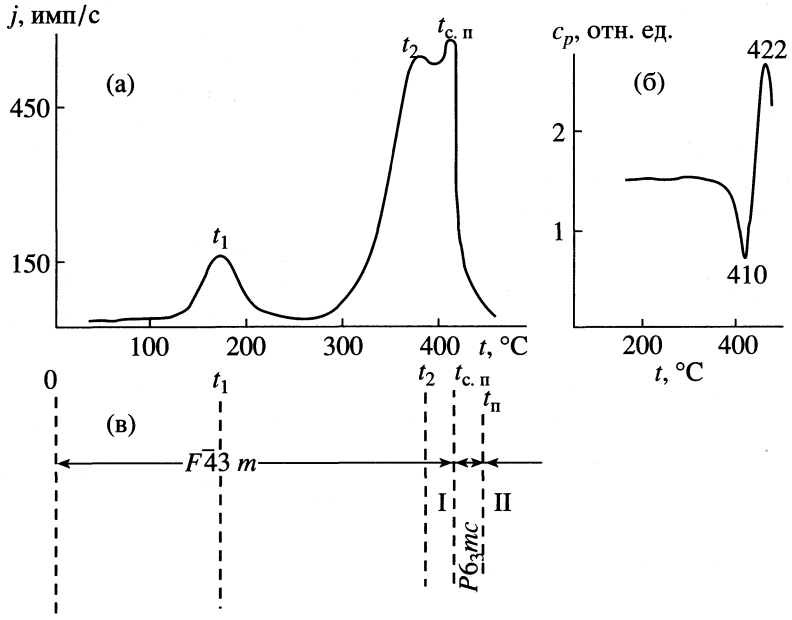


Рис. 2. Температурные зависимости термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (а) и теплоемкости c_p (б) кристаллов CuCl в области существования кристаллической структуры различной симметрии (в), I – область политипов, II – расплав.

температуре. В температурном интервале, соответствующем процессу плавления и расплавленному состоянию CuCl (≥422°C), пиков на кривой ТСЭЭ обнаружено не было. Отметим, что в отличие от расплава CuCl для расплавов некоторых известных веществ наблюдаются эмиссионные пики [9].

Пик при t_1 = 170°C не сопровождается термическим эффектом и имеет, по-видимому, иную природу, чем пик ТСЭЭ при $t_{с.п}$ = 410°C. Интерпретация пика ТСЭЭ при температуре t_1 представляется возможной на основании сравнения эмиссионных характеристик кристаллов CuCl и некоторых известных галогенидов [10]. Например, кристаллам NaCl, содержащим примеси легирующих элементов, присущи пики ТСЭЭ в области 170–180°C, связанные с объемным оже-эффектом (таблица) [10]. При введении примесей эти пики смещаются в область более высоких температур (220–240°C). Соответственно пик ТСЭЭ кристаллов CuCl при 170°C, по-видимому, также можно связать с процессами, происходящими преимущественно в объеме кристалла. Наиболее естественно такие объемные эффекты объясняются наличием в кристалле CuCl небольшого количества ионов двухвалентной меди Cu^{2+}. Предварительная выдержка образцов в поле коронного разряда приводит к захвату электронов ловушками приповерхностного слоя кристалла в соответствии с реакцией $Cu^{2+} + \bar{e} \longrightarrow Cu^{+}$. Освобождение электронов при нагревании приводит к возникновению пика ТСЭЭ при t_1 = 170°C. Его слабая интенсивность по сравнению с другими наблюдаемыми пиками в спектре ТСЭЭ CuCl может, по-видимому, объясняться как незначительным содержанием ионов Cu^{2+} в кристалле, так и связанной с этим малой вероятностью процесса подобной эмиссии [11].

С другой стороны, на основании сходства интенсивностей пиков спектра ТСЭЭ при температурах t_2 = 375°C и $t_{с.п}$ = 410°C пик при 375°C можно связать с определенной перестройкой кристаллической структуры CuCl, предшествующей переходу сфалерит–вюрцит. К сожалению, в настоящее время отсутствуют детальные исследования кристаллографических характеристик CuCl для этого структурного перехода. Однако, исходя из родства структурных типов сфалерита и вюрцита, можно сделать определенные предположения о характере поведения ТСЭЭ в области t_2 = 375°C.

Во-первых, в ходе роста кристалла представляются реальными включения фазы вюрцита, о чем свидетельствуют данные ряда авторов (см., например, [6]). Обладая как и кубическая ($F\bar{4}3m$) фаза сфалерита тетраэдрической координацией атомов меди, гексагональная ($P6_3mc$) фаза вюрцита отличается характером плотнейшей упаковки ...*ABABAB*..., нормальной к направлению [0001] (в отличие от ...*ABCABCABC*..., нормальной к направлению [111], в сфалерите). При температурах, близких к температуре структурного перехода сфалерит–вюрцит, в кристаллической структуре CuCl могут возникать условия для изменения чередования слоев, приводящие к электронной эмиссии при ~375°C. Во-вторых, нельзя исключить и возможности образования в процессе нагревания CuCl одного из переходных между сфалеритом (3*C*) и вюрцитом (2H) политипов (например, 6H, 8H, 10H, 9R, 12R и др.) [13], что имеет место у кристаллов ZnS [14], сходных по типу кристаллической структуры с CuCl.

Отнесение пиков ТСЭЭ кристаллов CuCl, NaCl и родственных ему (T, K)

Кристалл	I	V_1	II	III	IV	V
NaCl		180	100	300	520	550
NaCl–Tl	220	180	115	300		550
NaCl–Ag	240	170	110	315		550
CuCl		170				

Примечание. Пики V_1 обусловлены оже-эффектом; I – примесные пики. Пики I и V_1 обусловлены объемными эффектами, II–V – поверхностными (адсорбционными) эффектами. Для CuCl приведены наши данные, для остальных кристаллов – [12].

Таким образом, в соответствии с полученными данными, можно констатировать, что структурному переходу сфалерит–вюрцит и плавлению кристалла CuCl отвечают пики температурных зависимостей c_p и ТСЭЭ при температурах соответственно $t_{с.п}$ = 410°C и $t_{пл}$ = 422°C. Пик ТСЭЭ в области t_1 = 170°C, по-видимому, может быть связан с присутствием в кристаллах CuCl ионов двухвалентной меди Cu^{2+}. Для объяснения пика ТСЭЭ при температуре t_2 = 375°C, предшествующей структурному переходу сфалерит–вюрцит, в качестве рабочей гипотезы может быть принято предположение об образовании в структуре CuCl переходных политипов по аналогии с рядом известных соединений этого структурного типа. В пользу подобного предположения о возникновении структурных мотивов с меньшей, по сравнению со структурой сфалерита энергией кристаллической решетки, свидетельствует и экзотермический эффект при $t_{с.п.}$ = 410°C на зависимости c_p от температуры (рис. 2б) при фазовом переходе сфалерит–вюрцит кристаллов CuCl.

Полученные результаты имеют ценность не только для выяснения природы полиморфизма кристаллов CuCl и поиска оптимальных условий выращивания совершенных кристаллов. Они могут быть также использованы для определения возможных режимов работы приборов и устройств на основе кристаллов CuCl и родственных им полупроводниковых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борошнева Т.В., Добржанский Г.Ф., Бурунов А.Г.* // Тр. МЭИ № 443. М.: Изд-во МЭИ, 1980. С. 19.
2. *Захаров Н.А., Клюев В.А., Топоров Ю.П. и др.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1100.
3. *Becker K.* // 4th Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry. Liblice, 1973. P. 218.
4. *Майдановская Л.Г., Кировская К.А., Лобанов Г.П.* // Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 6. С. 936.
5. *Русаков А.П., Григорян С.Г., Омельченко О.В. и др.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 726.
6. *Perner B.* // J. Cryst. Growth. 1969. V. 6. P. 86.
7. *Пернер М., Инура И.* // Рост кристаллов. Т. 7. М.: Наука, 1967. С. 307.
8. *Шалимова К.В., Борошнева Т.В., Добржанский Г.Ф.* // Тез. докл. 6 Междунар. конф. по росту кристаллов. Т. 4. М., 1980. С. 279.
9. *Sujak B., Goreecki T.* // 4th Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry. Liblice, 1973. P. 215.
10. *Kaambre H.* // Ibid. P. 57.
11. *Толпыго Е.И., Толпыго К.Б., Шейнкман М.К.* // ФТТ. 1965. Т. 7. № 6. С. 1790.
12. *Bichevin V., Kask A.* // Proc. of 5th Int. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry. Zvicov, 1996. P. 165.
13. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Наука, 1976. 392 с.
14. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 485–488

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.375:541.1

ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. А. Р. Алиев, М. М. Гафуров

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала

Поступила в редакцию 03.02.2000 г.

Методами колебательной спектроскопии изучены процессы молекулярной релаксации в следующих бинарных солевых системах: KNO_3–Na_2SO_4, $NaNO_3$–Na_2SO_4 и $NaNO_3$–$NaCH_3COO$. Обнаружено, что время релаксации полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в бинарных солевых системах меньше, чем в индивидуальных нитратах. Увеличение скорости релаксации объяснено наличием в бинарной солевой системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний нитрат-иона NO_3^-. Этот механизм связан с возбуждением колебания другого аниона (SO_4^{2-} или CH_3COO^-) и "рождением" решеточного фонона. Установлено, что при этом условием реализации такого релаксационного механизма должно быть соответствие разности частот указанных колебаний области достаточно высокой плотности состояний фононного спектра.

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии дает богатую информацию о структурно-динамических свойствах солевой системы [1–6]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширины полос в колебательном спектре обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [7]. При этом каждый из релаксационных процессов дает вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную [8] и колебательную [9]:

$$\delta = \delta_{vib} + \delta_{or}, \qquad (1)$$

где δ – ширина колебательной линии; δ_{vib} и δ_{or} – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические [10]:

$$\delta_{vib} = \delta_{ad} + \delta_{nad}, \qquad (2)$$

где δ_{ad} и δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [11]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [12], диполь-дипольных [13] и ион-дипольных [14] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами [13] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [15]. В последнем случае внутримолекулярная колебательная релаксация рассматриваемой моды сопровождается рождением колебания с меньшей частотой и некоторым возмущением ближайшего окружения.

Учитывая все это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [16–21]:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{or}. \qquad (3)$$

Здесь δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счет колебательной дефазировки; δ_{dd}, δ_{id}, δ_{rep} – вклады за счет диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – вклад за счет резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – вклад за счет процессов внутримолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать возможные дополнительные механизмы релаксации колебательных возбуждений в бинарных солевых системах с молекулярными ионами по сравнению с индивидуальными солями. Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных солях, актуальны и для бинарных солевых систем. Необходимо иметь в виду, что в бинарной солевой системе кристаллическая структура исходных солей меняется, и это может повлиять на изменения характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако в бинарных солевых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания ν_i молекулярного иона одного сорта может со-

провождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания молекулярного иона другого сорта, а разность энергий передаваться фононам решетки. Такой межмолекулярный фононный распад реализуется при условиях:

$$\nu_j < \nu_i, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m, \tag{4}$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра.

Тогда ширину колебательной полосы бинарной солевой системы можно представить в виде:

$$\delta = \\ = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{emp} + \delta_{or}. \tag{5}$$

где δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов межмолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

Цель настоящей работы – сравнение процессов молекулярной релаксации в бинарных солевых системах, для которых выполняется условие (4), и в индивидуальных солях, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны следующие эквимолярные бинарные солевые системы: нитрат калия–сульфат натрия, нитрат натрия–сульфат натрия и нитрат натрия–ацетат натрия. Система KNO_3–Na_2SO_4 приготавливалась смешиванием мелкодисперсного порошка сульфата натрия с расплавом нитрата калия при 620–630 K, а затем медленно охлаждалась непосредственно во вращающемся тигле. Системы $NaNO_3$–Na_2SO_4 и $NaNO_3$–$NaCH_3COO$ приготавливались аналогично. При этом температура расплава нитрата натрия составляла 590–600 K. Синтез производился в атмосфере сухого аргона в Институте общей и неорганической химии НАН Украины.

В выбранных системах для полносимметричного валентного колебания $\nu_1(NO_3^-) \approx 1050$–$1070$ см$^{-1}$ аниона NO_3^- выполняется условие (4), так как полносимметричное валентное колебание $\nu_1(SO_4^{2-})$ аниона SO_4^{2-} и валентное колебание ν(C–C) связи C–C аниона CH_3COO^- локализованы в области 990–1000 и 930 см$^{-1}$ соответственно [22–24]. В таких системах в принципе возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК сульфат-иона или ацетат-иона и рождением решеточного фонона. В системе нитрат–сульфат различие частот указанных ВМК составляет ~60–70 см$^{-1}$, а для системы нитрат–ацетат ~120–140 см$^{-1}$. Эти значения попадают в область достаточно высокой плотности фононного спектра исследуемых кристаллов [25, 26].

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) солевой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц. Концентрационные изменения состава солевой системы также слабо проявляются в спектрах малых частот ионных кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы [27]. В то же время изменения структуры и динамики солевой системы оказывают влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражаются в ИК- и КР-спектрах. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР регистрировались спектрометром ДФС-24 в области валентных полносимметричных колебаний $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- и $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-}, а также валентного колебания ν(C–C) связи C–C ацетат-иона CH_3COO^- от 850 до 1150 см$^{-1}$ в температурном интервале 298–587 K. Положения максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью ± 0.5 см$^{-1}$, а их ширины – с точностью ± 0.1 см$^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 K. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показан спектр КР солевой системы KNO_3–Na_2SO_4 в области полносимметричных колебаний анионов SO_4^{2-} и NO_3^-. Контуры рассматриваемых колебаний резко поляризованы (изотропное рассеяние), и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 2 представлена температурная зависимость ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристалле KNO_3 и в бинарной системе KNO_3–Na_2SO_4. Сравнение ширины контура ν_1 колебания

NO_3^- в бинарной смеси с соответствующими данными для кристалла KNO_3 показывает, что их величины и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР системы KNO_3–Na_2SO_4. Можно констатировать, что в бинарной системе имеют место факторы, способствующие увеличению скорости колебательной релаксации моды ν_1 аниона NO_3^- по сравнению с индивидуальной солью. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие сильного взаимодействия между разными анионами с близкими частотами ВМК, при котором реализуется механизм фононного распада по указанной выше схеме.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристалле $NaNO_3$, а также в бинарных системах $NaNO_3$–$NaCH_3COO$ и $NaNO_3$–Na_2SO_4. Как видно, скорость релаксации (пропорциональная ширине δ) колебания $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в бинарной системе больше, чем в кристаллах $NaNO_3$. Это можно объяснить наличием в бинарной солевой системе дополнительного механизма релаксации колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона, связанного с возбуждением полносимметричного колебания аниона SO_4^{2-} или валентного колебания ν(C–C) аниона CH_3COO^- и "рождением" решеточного фонона. Возможность такого механизма релаксации обусловлена тем, что разность частот колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона (1070 $см^{-1}$), с одной стороны, и колебаний $\nu_1(A)$ сульфат-иона (1000 $см^{-1}$) и ν(C–C) ацетат-иона (930 $см^{-1}$), с другой стороны, отвечает фононному спектру соответствующих кристаллов. В пользу предложенного механизма релаксации свидетельствует и тот факт, что разность (1.5–2 $см^{-1}$) ширин спектральной линии моды $\nu_1(A)$ иона NO_3^- в $NaNO_3$ и $NaNO_3$–Na_2SO_4 больше, чем в $NaNO_3$ и $NaNO_3$–$NaCH_3COO$ (0.5 $см^{-1}$). Этот факт представляется весьма естественным, так как разность частот колебаний в случае системы $NaNO_3$–Na_2SO_4 (70 $см^{-1}$) оказывается в области большей плотности состояний фононного спектра, чем для системы $NaNO_3$–$NaCH_3COO$ (140 $см^{-1}$).

Таким образом, в бинарных солевых системах в принципе возможен квазирезонансный обмен колебательными квантами между различными молекулярными ионами с близкими значениями частот ВМК. Поэтому увеличение скорости колебательной релаксации моды $\nu_1(A)$ иона NO_3^- в бинарной солевой системе, по сравнению с индивидуальной солью следует связать с близкодействующими обменными взаимодействиями анионов, при которых диссипация колебательной энергии нитрат-иона сопровождается переходом SO_4^{2-} или CH_3COO^- в колебательно возбужденное состояние и "рождением" решеточного фонона.

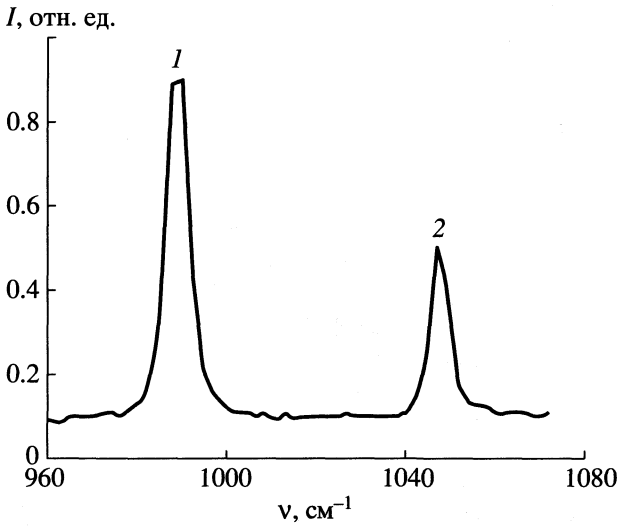


Рис. 1. Спектр КР бинарной солевой системы KNO_3–Na_2SO_4 при 290 K: *1* – мода $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-}, *2* – мода $\nu_1(A)$ аниона NO_3^-.

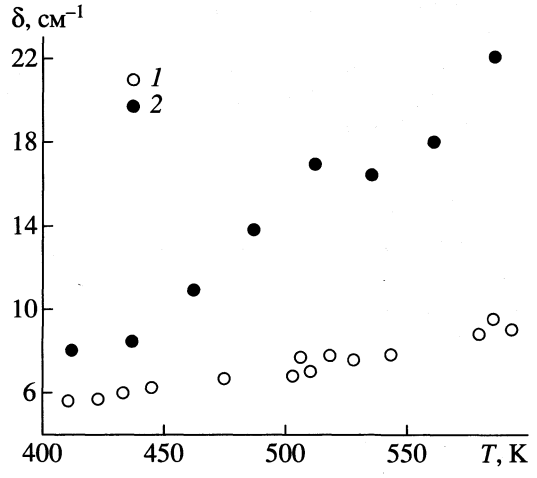


Рис. 2. Температурные зависимости ширины спектральной полосы, соответствующей полносимметричному колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в индивидуальном нитрате калия KNO_3 (*1*) и в бинарной солевой системе KNO_3–Na_2SO_4 (*2*).

Мы отдавали себе отчет в том, что выводы теории ширины колебательных линий и соответствующие механизмы колебательной релаксации, развитые применительно к жидким системам, при строгом подходе не могут быть непосредственно использованы при интерпретации резуль-

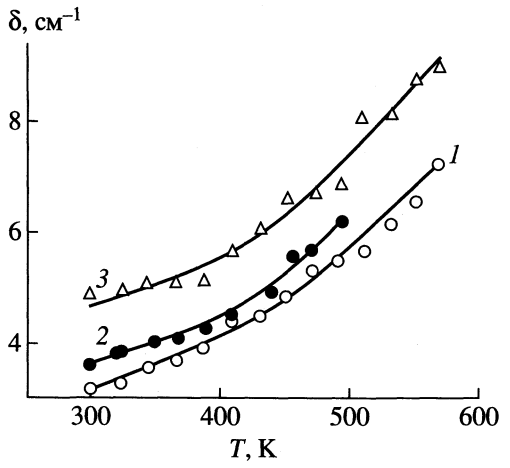


Рис. 3. Температурные зависимости ширины спектральной полосы, соответствующей полносимметричному колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в индивидуальном нитрате натрия $NaNO_3$ (*1*), а также в бинарных солевых системах $NaNO_3$–$NaCH_3COO$ (*2*) и $NaNO_3$–Na_2SO_4 (*3*).

татов эксперимента в твердофазных системах. Тем не менее, качественная оценка релаксационных процессов в высокотемпературных разупорядоченных фазах слоевых систем представляется вполне приемлемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алиев А.Р., Гаджиев А.З.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 59. № 5–6. С. 465.
2. *Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р.* // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 10. С. 1015.
3. *Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 1. С. 151.
4. *Гафуров М.М., Алиев А.Р.* // Расплавы. 1997. № 3. С. 35.
5. *Алиев А.Р., Акаева А.И., Гаджиев А.З.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1998. Т. 65. № 6. С. 931.
6. *Gaphurov M.M., Aliev A.R.* // Spectrochim. Acta. 1999. V. 55A. № 6. P. 1237.
7. *Раков А.В.* // Тр. ФИАН СССР. 1964. Т. 27. С. 111.
8. *Валиев К.А., Иванов Е.Н.* // УФН. 1973. Т. 109. № 1. С. 31.
9. *Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко И.И., Буян Г.П.* // УФН. 1979. Т. 127. № 4. С. 683.
10. *Кириллов С.А.* // Динамические свойства молекул и конденсированных систем / Под ред. А.Н. Лазарева. Л.: Наука, 1988. С. 190.
11. *Oxtoby D.W.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 70. № 6. P. 2605.
12. *Валиев К.А.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. № 6. С. 1832.
13. *Валиев К.А.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 4. С. 465.
14. *Сарка К., Кириллов С.А.* // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 7. С. 1118.
15. *Иванов М.А., Квашина Л.Б., Кривоглаз М.А.* // ФТТ. 1965. Т. 7. № 7. С. 2047.
16. *Гафуров М.М., Алиев А.Р., Гаджиев А.З.* // Расплавы. 1989. № 1. С. 111.
17. *Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Алиев А.Р.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 3. С. 429.
18. *Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р.* // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 12. С. 1244.
19. *Гафуров М.М., Алиев А.Р.* // Расплавы. 1991. № 4. С. 31.
20. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Там же. 1992. № 1. С. 30.
21. *Гафуров М.М., Алиев А.Р., Присяжный В.Д.* // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 9. С. 711.
22. *Кольрауш К.* Спектры комбинационного рассеяния. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 229.
23. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 441.
24. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Second edition C.J. Pouchert. Aldrich Chemical Company Inc., 1978. P. 292.
25. *James D.W., Leong W.H.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 11. P. 5089.
26. *Cazzanelli E., Frech R.* // Ibid. 1984. V. 81. № 11. P. 4729.
27. *Brooker M.H., Papatheodorou G.N.* // Advances in Molten Salt Chemistry. Vol. 5 / Ed. by G. Mamontov. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 26.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 489–491

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ(II) С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ

© 2001 г. Т. И. Перепелкова, И. П. Ромм

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

Поступила в редакцию 08.02.2000 г.

Рассмотрено состояние диацетата палладия в кристалле и растворах (в дихлорэтане, бензоле, диоксане, тетрагидрофуране) на основе данных рентгеноструктурного анализа, криоскопии и анализа его ИК-спектров и дипольных моментов в этих средах. Сопоставлены величины энтальпий реакций образования его комплексов различных составов с аминами и сульфидами в дихлорэтане и бензоле. Выявлены особенности строения и поведения комплексов вторичных аминов. Обсуждено влияние среды на ИК-спектр комплекса $Pd(OAc)_2 \cdot 2Pr_2S$ на примере его растворов в бензоле, дихлорэтане и ацетонитриле. Показано, что диацетат палладия имеет в растворах, как и в кристалле, тримерное строение; в бензольном растворе тримерная молекула диацетата палладия сольватирована; бензол сольватирует также комплексы диацетата палладия со вторичными аминами благодаря наличию циклов Pd–O–C=O···H–N за счет внутримолекулярных H-связей N–H···O=C. Установлено, что рост диэлектрической проницаемости в ряду растворителей бензол–дихлорэтан–ацетонитрил вызывает увеличение доли полярного *цис*-изомера комплекса $Pd(OAc)_2 \cdot 2Pr_2S$.

Литература последних лет содержит множество работ по комплексным соединениям платиновых металлов. При исследовании свойств и строения комплексов широко используются рентгеноструктурный анализ (РСТА), электронная, колебательная и ЯМР-спектроскопия [1–7]. Однако практически полностью (за исключением последних наших работ) отсутствуют сведения о термодинамических параметрах реакций образования комплексов. Это объясняется разложением соединений платиновых металлов при попытке перевести их в газовую фазу и их нерастворимостью в инертных растворителях. Удачное исключение – диацетат палладия, растворимость которого в таких растворителях, как бензол и дихлорэтан, достаточно велика.

В кристаллической фазе и растворах в бензоле и дихлорэтане при 5–37°C диацетат палладия представляет собой циклический тример [8–10]. О тримерном строении диацетата палладия в растворах свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии [11]. В спектре его раствора в бензоле наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1605 и 1425 $см^{-1}$, относящиеся к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) колебаниям ацетатной группы соответственно. Разность этих частот ($\Delta = 180$ $см^{-1}$) свидетельствует о мостиковом характере ацетатных групп [12]. Если в качестве растворителя использовать дихлорэтан, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран, то спектр усложняется – разрешаются дополнительные полосы поглощения. В области ν_{as} имеется сильная полоса 1610 $см^{-1}$, содержащая плечо при 1590 $см^{-1}$, и слабая полоса при 1560 $см^{-1}$. В области ν_s наблюдаются две сильные перекрывающиеся полосы 1420 и 1430 $см^{-1}$. Отметим, что при образовании неорганической соли в области валентных колебаний карбоксилатной группы должны проявляться пять полос поглощения [13].

В ИК-спектре раствора диацетата палладия в ацетонитриле также наблюдаются полосы при 1610, 1430 $см^{-1}$ и весьма слабая полоса при 1560 $см^{-1}$. Во всех рассматриваемых растворителях не обнаружено поглощения в области 1630–1640 $см^{-1}$, характерного для плоскоквадратных комплексов мономера диацетата палладия с двумя молекулами электронодонора (состава 1 : 2). Иными словами, использование таких электронодонорных растворителей, как диоксан и тетрагидрофуран, не вызывает разрыва тримера диацетата палладия и образования типичных для избытка азот-, серо- и фосфорсодержащих доноров комплексов 1 : 2. Это связано с плохими условиями перекрывания орбиталей атомов кислорода и палладия.

Образования комплексов не обнаружено при калориметрическом титровании растворов диацетата палладия в бензоле или дихлорэтане алифатическими эфирами и даже оксидами фосфинов. С диметилсульфоксидом комплекс образуется, но не через атом кислорода, а через атом серы [14]. Однако при использовании 1,4-диоксана в качестве растворителя (т.е. в огромном избытке) его комплексы с тримером диацетата палладия, вероятно, все же образуются, о чем свидетельствует значительное превышение дипольного момента $[Pd(OOc)_2]_3$ в диоксане ($\mu = 1.71$D) [15] над его значением, полученным в бензоле (1.4D) [16]. Поскольку в кристаллической фазе тример ди-

Энтальпии ($-\Delta H$, кДж/моль) реакций (1)–(3) комплексообразования диацетата палладия с электронодонорами (калориметрия, 25°C)

Растворитель	(1)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
	C_5H_5N			C_4H_8S		$C_4H_9S(CH_2)_3SC_4H_9$		$(C_2H_5)_2NH$	
Б	54.4	102.8	82.0	89.5	54.5	83.7	64.0	134.7	118.8
ДХЭ	56.5	108.8	84.1	92.9	65.3	84.1	66.1	149.7	123.8
ДО				66.2	42.3				

Обозначения: Б – бензол, ДХЭ – 1,2-дихлорэтан, ДО – 1,4-диоксан.

ацетата палладия имеет симметрию D_{3h}, и его дипольный момент равен нулю, то в бензоле также наблюдается специфическая сольватация, приводящая к заметной полярности его молекулы.

При титровании растворов $[Pd(OAc)_2]_3$ третичными аминами и фосфинами (Д) сначала образуются комплексы, содержащие тример, с мольным отношением Pd : Д, равным 3 : 1 и 3 : 2 [16]:

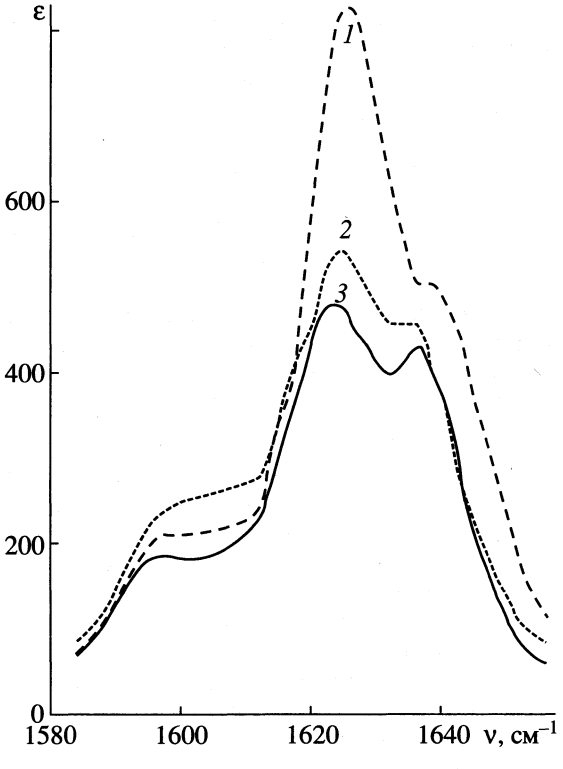
$$[Pd(OAc)_2]_3 + Д = [Pd(OAc)_2]_3 \cdot Д, \quad (1)$$

$$[Pd(OAc)_2]_3 + 2Д = [Pd(OAc)_2]_3 \cdot 2Д. \quad (2)$$

При дальнейшем добавлении донора происходит распад тримера, и образуются плоскоквадратные комплексы состава 1 : 2:

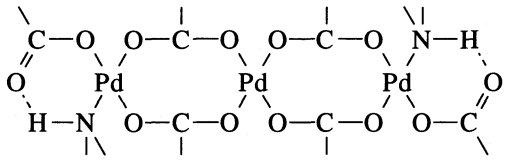
$$(1/3)[Pd(OAc)_2]_3(р\text{-}р) + 2Д(р\text{-}р) = Pd(OAc)_2 \cdot 2Д. \quad (3)$$

Полученные в результате калориметрического титрования энтальпии реакций (1), (2) и (3) ($-\Delta H_1$, $-\Delta H_2$ и $-\Delta H_3$ соответственно) диацетата палладия с донорами в различных растворителях представлены в таблице.



ИК-спектры $Pd(OAc)_2 \cdot 2Pr_2S$ в бензоле (*1*), дихлорэтане (*2*) и ацетонитриле (*3*).

Если донорами являются вторичные амины, то комплексы состава 3 : 1 не образуются, а состава 3 : 2 – содержат тример линейной структуры



так как в этом случае весьма выгодно образование двух сильных водородных связей NH-групп вторичных аминов с карбонильным кислородом свободных ацетатных групп. Об этом свидетельствуют высокие энтальпии образования комплексов вторичных аминов как состава 3 : 2, так и состава 1 : 2 [16]. В последнем случае наличие внутримолекулярных водородных связей доказано методом РСТА [17]. Для комплексов состава 3 : 2 дополнительным подтверждением их структуры (см. схему выше) являются низкие величины их дипольных моментов (2.96D для комплекса с диэтиламином по сравнению с 5.89D для комплекса с пиридином того же состава).

Комплексы состава 3 : 1 не образуются и в случае серосодержащих доноров. Причина такого их поведения – предмет дальнейших исследований. Можно предположить, что преимущество комплексов состава 3 : 2 в этом случае состоит во взаимодействии S–S в них за счет второй неподеленной пары электронов у атомов серы, не участвующей в донорно-акцепторной связи с атомом Pd с *d*-орбиталями соседнего атома S. Такое взаимодействие невозможно для фосфорсодержащих доноров, так как каждый атом P имеет одну неподеленную электронную пару, образующую донорно-акцепторную связь с атомом Pd. С третичными фосфинами, как и с третичными аминами, комплексы состава 3 : 1 образуются.

При сопоставлении величин энтальпий образования комплексов любого состава с любым электронодонором, измеренных в бензоле и дихлорэтане, первые несколько меньше. Наиболее вероятное объяснение этого факта – предположение о специфической сольватации исходного

тримера диацетата палладия в бензоле, которую нарушает комплексообразование с более сильными донорами, и это нарушение связано с энергозатратами. Данное предположение согласуется с существенной полярностью тримера диацетата палладия в бензоле. Исключением являются комплексы вторичных аминов, энтальпии образования которых в бензоле больше, чем в дихлорэтане. Эти комплексы содержат образованные за счет внутримолекулярных водородных связей N–H···O=C псевдоароматические шестичленные циклы. Возможно, π–π-взаимодействие бензола с такими циклами вызывает специфическую сольватацию комплексов, более сильную, чем исходного диацетата палладия.

Параметры УФ- и ИК- (в области поглощения карбонильных групп) спектров комплексов диацетата палладия мало подвержены влиянию растворителей. Закономерно изменяется отношение интенсивностей полос 1625 и 1640 $см^{-1}$, которые мы относим к валентным колебаниям [$\nu_{(C=O)}$] терминальных ацетатных групп в *транс-* и *цис*-изомерах плоскоквадратных комплексов мономера диацетата палладия состава 1 : 2. Так, в спектрах комплекса $Pd(OAc)_2 \cdot 2Pr_2S$ (см. рисунок) оно составляет 2.3, 1. 8 и 1.4 в бензоле, дихлорэтане и ацетонитриле соответственно. Это объясняется ростом доли полярного *цис*-изомера в растворе с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-32977а и № 00-03-32710а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козицына Н.Ю., Моисеев И.И.* // Усп. химии. 1995. Т. 64. № 1. С7 51.
2. *Mehrotra R.C., Bohra R.* Metall Carboxylates. N. Y.: Acad. Press, 1983. P. 89.
3. *Thomas T.W., Underhill A.E.* // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. № 1. P. 99.
4. *Arena C.G., Ciani G., Drommi D.* // J. Organovet. Chem. 1994. V. 84. P. 71.
5. *Singhal A., Jain V.K.* // Polyhedron. 1995. V. 14. № 2. P. 285.
6. *Сичинава Л.Л., Евдокимова Н.П., Глазунова Е.М.* // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 7. С. 535.
7. *Schwartz D.J., Andersen R.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 14. P. 4014.
8. *Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al.* // J. Chem. Soc. 1965. № 6. P. 3632.
9. *Ромм И.П., Буслаева Т.М., Лялина Н.Н. и др.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 2. С. 165.
10. *Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н. и др.* // Там же. 1993. Т. 19. № 1. С. 57.
11. *Ромм И.П., Носков Ю.Г., Перепелкова Т.И. и др.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 724.
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.
13. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
14. *Сташ А.И., Перепелкова Т.И., Кравцова С.В. и др.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 1. С. 40.
15. *Булгаревич С.Б., Ромм И.П., Грунтфест М.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1233.
16. *Ромм И.П., Кравцова С.В., Перепелкова Т.И. и др.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 9. С. 740.
17. *Kravtsova S.V., Romm I.P., Stash A.I., Belsky V.K.* // Acta Cryst. 1996. V. C52. P. 2201.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 492–496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА В ЗЕРНАХ СОРБЕНТА

© 2001 г. А. С. Даутов*, Н. А. Тихонов*, Р. Х. Хамизов**

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет*

***Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Поступила в редакцию 29.12.99 г.

Приведены результаты математического моделирования кинетики трехкомпонентного ионного обмена внутри частицы ионита. Показаны немонотонный характер изменения во времени общего количества одного из компонентов и возрастание амплитуды волны концентрации за счет сферичной формы частицы ионита.

В последние годы наблюдается определенный прогресс в области математического моделирования ионообменных процессов, который связан, прежде всего, с предсказанием [1], прямым экспериментальным обнаружением [2, 3] и теоретической интерпретацией [2–5] аномальных эффектов в кинетике многокомпонентного ионного обмена, а именно появления экстремумов на кинетических кривых. Предполагается, что основной физической причиной немонотонности в кинетике является возникновение электрических полей в ионите в ходе обмена ионов с разной подвижностью. При моделировании подобных процессов используются уравнения Нернста–Планка для потоков компонентов, учитывающие как концентрационные градиенты, так и градиенты потенциалов в ионите [1–5].

Классический подход к моделированию кинетики многокомпонентного ионного обмена, который был предложен Ф. Гельферихом [6–8] и Н.Н. Туницким [9], также предусматривал решение систем уравнений Нернста–Планка, однако, конечная зависимость для потока определенного компонента рассматривалась как функция от градиента концентрации только данного компонента (для сохранения формы уравнения Фика для процесса массопереноса). С одной стороны, это приводило к необходимости введения сильно меняющегося в ходе ионного обмена функционального параметра, каким является эффективный коэффициент взаимодиффузии, а с другой стороны, не позволяло описывать кинетические зависимости, имеющие экстремальный характер.

Более общий подход был развит в работе И.-Л. Хванга [1], а также в серии работ А.И. Калиничева [10, 11], используя и развивая которые, можно легко интерпретировать эффекты, связанные с электрическими полями. С использованием приближенной модели, учитывающей влияние электрических полей на обмен как в однородных, так и в двухфазных сорбентах, нам удалось впервые описать не только кинетические эффекты, но и новые эффекты в динамике ионного обмена, например, такие как появление нескольких волн на динамической выходной кривой компонента [4, 5].

Наши исследования показывают, однако, что учет эффектов электрического поля для объяснения кинетической немонотонности обязателен только для однородных ионитов, рассматриваемых в виде одной гомогенной фазы. Для гетерогенного ионита, простейшей моделью которого является модель двух фаз (по одной из которых происходит перенос компонента, а в другой – его накопление [12]) экстремальный характер кинетики может быть описан без учета влияния электрического поля. В настоящей работе впервые предлагается такая модель кинетики ионного обмена.

Цель работы состоит в том, чтобы обратить внимание читателя на два эффекта, возникающих при математическом моделировании кинетики трехкомпонентного ионного обмена в зерне двухфазного ионита: во-первых, на немонотонный характер изменения во времени общего количества одного из входящих компонентов даже при одинаковых коэффициентах диффузии всех веществ; во-вторых, на возрастание за счет сферической формы зерна амплитуды волны концентрации компонента при движении ее к центру.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Рассмотрим процесс ионного обмена в частице двухфазного ионита. Считаем, что она окружена внешним раствором постоянной концентрации. Частица состоит из твердого скелета, на котором происходит ионный обмен, и пор, заполненных внутренним раствором. По раствору происходит диффузия компонентов. Будем рассматривать случай, когда коэффициенты диффузии всех компонентов одинаковы. Тогда для гранулы в форме

сферического зерна диаметром $2R$ процесс описывается следующей математической моделью:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}(a_i + \varepsilon c_i) = D\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial c_i}{\partial r}\right), \quad i, j = 1, 2, 3, & (1) \\ K_i\left(\dfrac{c_i}{a_i}\right)^{1/n_i} = K_j\left(\dfrac{c_j}{a_j}\right)^{1/n_j}, \quad \sum\limits_{i=1,2,3} n_i a_i = a_\Sigma, & (2) \\ c_i|_{t=0} = c_i^{\text{нач}}, \quad c_i|_{r=R} = c_i^{\text{гр}}. & (3) \end{cases}$$

Здесь t – время, r – радиальная координата в зерне сорбента, R – радиус зерна, $c_i(r, t)$ – концентрация i-го иона в растворе внутри зерна сорбента, рассчитанная на единицу объема жидкой фазы, $a_i(r, t)$ – концентрация компонентов в твердой фазе (рассчитанная на единицу объема частицы), n_i – заряд иона, ε – порозность гранулы ионита, D – коэффициент диффузии ионов, K_i – коэффициенты равновесия фаз в законе действующих масс, a_Σ – обменная емкость ионита, $c_i^{\text{нач}}$ – начальные значения концентрации (начальные условия), $c_i^{\text{гр}}$ – граничные значения концентрации (граничные условия).

Для гранулы в форме плоской пластины толщиной $2R$ вместо (1) имеем

$$\frac{\partial}{\partial t}(a_i + \varepsilon c_i) = D\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad \left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad 0 < x < R. \qquad (4)$$

Остальные уравнения останутся без изменений. Здесь x – поперечная координата внутри пластины.

Задачи (1)–(3) и (2)–(4) решались численно с помощью консервативной разностной схемы первого порядка аппроксимации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При качественном описании процесса будем i-й компонент обозначать A_i. Пусть в начальный момент времени гранула ионита заполнена компонентом A_1. Ее помещают в раствор постоянной концентрации, содержащий компоненты A_2 и A_3, которые начинают диффузионное проникновение внутрь гранулы. Моделирование процесса проводилось отдельно для сферического и линейного случаев при следующих значениях параметров, начальных и граничных условиях:

$$\varepsilon = 0.6, \quad D = 1.2 \times 10^{-5}\ \text{см}^2/\text{с},$$
$$a_\Sigma = 1.0\ \text{г-экв/л}, \quad R = 0.5\ \text{мм},$$
$$K_1 = 0.1, \quad K_2 = 1, \quad K_3 = 10, \quad n_1 = n_2 = n_3 = 1,$$
$$c_1^{\text{нач}} = 0.2\ \text{моль/л}, \quad c_2^{\text{нач}} = c_3^{\text{нач}} = 0,$$
$$c_1^{\text{гр}} = 0, \quad c_2^{\text{гр}} = 0.1\ \text{моль/л}, \quad c_3^{\text{гр}} = 0.1\ \text{моль/л}.$$

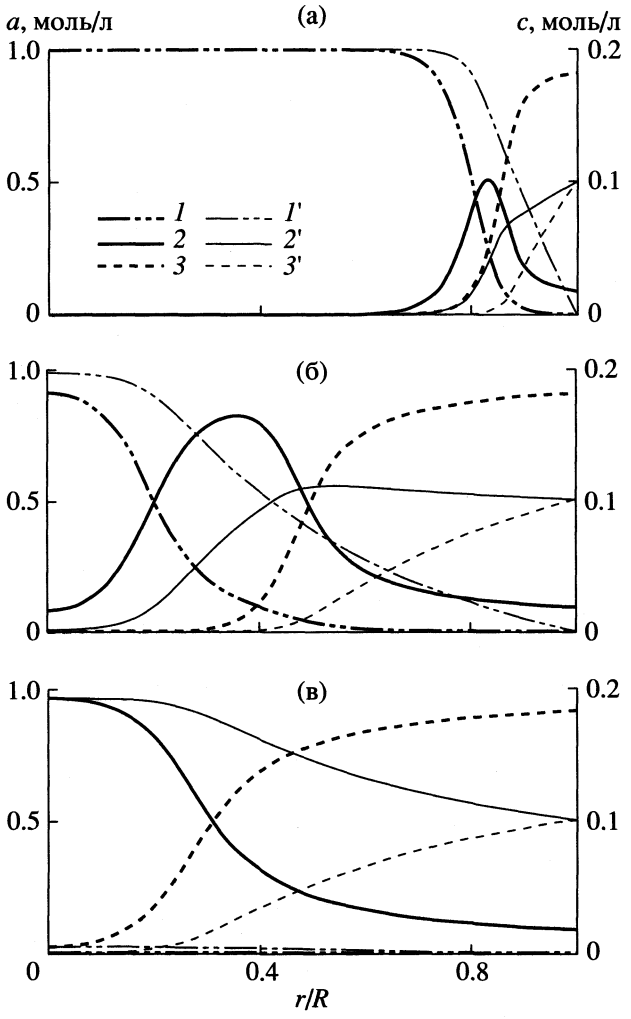


Рис. 1. Зависимости концентрации в твердой (*1–3*) и жидкой (*1'–3'*) фазах от расстояния до центра зерна для трех различных моментов времени: а – 20, б – 160, в – 240 с.

Полученные графики концентраций ионов для различных моментов времени приведены на рис. 1 для гранулы в виде сферического зерна и на рис. 2 для гранулы в виде плоской пластины. На рис. 3 приведены зависимости $M_i(t)$ – общего количества сорбированного в твердой фазе компонента, нормированного на равновесное граничным условиям значение:

для зерна сферической формы

$$M_i(t) = \frac{3}{4\pi R^3}\int_0^R \frac{a_i(r, t)}{a_i^{\text{равн}}} r^2 dr,$$

для зерна в форме плоской пластины

$$M_i(t) = \frac{1}{R}\int_0^R \frac{a_i(x, t)}{a_i^{\text{равн}}} dx.$$

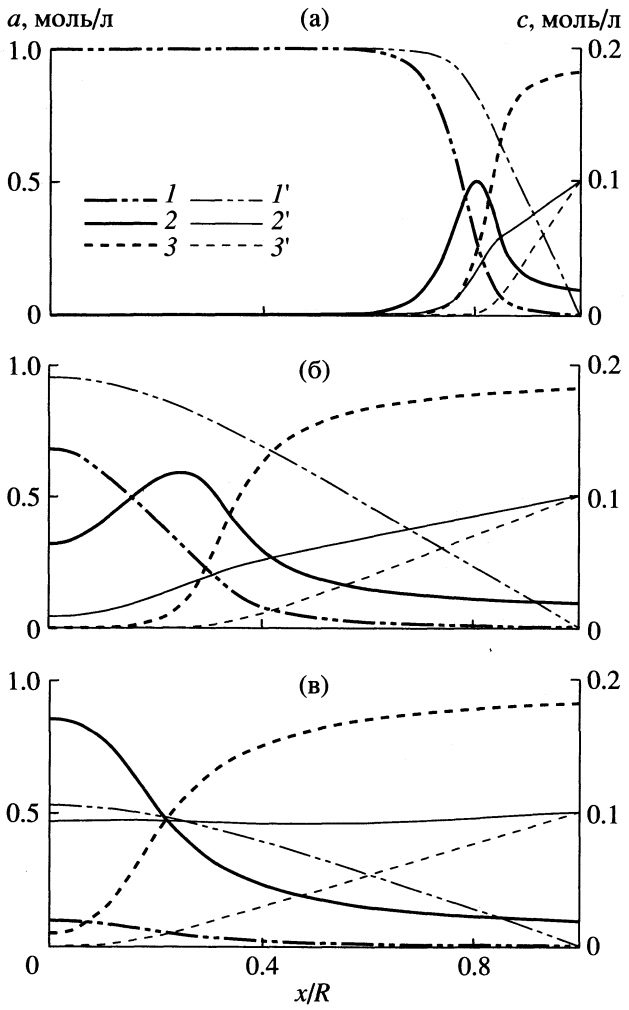


Рис. 2. Зависимости концентрации в твердой (*1–3*) и жидкой (*1'–3'*) фазах от расстояния до центра пластины для трех различных моментов времени: а – 30, б – 390, в – 570 с.

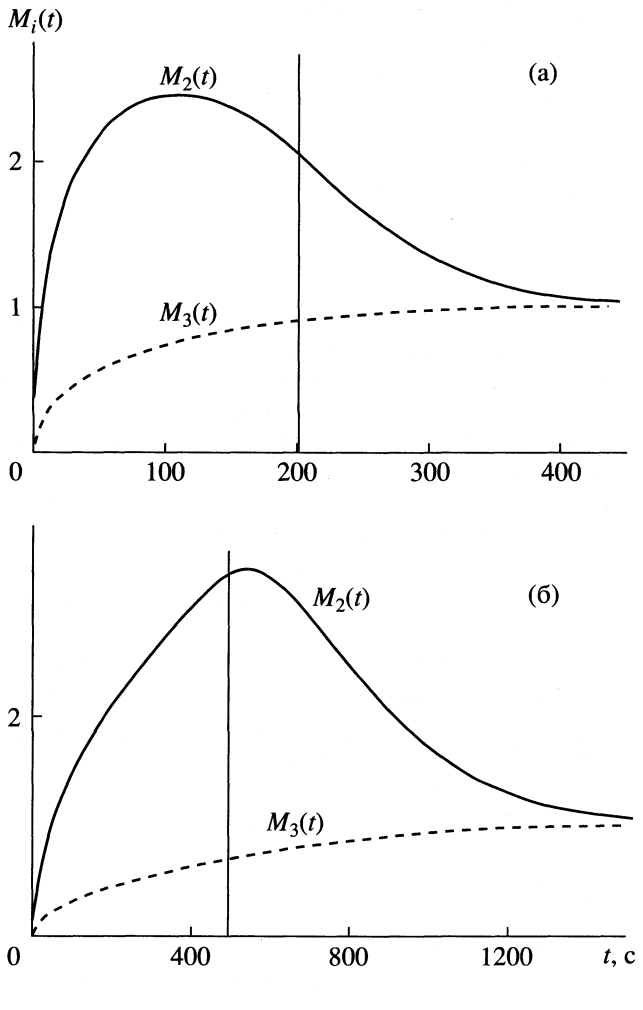


Рис. 3. Зависимости $M_i(t)$ для сферического зерна (а) и плоской пластины (б). Вертикальной линией показано время, когда максимум концентрации компонента A_2 достигнет центра.

На начальной стадии процесса идет диффузия A_2 и A_3 в зерно с вытеснением A_1. За счет того, что $K_1 < K_2 < K_3$ ионный обмен A_1 на A_2 и A_2 на A_3 происходит с образованием хорошо выраженных фронтов концентрации (рис. 1), а компонент A_2 проникает внутрь зерна быстрее A_3. Таким образом, за счет ионного обмена в зерне образуются радиальные зоны с преобладанием одного из компонентов в каждой из них. Подобные зоны наблюдались, например, в экспериментах, описанных в [13]. Ниже будет произведено сравнение их результатов с данными математического моделирования. С течением времени размер зоны I с компонентом A_1 убывает, а зона II перемещается к центру. Количество компонента A_2 в зоне II значительно больше равновесного граничным условиям. При достижении зоной II центра начинается вторая стадия процесса, когда компонент A_2 вытесняется компонентом A_3. Этот процесс продолжается вплоть до установления равновесия между твердой и жидкой фазами. Таким образом, компонент A_2 сначала накапливается в зоне II, а затем выходит из нее, что приводит к немонотонной зависимости количества компонента A_2 от времени. Эта немонотонность никак не связана с коэффициентами диффузии и является характерной особенностью пространственной модели.

Имеет место явление, на которое хотелось также обратить внимание. В случае сферического зерна объем сферического слоя зависит от радиуса как r^2. Поэтому при перемещении зоны II к центру, несмотря на увеличение ее ширины, наблюдается уменьшение ее объема. Вследствие этого происходит возрастание амплитуды концентрации компонента A_2 (рис. 1). В случае гранулы в форме плоской пластины возрастание амплитуды идет только за счет диффузионного поступления компонента от границы. Отличие сферического зерна от плоской пластины еще и в

следующем: в случае пластины пополнение зоны II компонентом A_2 продолжается все время вплоть до достижения зоной II центра пластины. В случае сферического зерна нарастание амплитуды концентрации компонента A_2 в зоне II приводит к тому, что еще до достижения центра из нее начинается диффузионный отток компонента A_2. В результате максимальная концентрация компонента A_2 внутри зерна в случае пластины наблюдается при достижении зоной II центра, а в случае зерна – еще до этого (рис. 3).

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РЕАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе [13] рассмотрен процесс диффузии металлов Co и Cu из раствора $SoSO_4$ и $CuSO_4$ в зерно ионита Леватит 207, первоначально находящегося в Na-форме. Поскольку значительная часть Co и Cu проникает внутрь в виде сульфатов, то необходимо это учитывать в модели. Обозначим c_I (где I = Na, Co, Cu) концентрацию компонента I в растворе в виде иона, c_{ISO_4} – в виде молекулы, а $\bar{c}_I = c_I + c_{ISO_4}$ – полную концентрацию компонента в растворе, пусть β_I – коэффициент диссоциации. Тогда можем записать модель в следующем виде:

$$\begin{cases} \varepsilon\dfrac{\partial \bar{c}_I}{\partial t} + \dfrac{\partial a_I}{\partial t} = D\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial \bar{c}_I}{\partial r}\right), \\ K_{Na}\dfrac{c_{Na}}{a_{Na}} = K_{Co}\left(\dfrac{c_{Co}}{a_{Co}}\right)^{1/2} = K_{Cu}\left(\dfrac{c_{Cu}}{a_{Cu}}\right)^{1/2}, \\ a_{Na} + 2a_{Co} + 2a_{Cu} = a_\Sigma, \\ c_{Na} + 2c_{Co} + 2c_{Cu} = 2c_{SO_4}, \\ \beta_I = c_{ISO_4}/c_I c_{SO_4} \quad (\beta_{Na} = 0), \\ c_{Na}|_{t=0} = c_{Na}^{нач}, \quad c_{Co}|_{t=0} = c_{Cu}|_{t=0} = 0, \\ c_{Na}|_{r=R} = 0, \quad \bar{c}_{Co}|_{r=R} = c_{Co}^{гр}, \quad \bar{c}_{Cu}|_{r=R} = c_{Cu}^{гр}. \end{cases} \tag{5}$$

Нами проводилось моделирование этого процесса при значениях параметров ионита, начальных и граничных условиях, взятых из работы [13]:

$$\begin{gathered} R = 0.57 \text{ мм}, \quad a_\Sigma = 5.68 \text{ г-экв./л}, \quad \varepsilon = 0.6, \\ D = 10^{-6} \text{ см}^2/c, \quad n_{Na} = 1, \quad n_{Co} = n_{Cu} = 2, \\ K_{Cu} = 1, \quad K_{Co} = 0.155, \quad K_{Na} = 0.04, \\ \beta_{Cu} = 204 \text{ л/моль}, \quad \beta_{Co} = 316 \text{ л/моль}, \\ c_{Na}^{нач} = 0.508 \text{ моль/л}, \quad c_{Co}^{нач} = c_{Cu}^{нач} = 0, \\ c_{Na}^{гр} = 0, \quad c_{Co}^{гр} = c_{Cu}^{гр} = 0.1 \text{ моль/л}. \end{gathered} \tag{6}$$

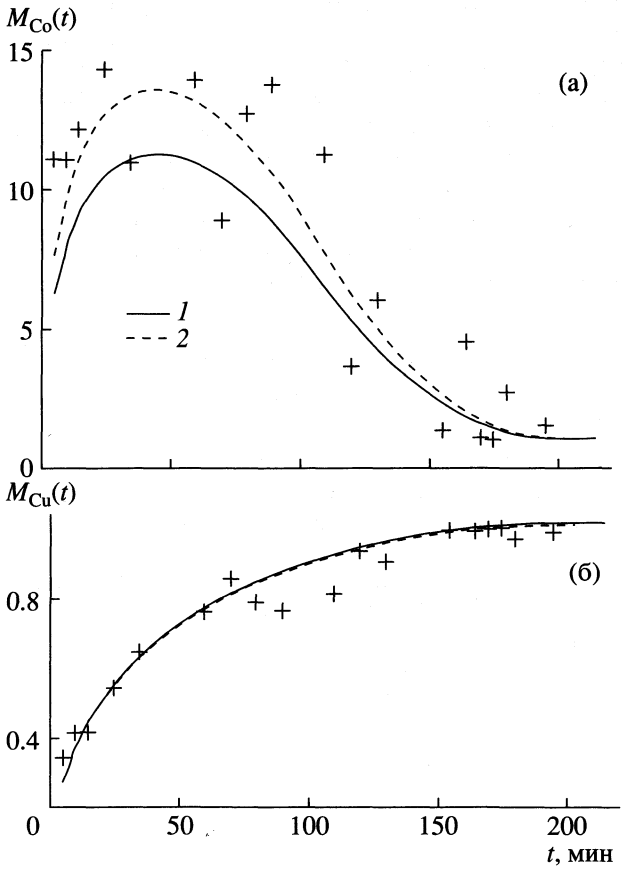


Рис. 4. Зависимости $M_I(t)$ для кобальта (а) и меди (б): *1* – расчет при экспериментальных значениях параметров из [13]; *2* – расчет при подобранных параметрах ("оптимальная" кривая), точки – эксперимент.

Отметим, что в процессе моделирования все без исключения коэффициенты модели (5) были заданы в соответствии с [13] и ни один из параметров не подбирался. Результирующие зависимости от времени общего количества Co и Cu приведены на рис. 4. Там же приведены экспериментальные данные [13]. Видно, что результаты математического моделирования процесса согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет использовать изложенную здесь модель для описания эксперимента.

При моделировании можно поставить другую задачу, а именно, подобрать параметры таким образом, чтобы добиться наилучшего совпадения в среднеквадратичной метрике результатов моделирования с экспериментальными данными. С этой целью нами варьировались параметры D и K_{Co}. В результате были получены следующие значения: $K_{Co} = 0.135$, $D = 1.01 \times 10^{-6}$ см^2/с. Кривая, соответствующая этим значениям, приведена на рис. 4 пунктиром. Видно, что найденные при моделировании "оптимальные" значения параметров отличаются от полученных в [13] при проведении эксперимента, менее чем на 15%. Заметим,

что учет в модели диффузии металлов в виде молекулы не приводит к качественному изменению характера решения. Все особенности решения, отмеченные выше для модели (1)–(3), такие как образование зон с преобладанием одного из компонентов, возрастание концентрации в зоне при ее движении к центру, остаются в силе и для модели (5).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-01-00038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hwang Y.-L., Helfferich F.G.* // React. Funct. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
2. *Yoshida H., Kataoka T.* // Chem. Eng. J. 1988. V. 39. P. 55.
3. *Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
4. *Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х.* // Там же. 1995. Т. 342. № 4. С. 464.
5. *Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Sokolsky D.A.* // Progress on Ion Exchange, Advances and Applications. Proceed. of the Intern. Conf. Ion-Ex'95 / Ed. by A. Dyer, M.J. Hudson, P.A. Williams. Cambridge: RSCh, Thomas Graham House Publ., 1997. P. 463–469.
6. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
7. *Райхенберг Д.* Селективность ионного обмена // Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 104–173.
8. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
9. *Туницкий Н.Н.* Диффузия и случайные процессы. Новосибирск: Наука, 1970. 120 с.
10. *Kalinitchev A.I.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Ser. Adv. Chem. V. 12 / Ed. by J. Marinsky, Y. Marcus. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995. Ch. 4. P. 149–196.
11. *Kalinitchev A.I.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1998. V. 16. № 1. P. 345.
12. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 288 с.
13. *Mijangos F., Dias M.* // J. Colloid and Interface Sci. 1994. № 164. P. 213.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 497–504

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2001 г. Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров

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

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

Для анализа концентрационных характеристик адсорбции молекул воды в щелевидных порах углеродных адсорбентов использована модель решеточного газа, в основе которой – модель льда Ih. Предложен подход для анализа формы кластера молекул воды вокруг примесного адсорбционного центра. Обнаружено немонотонное изменение размера и формы кластера по мере увеличения в нем числа молекул воды. Обсуждена роль нецентральных взаимодействий между молекулами воды. Показано, что предложенная модель позволяет качественно объяснить характер изменения концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии молекул воды в порах разной ширины с ростом степени заполнения поры.

Показано, что адсорбция молекул воды на углеродных адсорбентах [1–3] имеет важное значение, так как влажность среды может заметно влиять на адсорбционную способность адсорбента по отношению к разным веществам. Процесс адсорбции воды определяется образованием водородных связей между ее молекулами и относительно слабыми дисперсионными взаимодействиями молекул воды с поверхностью стенок пор. Наиболее подробно механизм адсорбции воды рассмотрен в обзоре [3], в котором основное внимание сосредоточено на роли первичных адсорбционных центров (ПАЦ), определяющих ход процессов заполнения микро- и мезопористых систем. В качестве единого механизма адсорбции воды на всех углеродных поверхностых предполагается образование кластеров вокруг ПАЦ. В зависимости от расстояния между ПАЦ возможно формирование пленочного заполнения поверхности (для близко расположенных ПАЦ), или рост кластеров прекращается и они остаются изолированными (в случае больших удалений ПАЦ друг от друга) при достижении величин давления насыщенного пара в объемной фазе.

Как следует из молекулярных представлений [3], центральной характеристикой, определяющей тип механизма адсорбции (пленочного или нет), является отношение размера изолированного кластера к расстоянию между ПАЦ. В работе [3] размер кластера определялся из геометрических (континуальных) соотношений между числом адсорбированных молекул и занимаемым ими объемом в предположении о полусферической форме кластера. Однако для кластеров малых размеров существенными становятся дискретная природа самих молекул и способ их расположения в кластере, поэтому полученные соотношения нуждаются в уточнении. Кроме того, в адсорбционных задачах важную роль играет потенциал стенки поры, не учитываемый геометрическими соотношениями.

В данной работе проведен теоретический анализ концентрационных характеристик сорбции молекул воды на углеродных адсорбентах с учетом дискретной природы молекул воды, образующих кластер, с целью определения структуры кластеров разного размера (способа распределения молекул в кластере). Для анализа используется модель решеточного газа [4, 5]. Энергетические параметры модели для взаимодействия молекул воды между собой и с поверхностью поры были взяты из работ [6–8], в которых эти параметры были оценены из экспериментальных данных по энтальпии жидкой воды [6] и из расчетов на базе атом-атомного потенциала SPC [7, 8] соответственно. Дополнительно рассматривается характер концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии молекул воды в порах разной ширины с ростом степени заполнения поры.

Решение задачи о структуре кластера сводится к оценке формы изолированного кластера – это позволяет непосредственно сопоставить получаемые результаты с оценками [3]. В общем случае задача определения формы кластера является достаточно сложной. Это связано, с первую очередь, с тем, что обычно понятие "форма" характеризует резкую границу какого-либо тела, а на молекулярном уровне любая граница раздела фаз как минимум состоит из нескольких (2–3) молекулярных слоев. Чтобы охарактеризовать такую ситуацию требуется достаточно много параметров, поэтому ограничимся случаем относительно низких температур, чтобы граница была как

Таблица 1. Распределения узлов $z_k(r)$ решеточной модели воды по координационным сферам r в первых шести слоях k

k	$r=1$		$r=2$		$r=3$		$r=4$		$r=5$		$r=6$		$r=7$	
1	1		6		12		18		24		30		36	
2		3		9		15		21		27		33		39
3		3		9		15		21		27		33		39
4	1		6		12		18		24		30		36	
5	1		6		12		18		24		30		36	
6		3		9		15		21		27		33		39

Примечание. Положения чисел в соседних слоях смещены так, чтобы отразить реальный способ их расположения в пространстве по радиусу от оси цилиндрической симметрии рассматриваемых кластеров.

можно "тоньше", и дополнительно сделаем упрощения для формулировки простого расчетного метода.

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Для расчета адсорбции молекул воды использовалась решеточная модель [9, 10], которая ранее применялась для описания фазовой диаграммы объемной воды, чтобы учесть возможность реализаций двух структур льда (Ic и VIIc). В ее основе находится тетраэдрическая решеточная структура, возникающая вследствие образования направленных водородных связей. Атом кислорода находится в центре ячейки объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки, а атомы водорода направлены вдоль диагоналей куба. Считается, что молекула воды характеризуется наличием четырех тетраэдрических полярностей: двух отрицательных и двух положительных. Если две молекулы воды ориентированы так, что встречные полярности имеют противоположный знак, то эти молекулы считаются "связанными" и имеют энергию, равную $\varepsilon_1 + \varepsilon$. В противоположном случае молекулы в соседних узлах решетки считаются "несвязанными", их энергия равна ε_1.

В жидкой фазе при пониженных давлениях реализуется структура льда Ic, которая представляет собой идеальную структуру, образованную связанными молекулами, в которой заполнена половина узлов ОЦК решетки. Данная решетка может быть представлена в виде четырех гранецентрированных кубических (ГЦК) решеток (подробнее см. [5, 9, 10]). Из таких решеток, объединяя их попарно, можно построить две решетки типа алмаза. Такая структура и представляет собой модель структуры льда Ic. При контакте с плоской границей твердого тела данная структура отвечает плотной упаковке при такой ориентации, чтобы слои {110} были параллельны стенке. Тогда реализуются "двойные" слои, как бы состоящие из двух подслоев: один подслой состоит из атомов, у которых вертикально расположенные связи направлены вверх, второй – из атомов, у которых такие же связи направлены вниз. Подслои двойного слоя соединены между собой тремя связями на атом, а с двумя соседними слоями – одной связью на атом [11]. Следует учесть, что с поверхностью адсорбента контактируют молекулы ближайшего подслоя, и объединять оба подслоя в один для анализа процессов адсорбции нельзя.

При атмосферном давлении структура жидкой фазы близка к структуре льда Ih, которая отличается от указанной выше структуры льда Ic лишь сдвигом друг относительно друга двойных слоев. Эта специфика структуры льда Ih отражена в табл. 1, в которой показано, как распределены по слоям k узлы в разных координационных сферах r, отсчитываемых от точечного ПАЦ. Все узлы, находящиеся в одной координационной сфере, считаются эквивалентными. Они сгруппированы так, чтобы суммарно отвечать числу узлов, находящихся на данном числе шагов r по решетке от выделенного ПАЦ.

Двухуровневая аппроксимация. Исходные уравнения, описывающие распределения молекул воды по указанной решетке хорошо известны в литературе. Уравнения модели [9, 10] были построены в приближении среднего поля, а структура аналогичных уравнений в квазихимическом приближении дана в работах [4, 12, 13], в которых рассматривается распределение взаимодействующих молекул в микронеоднородных системах. Для качественного анализа концентрационных зависимостей адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах воспользуемся так называемой двухуровневой аппроксимацией такой системы уравнений. Будем считать, что локальная плотность воды в адсорбированном состоянии близка к единице, а вне адсорбированной фазы – к нулю. Это допущение представляет собой низкотемпературное разложение формул работ [9, 10, 12], либо его можно считать аналогом конденсационного приближения [14]. Физическим обоснованием данного приближения служит то, что условия, при которых проводится большинство адсорбционных измерений молекул воды, сильно отличаются от критических (647.3 K и 218 атм [15]).

В рамках этого упрощения был построен следующий способ расчета полной энергии кластера. При заданном числе молекул N_{mol} в кластере рассматривались все возможные варианты J послойных расположений молекул (конфигурации) в разных слоях k, начиная с первого поверхностного слоя, при переменных значениях радиуса кластера R (R – число заполненных координационных сфер в первом слое). Для каждой конфигурации кластера J рассчитывается его полная энергия на основе информации о локальных

энергиях молекулы воды, имеющей разное число соседних молекул воды (см. ниже). Перебор всех конфигураций позволяет определить такую конфигурацию J^*, которая отвечает максимальной величине полной энергии кластера $E(J^*)$ (все энергии, отвечающие притяжению молекул считаются положительными). Данная конфигурация J^* определяет форму и размер кластера воды при заданной степени заполнения поры θ (степень заполнения поры θ и число молекул воды N_{mol} в случае изолированных кластеров связаны между собой как $\theta = N_{mol}v_0/HL^2$, где H – ширина поры, L – среднее расстояние между ПАЦ, v_0 – объем молекулы воды).

При варьировании конфигураций (согласно табл. 1) допускалось, что числа занятых координационных сфер в соседних слоях не отличаются более чем на единицу – это позволяло отразить как увеличение, так и уменьшение числа молекул в вышележащих слоях, но исключало "зависание" молекул в отсутствие нижележащих слоев. Если число молекул в последнем слое не было кратно числу молекул в последней занятой координационной сфере, то по ее расположениям внутри этой координационной сферы проводилось усреднение. Такая схема учитывает специфику решетки воды вблизи поверхности адсорбента и, задавая цилиндрическую симметрию кластера, оставляет произвольным характер дискретного изменения расположений молекул в разных слоях.

Решеточные параметры. Энергия локальных состояний молекул воды E_i, где i – число соседних молекул вокруг произвольно выбранной "центральной" молекулы, задавалась в виде

$$E_1 = \varepsilon, \quad E_2 = 2\varepsilon + \varepsilon_2, \quad E_3 = 2\varepsilon + \varepsilon_1 + 3\varepsilon_2,$$
$$E_4 = 2\varepsilon + 2\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2,$$

где параметры ε и ε_1 определены выше, ε_2 – вклад тройных взаимодействий (такие взаимодействия на решетке алмаза всегда отвечают расстояниям, характерным для вторых соседей). В работе [6] была получена оценка для величины $E_4 = 40.4$ кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением теплоты испарения молекул воды (40.5 кДж/моль при 100°C [15]). В расчетах принималось, что $\varepsilon_1 \approx 0.1\varepsilon$ (как типичное соотношение энергий для специфических и неспецифических взаимодействий) и $\varepsilon_2 = \gamma\varepsilon$, где $-0.1 \le \gamma \le 0.1$. Отрицательные значения γ необходимы при высоких давлениях, чтобы данная модель согласовалась с возможностью существования плотноупакованной формы льда [9, 10]. При малых давлениях величина γ может быть положительна.

Для энергий взаимодействий между молекулами воды с атомами графита в работе [7] были получены следующие величины для разных типов адсорбционных связей между молекулами воды и подложкой: 1) 13.3, 2) 11.5, 3) 9.0 и 4) 6.2 кДж/моль для атома кислорода, находящегося над центром кольца из атомов углерода при разных ориентациях водорода относительно поверхности: оба водорода направлены к поверхности (1), параллельно ей (3) или от нее (4); один атом водорода направлен к поверхности (2); а также 12.8 и 9.9 кДж/моль для атома кислорода, находящегося над атомом углерода для ориентаций 1 и 2 соответственно. Учитывая малые отличия между энергиями для двух положений кислорода над атомом углерода и над центром кольца атомов углерода и тот факт, что размеры решеток воды и графита отмечаются в ~2 раза, мы приняли: средние энергии конкретных ориентаций молекул равны среднеарифметическому от указанных выше значений. Тогда "свободной" молекуле воды, адсорбированной на поверхности графита, отвечает $\varepsilon_{cw1} = 13.1$ кДж/моль, а при смене ориентации молекулы воды в решетке льда Ih ей отвечает $\varepsilon_{cw2} = 10.6$ кДж/моль. Энергия связи молекулы воды ε_{cw3} с примесным центром варьировалась от 14.5 до 50 кДж/моль. Для анализа характеристик кластера при $N_{mol} \ge 10$ эта величина (одной энергии связи на кластер) играет относительно малую роль.

Характеристики кластеров. На рис. 1 показаны концентрационные зависимости полной энергии кластеров, содержащих разное количество молекул воды и вклады от поверхностных и объемных молекул при разном способе отнесения молекул в первом поверхностном слое кластера – к поверхностным или объемным. В обоих случаях объемными считаются молекулы кластера, имеющие четыре связи с другими молекулами воды и энергию, равную E_4, а поверхностными – имеющими меньшее число связей с энергиями E_1–E_3 (в зависимости от числа соседей). В первом слое кластера молекулы воды имеют энергию связи с подложкой меньше чем E_4, поэтому формально их можно считать как поверхностными, так и объемными. На рис. 1а рассмотрен случай, когда эти молекулы считаются объемными, а на рис. 1б – поверхностными.

На рис. 2 показаны сравнения чисел поверхностных и объемных молекул в разных кластерах для обоих способов рассмотрения молекул первого слоя. На рис. 2 также продемонстрировано влияние тройных взаимодействий на величину поверхностных атомов. Главная особенность всех кривых (кроме полной энергии) на рис. 1 и 2 сложные немонотонные зависимости приведенных характеристик от количества молекул в кластере. В случае отнесения молекул первого слоя к поверхностным видно, что существует ряд интервалов значений N_{mol}, для которых все молекулы кластера являются поверхностными (первый слой обычно неявно относят к объемной области кластера). Это позволяет разделить все кластеры на двухслойные ($h = 2$) и полислойные ($h > 2$).

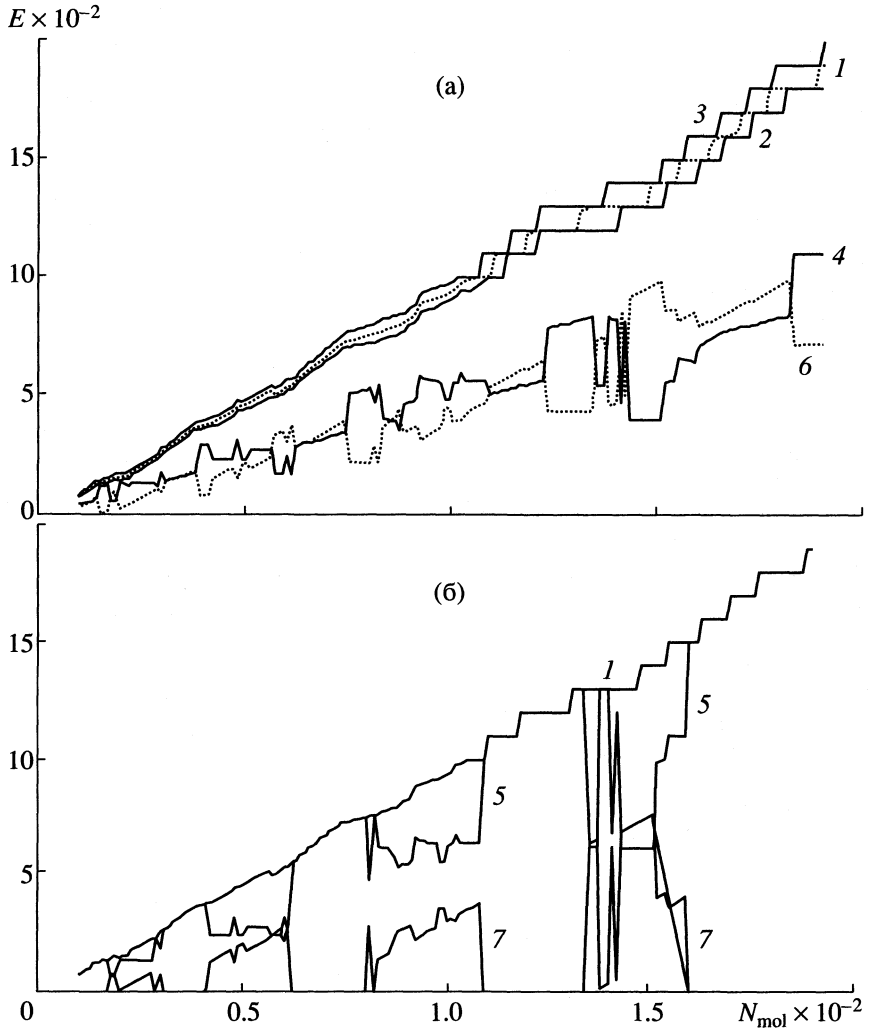


Рис. 1. Полные энергии кластеров E, отвечающие конфигурациям J^*, при $\gamma = 0.1(1)$, 0 (2) и –0.1 (3) в зависимости от числа молекул N_{mol} и их поверхностные (4, 5) и объемные (6, 7) вклады при $\gamma = 0$. Молекулы первого слоя кластера отнесены к объемным (а) или поверхностным (б) молекулам.

Варьирование параметра γ (и, следовательно, ε и ε_1, так как E_4 = const) показывает, что области с $h = 2$ меняют свои границы незначительно. Так, для $\gamma = 0$ имеются следующие области двухслойности: 10–17, 29–41, 62–82, 109–134, 160–190. (Расчет ограничен кластером $N_{mol} = 190$.) Изменение γ меняет эти значения на ±1, хотя внутри каждой из областей (как для $h = 2$, так и для $h > 2$) отличия энергетических и геометрических характеристик (рис. 3) могут быть значительными. Однако следует отметить, что при этом сами средние характеристики не всегда однозначно коррелируют с указанными границами для разных h. Поэтому любое усредненное (континуальное) описание не в состоянии полностью отразить форму и структуру кластеров.

В табл. 2 показаны конкретные послойные распределения молекул воды для ряда кластеров. Для $N_{mol} = 75$, 125 и 175 кластеры имеют $h = 2$, и варьирование параметра γ не меняет характера распределений: кластеры имеют форму "двухслойной шайбы со скошенными боками". Кластеры с $h > 2$ при $N_{mol} = 50$, 100 и 150 меняют свою структуру при варьировании γ. Они могут иметь большее число молекул (уширения) в вышележащих слоях по отношению к первому слою или иметь форму "усеченного цилиндрического конуса". Приведенные распределения типичны для случаев $h > 2$ и большинство из них даже грубо нельзя аппроксимировать полусферой (хотя для $N_{mol} = 150$ и $h = 4$ такую аппроксимацию можно допустить).

Как показано в работе [3], при заполнениях пор, соответствующих давлениям насыщенного пара в объемной фазе, кластер состоит из ~150 молекул. Если использовать ван-дер-ваальсовские размеры молекул воды, оцененные по Полингу [2]: длина 0.38 нм и ширина 0.31 нм, то на основа-

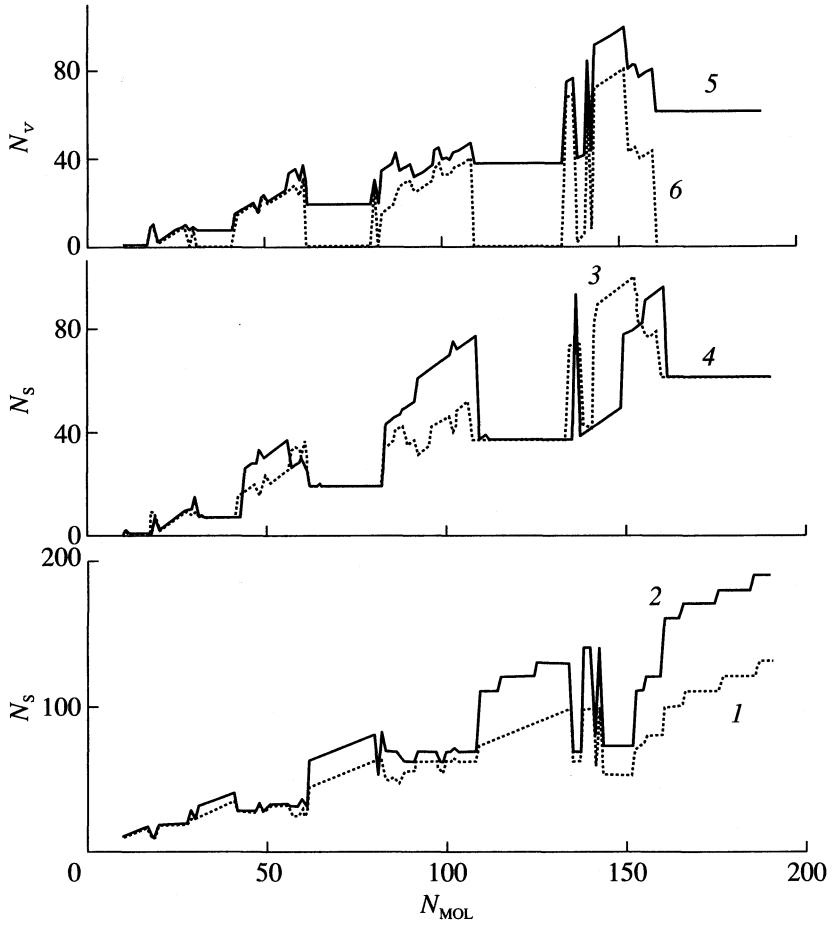


Рис. 2. Числа поверхностных (*1–4*) и объемных (*5*, *6*) молекул в зависимости от числа молекул в кластере N_{mol} при γ = = 0.1 (*3*), 0 (*1*, *2*, *5*, *6*) и –0.1 (*4*). Молекулы первого слоя кластера отнесены к объемным (*1*, *3–5*) или поверхностным (*2*, *6*) молекулам.

нии структурных данных для алмазной решетки и полученных распределений молекул получим, что при $R = 4$ и $h = 6$ радиус основания кластера чуть меньше 1.1 нм, а высота кластера равна 1.5 нм. При $R = 5$ и $h = 4$ указанные величины меняются на 1.4 и 1.0 нм соответственно, т.е. один из двух характерных размеров кластера хорошо согласуется с оценкой [3]: $R = h = 1.5$ нм, а другой – значительно меньше.

Полученные результаты показывают, что размер и форма кластера меняются немонотонно. Это связано с перераспределениями молекул внутри кластера по мере увеличения его размера. Обнаружено чередование двухслойной структуры кластера (с высотой ~0.8 нм) со структурой, содержащей большее число слоев (и имеющих большую высоту). Этот эффект обусловлен конкуренцией вкладов от объемных и поверхностных молекул и влиянием потенциала графитовой подложки. Получена уточненная оценка максимального размера кластера молекул воды, образующего на ПАЦ при давлении насыщенного пара. Расчеты показали, что учет нецентральных взаимодействий между молекулами воды существенно влияет на структуру кластера. Изменение представлений о размере и структуре кластера

Таблица 2. Послойные распределения молекул воды для разных вкладов тройных взаимодействий при заданной величине N_{mol}

Варианты	N_{mol}	R	h	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
1, 2	50	2	4	7	12	12	19	–	–
3	50	2	6	7	12	12	7	7	5
1–3	75	4	2	37	38	–	–	–	–
1	100	3	4	19	27	27	27	–	–
2, 3	100	3	6	19	27	27	19	7	1
1–3	125	5	2	61	64	–	–	–	–
1, 2	150	4	6	37	27	27	19	19	21
3	150	5	4	61	48	27	14	–	–
1–3	175	6	2	91	84	–	–	–	–

Примечание. Варианты: 1 – γ = 0.1 (ε = 15.5 кДж/моль); 2 – γ = 0 (ε = 18.3 кДж/моль); 3 – γ = –0.1 (ε = 22.4 кДж/моль), E_4 = 40.4 кДж/моль.

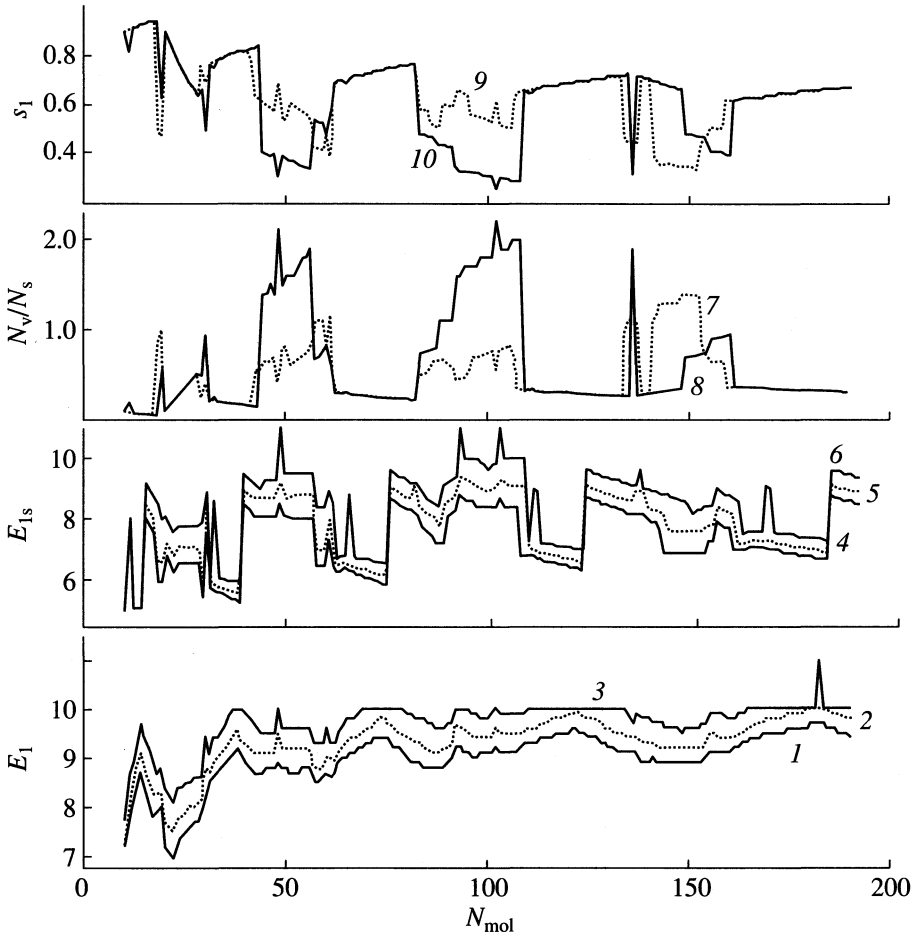


Рис. 3. Средние энергетические и геометрические характеристики кластеров: E_1 – полная энергия кластера, приходящаяся на одну молекулу кластера (*1–3*), E_{1s} – поверхностная энергия, приходящаяся на одну поверхностную молекулу (*4–6*), при $\gamma = 0.1$ (*1*, *4*), 0 (*2*, *5*) и –0.1 (*3*, *6*); N_v/N_s – отношение числа объемных молекул к поверхностным (*7*, *8*), s_1 – средняя доля поверхностных частиц в кластере (*9*, *10*) при $\gamma = 0.1$ (*7*, *9*) и –0.1 (*8*, *10*).

оставляет, однако, без изменения положения [3] о принципиальном влиянии характера распределения ПАЦ на поверхности углерода на механизм объемного заполнения микро- и мезопор.

Коэффициент самодиффузии в случае узких пор характеризует тепловое движение на больших временах молекул вдоль оси поры (в отличие от характеристик теплового движения молекул на малых временах, отражающих также их смещения по нормали к стенкам поры). Формула для коэффициента самодиффузии молекул в случае равновесного их распределения по сечению поры записывается как [4, 16]

$$D^* = \lambda^2 \sum_{q=1}^{t} z_q^* f_q \sum_{p=1}^{t} d_{qp} K_{qp} \theta_{qp}^{AV}(\rho) V_{qp}^{AV}(\rho)/\theta_q \frac{d\theta_q^*}{d\theta^*},$$

$$V_{fg}^{AV}(\rho) = \prod_{h \in z_f} S_{fh}^{A} \prod_{h \in z_g} S_{gh}^{V} \prod_{h \in z_\xi - 2} S_{\xi h}^{V},$$

$$S_{fh}^{A}(r) = 1 + x_{fh}^*(r) t_{fh}(r), \quad S_{fh}^{V}(r) = 1 + y_{fh}^*(r) t_{fh}(r),$$

где z^* – число каналов перескопов молекул вдоль оси поры, $k_{fg}^{AV}(\rho) = \exp[-\beta E_{fg}^{AV}(\rho)] F^*(\rho)/(h\beta F)$ – константа скорости перескока молекулы из узла f в свободный узел g на расстоянии ρ, $E_{fg}^{AV}(\rho)$ – энергия активации перескока, определяемая потенциалом стенок поры, для узлов вдали от стенки поры $E = 0$; h – постоянная Планка, $F^*(\rho)$ и F – статистические суммы частицы в переходном и основном состояниях; $\theta_{qp}^{AV}(\rho) = \theta_{qp}^{AV}(1) \prod_{\xi} t_{\xi\xi+1}^{VV}(1)$ – вероятность того, что частица находится в узле f, а вакансия в узле g на расстоянии ρ (здесь число сомножителей по ξ равно $(\rho - 1)$); $\beta = (kT)^{-1}$.

При получении данного выражения использовалась модель переходного состояния и учитывались все перескоки мигрирующей молекулы в разные типы соседних узлов. При этом проводились усреднения как по вкладам в общий поток молекул от типов узлов, в которые переходит мигрирующая молекула (узел типа p), так и по вкла-

дам от типов узлов, из которых она мигрирует (узел типа q); функция $V_{fg}^{AV}(\rho)$ учитывает влияние межчастичных взаимодействий на вероятность перескока по данной траектории; сомножитель S^A – относится к $(z-1)$ ближайшим соседям частицы в исходном состоянии, а сомножитель S^V – к соседям свободных узлов траектории, включая конечный свободный узел; $x^* = \exp[\beta(\varepsilon^* - \varepsilon)] - 1$, $y^* = \exp(\beta\varepsilon^*) - 1$, где энергетический параметр ε^* описывает взаимодействие частицы в переходном состоянии с соседней частицей в основном состоянии. В процессе перескока движущаяся частица испытывает влияние соседних частиц, энергия этого взаимодействия обозначена через параметры ε_{qh}^{*ij}, которые отличаются от аналогичных энергетических параметров для частиц, находящихся в основном состоянии ε_{qh}^{ij}. Латеральные взаимодействия в выражении для D^* учитываются в квазихимическом приближении, θ_f^i – вероятность нахождения молекулы i в узле f; $\theta_{fg}^{ij}(r)$ – вероятность нахождения частиц i и j в узлах f и g на расстоянии r. Условия нормировок для этих вероятностей имеют обычный вид

$$\theta_{fg}^{AA}(r) + \theta_{fg}^{AV}(r) = \theta_f^A, \quad \theta_{fg}^{VA}(r) + \theta_{fg}^{VV}(r) = \theta_g^V,$$

$$\theta_f^A + \theta_f^V = 1.$$

Для расчета производной $d\theta_q^*/d\theta^*$ учтем, что $\theta_i^* = \sum_{q=1}^{t} f_q \theta_q^*$, поэтому $d\theta_q^*/d\theta^* = d\theta_q/d\theta$, где последняя производная определяется по формулам работ [12, 13].

Двухуровневая аппроксимация позволяет дать качественное объяснение концентрационного изменения коэффициента самодиффузии воды. В ней усреднение по всем типам начальных и конечных узлов проводится по элементарному объему, который представляет собой объем, приходящийся на один ПАЦ (последнее отражает миграцию молекул между разными ПАЦ). Согласно указанным выше условиям на локальные концентрации молекул, их миграция отсутствует как в "газовой" фазе, так и внутри кластера, поэтому основной вклад определяется процессом миграции молекул при переходе из одного кластера в другой. В результате формула для D^* существенно упрощается и преобразуется к следующему виду:

$$D^*(\theta) = k_{ef} S^*(\theta)(1-\theta),$$

$$k_{ef} = k_{qp}^{*iV} \exp(-\beta E_{qp}^{iV}) \exp(\beta z^* \delta\varepsilon),$$

где k_{ef} – эффективная константа скорости миграции молекул, $S^*(\theta)$ – проекция площади поверхности кластера, отвечающая данному заполнению поры θ, на плоскость, перпендикулярную к оси поры, через которую идет миграция молекул. Сомножитель $(1-\theta)$ часть объема поры, исключенную из процесса миграции. Таким образом, зависимость D^* от θ обусловлена двумя факторами: увеличением площади поверхности кластера и уменьшением свободного пространства, доступного молекулам. Сначала увеличение площади кластера с ростом θ приводит к увеличению D^*, затем, когда кластеры соприкасаются между собой, изолированные кластеры формируют пленку, и величина $D^*(\theta)$ достигает своего максимума при заданной ширине поры H. Дальнейшее увеличение θ приводит к уменьшению $D^*(\theta)$. В зависимости от величины H предельное заполнение поры при давлении, стремящемся к давлению насыщенного пара, может отвечать объемному заполнению поры, если значение H мало, и поверхностному заполнению, если значение H велико. Поэтому, меняя ширину поры, можно, как показано в работах [3, 17], выделить все три типа кривых $D^*(\theta)$: увеличение, наличие максимума и убывание с ростом θ.

Наконец, двухуровневая модель дает возможность оценить порядок степени зависимости от θ участков увеличения и уменьшения кривой $D^*(\theta)$. Сомножитель $(1-\theta)$ непосредственно определять первый порядок убывания $D^*(\theta)$. Функция $S^*(\theta)$ показывает, что основной вклад в миграционный поток дают перескоки, ориентированные параллельно плоскости стенок поры – поток идет по поверхности адсорбента или жидкой пленки. Поэтому учитывая, как показано на рис. 2, в первом приближении линейную зависимость общей площади кластера от числа молекул в нем, имеем, что поток с поверхности кластера также пропорционален числу молекулы в нем, т.е. он также имеет первый порядок по θ. Экспериментальные данные [3, 17] хорошо согласуются с таким выводом.

Авторы благодарны А.М. Волощуку за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект № 96-1186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. 514 с.
3. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
4. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
5. *Шулепов Ю.В., Алексененко Е.В.* Решеточный газ. Киев: Наук. думка, 1981. 268 с.

6. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1983.
7. *Маленков Г.Г., Дубинин М.М.* // Там же. 1984. С. 1217.
8. *Маленков Г.Г., Меркуленко Н.Н.* // Там же. 1988. С. 1703.
9. *Bell G.M.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 5. P. 889.
10. *Bell G.M., Sult D.W.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1976. V. 72. P. 76.
11. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. школа. 1976. 392 с.
12. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 214, 220.
13. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 775.
14. *Рогинский И.З.* // Докл. АН СССР. 1944. Т. 45. С. 61, 194.
15. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т.2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с.
16. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 1423.
17. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Гурьянов В.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 56.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 505–509

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541:128+541.183

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ, НАНЕСЕННЫХ НА АКТИВНЫЙ УГОЛЬ, ОТ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА И ПОВЕРХНОСТИ УГЛЯ

© 2001 г. О. Н. Ставинская*, В. К. Имшенник, Е. И. Оранская***

**Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев*

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

Поступила в редакцию 10.01.2000 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены размеры и состав железосодержащих частиц, формирующихся при термообработке в атмосфере водорода при $t < 500$°C в активных углях с различной природой поверхности и модифицированных различными солями железа.

Формирование частиц металла в порах активных углей при получении металлсодержащих адсорбентов или нанесенных катализаторов – сложный процесс, зависящий, в частности, от свойств поверхности углеродного носителя и химической природы исходных металлсодержащих соединений [1–3]. Нами показано [4, 5], что в железосодержащих адсорбентах, полученных с использованием различных солей железа (хлорида или нитрата железа) или на основе углей с различной концентрацией кислородсодержащих групп, в результате термообработки в атмосфере водорода при 500–600°C формируются частицы, резко различающиеся по размерам и составу. Одна из причин, объясняющих различия в размерах нанесенных частиц, – различное поведение образцов в отношении катализируемой железом реакции гидрогенизации угля и соответственно различный характер изменения свойств углеродной поверхности в процессе термообработки адсорбентов в H_2.

Согласно данным [2], активирование углеродной матрицы, наблюдаемое при термообработке углей, не содержащих на поверхности протоногенных групп и модифицированных нитратом железа [4, 5], должно приводить к увеличению на поверхности концентрации активных центров, что, в свою очередь, ведет к замедлению процесса роста частиц [2]. С другой стороны, на различия в размерах частиц могут оказывать влияние и различия в свойствах поверхности углей, обусловленные не изменением структуры матрицы в результате ее активирования, а присутствием в исходном адсорбенте протоногенных групп или образованием в активном угле в процессе его модифицирования новых поверхностных комплексов, например, хлорсодержащих групп [6, 7]. В связи с этим представляет интерес сопоставление данных о размерах частиц, образующихся в различных железосодержащих углях в условиях, когда реакция гидрогенизации угля практически не идет, и изменения свойств углеродной поверхности в результате ее активирования не происходит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для получения железосодержащих адсорбентов использовали синтетические активные угли (АУ) типа СУА, СКН, СКС [8–10], некоторые характеристики их приведены в табл. 1. Образцы железосодержащих углей готовили с использованием растворов нитрата или хлорида железа с концентрацией железа ~0.05 г Fe/мл (образцы АУ + $Fe(NO_3)_3$, АУ + $FeCl_3$ соответственно). Образцы СУА(2) + $FeCl_3$ + NH_4OH после пропитки раствором хлорида железа дополнительно обрабатывали раствором аммиака, что приводило к гидролизу соли и к осаждению в порах угля гидрооксида железа. После введения в поры углей железосодержащих соединений образцы высушивали при 90–100°C и отжигали в атмосфере водорода; по

Таблица 1. Насыпная плотность ($\rho_н$, г/см^3), характеристики пористой структуры и количество кислородсодержащих групп (c, мг-экв/г) для исходных адсорбентов СУА, СКН, СКС

Адсорбент	$\rho_н$	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$s_{ме}$	c
СУА(1)	0.36	0.32	0.32	112	1.0
СУА(1)*	0.36	–	–	–	0.0
СУА(2)	0.36	0.29	0.26	95	0.0
СКН	0.38	0.39	0.11	53	1.0
СКН*	0.37	0.40	0.14	67	0.0
СКС	0.60	0.06	0.18	60	0.0

Примечание. Образцы СУА(1)* и СКН* получены термообработкой углей СУА(1) и СКН в атмосфере водорода при 950°C в течение 60 мин; $V_{ми}$ и $V_{ме}$ – объемы микропор (пор с диаметром $d < 3.5$ нм) и мезопор ($3.5 < d < 200$–400 нм), см^3/г; $s_{ме}$ – удельная поверхность мезопор, м^2/г.

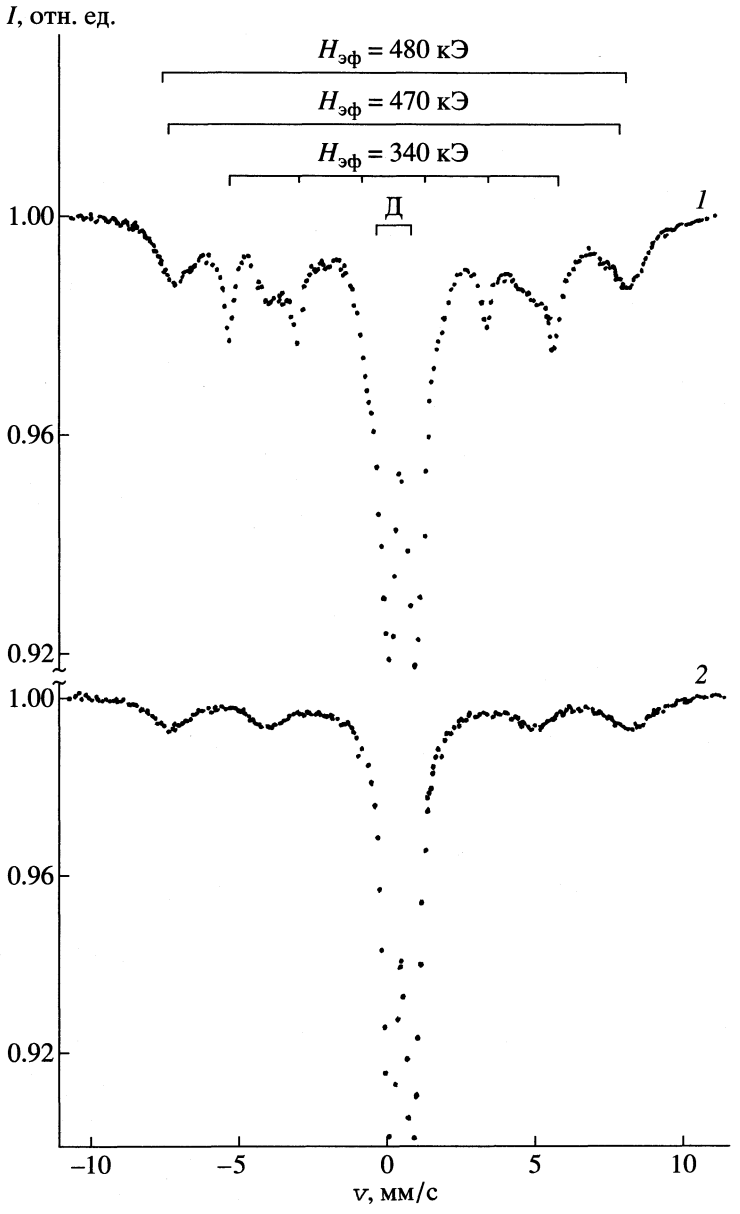


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ($T_{изм}$ = 80 K) железосодержащих адсорбентов СКН + $Fe(NO_3)_3$ (*1*) и СКН* + $Fe(NO_3)_3$ (*2*) после отжига в H_2 при 350°C в течение 2 ч.

данным мессбауэровской спектроскопии, модифицированные угли перед отжигом в H_2 содержали частицы оксидов железа с размерами $d < 10$–13 нм и/или парамагнитные соединения железа типа хлорида железа (образцы АУ + $FeCl_3$).

Состав и размеры железосодержащих частиц, образующихся в адсорбентах при термообработке в H_2, определяли методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении кобальтового анода. Средний размер кристаллитов α-Fe определяли по уширению линии (110) (угол дифракции для кобальтового излучения $2\theta = 52.4°$) методом аппроксимаций по методике, описанной в работе [11]. Мессбауэровские спектры измеряли при 300 и 80 K в геометрии пропускания на спектрометрах электродинамического типа Halder и Wissel, работающих в режиме постоянного ускорения. В качестве источника использовали ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги приводятся относительно α-железа при комнатной температуре. Данные обрабатывали в приближении лоренцевой формы линии. Ширина резонансной линии при калибровочных измерениях составляла 0.29 мм/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приводятся примеры мессбауэровских спектров железосодержащих адсорбентов,

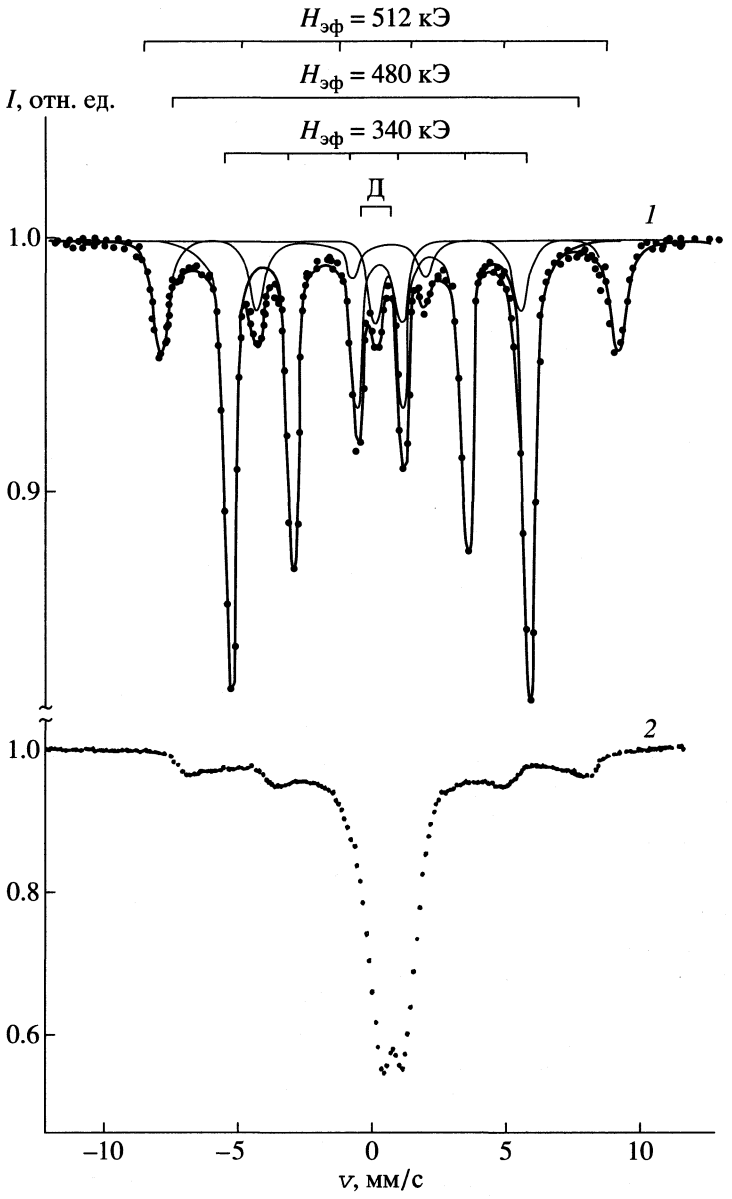


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ($T_{изм}$ = 80 K) железосодержащих адсорбентов СУА (*2*) + $FeCl_3$ (*1*) и СУА (*2*) + + $Fe(NO_3)_3$ (*2*) после отжига в H_2 при 400°C в течение 4 ч.

полученных с использованием различных солей железа или на основе активных углей с различной природой поверхности и отожженных в атмосфере водорода при температурах, меньших чем температура начала каталитической реакции гидрогенизации углерода (~500°C). Суммарные спектры адсорбентов могут быть представлены, как показано на рис. 2, спектр *1*, в виде совокупности нескольких парциальных сигналов, соответствующих железосодержащим частицам различного размера и фазового состава. Шесть линий сверхтонкой магнитной структуры (СТС) с расщеплением между крайними линиями $H_{эф}$ = 340 кЭ в спектрах, измеренных при температуре $T_{изм}$ = 80 K, обусловлены присутствием в углях α-железа с размерами частиц $d > 10$–12 нм [12, 13]. Дублет с изомерным сдвигом $\delta = 0.35 \pm 0.05$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.85 \pm 0.05$ мм/с в спектрах углей, модифицированных нитратом железа, соответствует частицам оксидов железа с $d <$ < 3–5 нм [14–16]. В случае адсорбентов, полученных с использованием хлорида железа, в поглощение в центральной части спектров могут вносить вклад также парамагнитные соединения железа типа хлорида железа. Кроме дублета и СТС α-Fe в спектрах железосодержащих углей регистрируются при $T_{изм}$ = 80 K также уширенные линии СТС с $H_{эф}$ = 470–480 кЭ или СТС с параметрами,

Таблица 2. Состав и размеры частиц в железосодержащих углях СУА, СКН, СКС после термообработки (t – температура, τ – время) в H_2

Образец	t, °C	τ, ч	c_1	c_2	c_3	$c_{\alpha\text{-Fe}}$	$d_{\alpha\text{-Fe}}$
СКН + $Fe(NO_3)_3$	350	2	39	37	–	24	–
СКН* + $Fe(NO_3)_3$	350	2	61	39	–	–	–
СУА(1) + $Fe(NO_3)_3$	470	2	–	–	26	74	27
СУА(1)* + $Fe(NO_3)_3$	470	2	39	61	–	–	–
СУА(2) + $Fe(NO_3)_3$	400	1/6	58	42	–	–	–
СУА(2) + $Fe(NO_3)_3$	400	4	45	55	–	–	–
СУА(2) + $FeCl_3$	400	1/6	15	–	44	41	36
СУА(2) + $FeCl_3$	400	4	10	–	25	65	49
СУА(2) + $FeCl_3$ + NH_4OH	400	4	12	–	47	41	25
СКС + $Fe(NO_3)_3$	470	2	48	52	–	–	–
СКС + $FeCl_3$	470	2	23	–	49	28	33

Обозначения: c_1 – содержание железа в составе частиц оксидов железа с диаметром $d < 3$–5 нм или в составе парамагнитных частиц (%), c_2 и c_3 – содержание железа в составе частиц оксидов железа с 3–5 нм $< d <$ 10–13 нм и $d >$ 10–13 нм (%), $c_{\alpha\text{–Fe}}$ и $d_{\alpha\text{-Fe}}$ – содержание железа в составе частиц α-Fe с $d >$ 10–12 нм (%) и средние размеры кристаллитов α-Fe (нм).

совпадающими с параметрами спектров "массивных" оксидов γ-Fe_2O_3 или Fe_3O_4 (рис. 2, спектр 1). Размеры частиц оксидов железа, проявляющих при $T_{изм}$ = 80 K суперпарамагнитные и ферромагнитные свойства, можно оценить как 3–5 $< d <$ 10–13 и $d >$ 10–13 нм соответственно [12, 17–19].

В табл. 2 приведены данные о содержании в образцах частиц различного размера и состава, полученные из результатов разложения спектров на парциальные сигналы, и данные о средних размеров кристаллитов α-Fe. Полученные данные показывают, что при одинаковых условиях термообработки во всех адсорбентах, приготовленных с использованием хлорида железа (в том числе, в образцах СУА + $FeCl_3$ + NH_4OH) образуются частицы большего размера, чем в углях, модифицированных нитратом железа. В углях, модифицированных нитратом железа, но полученных на основе адсорбентов, содержащих на поверхности протоногенные группы, формируются более крупные частицы, чем в тех же адсорбентах, но с предварительно разрушенными кислородными комплексами. Так, например, в адсорбентах СКН + + $Fe(NO_3)_3$, СУА(1) + $Fe(NO_3)_3$, СУА(2) + $FeCl_3$, СУА(2) + $FeCl_3$ + NH_4OH, СКС + $FeCl_3$ при 350–470°C формируются стабильные в кислородсодержащей атмосфере частицы металлического железа с размерами $d >$ 10–12 нм, в то время как в образцах СКН* + $Fe(NO_3)_3$, СУА(1)* + $Fe(NO_3)_3$, СУА(2) + $Fe(NO_3)_3$, СКС + $Fe(NO_3)_3$ присутствуют только частицы оксидов железа с $d <$ 10–13 нм.

Одинаковый характер изменения дисперсности нанесенных частиц при переходе от образцов, модифицированных хлоридом железа, к углям, модифицированных нитратом железа, и от образцов на основе углей, содержащих на поверхности кислородные комплексы, к углям с предварительно разрушенными кислородсодержащими группами позволяет предположить одинаковый механизм процесса ускорения роста частиц в адсорбентах, модифицированных хлоридом железа или полученных на основе углей, содержащих на поверхности протоногенные группы. Согласно литературным данным, скорость роста нанесенных частиц зависит, в частности, от концентрации на углеродной поверхности активных центров, которые могут служить центрами иммобилизации кристаллитов (дефекты структуры угля, атомы на ребрах и боковых гранях кристаллитов и т.д.). Процедура окисления угля приводит к образованию на активных центрах кислородсодержащих комплексов [20], взаимодействие угля с хлором или хлорсодержащими соединениями – к образованию хлорсодержащих групп [6, 7]. Частичное или полное блокирование активных центров в образцах СКН + $Fe(NO_3)_3$, СУА(1) + + $Fe(NO_3)_3$, СУА(2) + $FeCl_3$, СУА(2) + $FeCl_3$ + + NH_4OH, СКС + $FeCl_3$ приводит, по-видимому, к тому, что поверхность угля становится в энергетическом отношении более однородной и рост частиц ускоряется.

Таким образом, полученные данные показывают, что природа поверхности активного угля и химический состав исходных железосодержащих соединений влияют на процесс формирования частиц не только за счет различного поведения образцов в реакции активирования угля (что, как было показано в работах [4, 5], имеет место при термообработке углей при температурах выше 500°C). Это влияние установлено и при сравнительно низких температурах, когда процесс активирования не наблюдается. Возможным объясне-

нием наблюдаемого увеличения размеров частиц в образцах, модифицированных хлоридом железа или полученных на основе углей, содержащих на поверхности протоногенные группы, является частичное блокирование активных центров угля кислород- и хлорсодержащими группами, приводящее к уменьшению гетерогенности поверхности и к ускорению роста частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krishnankutty N., Vannice M.A.* // J. Catalysis. 1995. V. 155. № 2. P. 312.
2. *Ehrburger P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1984. V. 21. № 3. P. 275.
3. *Suh D.J., Park T.J., Ihm S.Ki.* // Carbon. 1993. V. 31. № 3. P. 427.
4. *Ставинская О.Н., Имшенник В.К., Оранская Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1269.
5. *Ставинская О.Н., Имшенник В.К., Новичихин С.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1282.
6. *Ehrburger P., Rabilloud F., Dentzer J.* // Carbon. 1994. V. 32. № 3. P. 537.
7. *Ferro-Garcia M.A., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J. et al.* // Ibid. 1993. V. 31. № 6. P. 857.
8. *Бурушкина Т.Н., Алейников В.Г., Кислицын Н.А. и др.* // Адсорбция и адсорбенты. 1979. № 7. С. 15.
9. *Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т., Пузий А.М.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 11. С. 1157.
10. *Махорин К.Е., Коровин Ю.Ф., Николаев В.Г. и др.* // Хим. технология. 1991. № 1. С. 8.
11. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаб. 1994. № 1. С. 50.
12. *Griscom D.L.* // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 42. P. 287.
13. *Амулявичус А.П., Суздалев И.П.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1702.
14. *Niemantsverdriet J.W., Van der Kraan A.M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 1. P. 67.
15. *Giessen A.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 343.
16. *Aharoni S.M., Litt M.H.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 1. P. 352.
17. *Roggwiller P., Kundig W.* // Sol. St. Commun. 1973. V. 12. P. 901.
18. *Крупянский Ю.Ф., Суздалев И.П.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 4. С. 1715.
19. *McNab T.K., Fox R.A., Bovie A.J.F.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 39. P. 5703.
20. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 197 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 510–513

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2001 г. И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 25.01.2000 г.

Газохроматографическим методом исследованы в области Генри адсорбционные свойства промышленного силикагеля МСО-95 до и после модифицирования его поверхности различными количествами (от 0.1 до 6 мг/м^2) полиэтиленгликоля (ПЭГ) по отношению к тестовым адсорбатам, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Показано, что нанесение на поверхность силикагеля даже незначительных количеств ПЭГ существенно подавляет активность силанольных групп и приводит к увеличению однородности поверхности. Установлено, что модифицирование поверхности силикагеля ПЭГ приводит к резкому снижению констант Генри, теплот адсорбции и вкладов в них энергии специфического взаимодействия полярных адсорбатов, особенно тех, молекулы которых обладают электронодонорными свойствами: поверхность исходного силикагеля обладает преимущественно электроноакцепторными свойствами за счет SiOH-групп, поверхность образца, модифицированного плотным монослоем ПЭГ – электронодонорными свойствами за счет кислорода эфирных групп ПЭГ.

Адсорбционное модифицирование адсорбентов-носителей термостойкими макромолекулами с различными функциональными группами дает возможность получать адсорбенты с однородной поверхностью и в широких пределах регулировать селективность адсорбентов для газоадсорбционной хроматографии [1–8]. Отложение плотных монослоев таких полимеров на поверхности адсорбента-носителя позволяет также с помощью газовой хроматографии изучать межмолекулярные взаимодействия различных функциональных групп полимеров с молекулами различной электронной структуры [1, 2, 5, 9, 10].

В растворе макромолекулы полимеров находятся чаще всего в глобулярном или фибриллярном состоянии [10, 11]. Молекулы полимера полностью распрямляются и упаковываются на поверхности адсорбента-носителя в виде плотного мономолекулярного слоя вытянутых вдоль поверхности макромолекул при адсорбции из раствора только в том случае, когда растворитель адсорбируется слабо, а молекулярная масса полимера невелика, и взаимодействие макромолекул с адсорбентом гораздо больше внутри- и межмолекулярных взаимодействий в растворе.

Чаще макромолекулы полимера контактируют с поверхностью адсорбента-носителя только определенными звеньями или адсорбируются в виде глобул [10]. Так, например, при адсорбции полиэтиленгликоля с молекулярной массой 300 (ПЭГ-300) из раствора в воде на поверхности графитированной канальной сажи (ГТС) образуется плотный монослой полностью распрямленных плотно упакованных молекул. Емкость такого монослоя, определенная из изотерм адсорбции из раствора (0.44 мг/м^2), совпадает с рассчитанной из ван-дер-ваальсовых размеров площадей, занимаемых отдельными звеньями ПЭГ на поверхности сажи при допущении образования плотного монослоя вытянутых молекул. При адсорбции из воды ПЭГ с молекулярной массой 15000 емкость плотного монослоя, определенная из изотерм адсорбции на ГТС, равна 0.74 мг/м^2 [2]. В [10] показано, что структура и свойства модифицирующих слоев полимера зависят не только от природы полимера и адсорбента-носителя, но и от природы растворителя.

В настоящей работе газохроматографическим методом исследованы химия поверхности и адсорбционные свойства промышленного макропористого силикагеля МСО-95, на поверхности которого отложены различные количества ПЭГ-300 (от 0.1 до 6 мг/м^2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного адсорбента применяли промышленный силикагель МСО-95, прокаленный при 650°С в течение 4 ч. Его удельная поверхность, измеренная по БЭТ из низкотемпературной адсорбции азота, равна 24 м^2/г. На его поверхности наряду с силоксановыми группами имеется значительное количество силанольных групп. В качестве модифицирующего вещества использовали ПЭГ-300. Модифицирование поверхности силика-

Таблица 1. Величины $V_{m,1}$, мл/г, тестовых адсорбатов на образцах исходного и модифицированного силикагеля при 200°C (c – концентрация ПЭГ, мг/м^2)

Адсорбат	$c = 0$	$c = 0.1$	$c = 0.5$	$c = 1.0$	$c = 2.0$	$c = 6.0$
$н$-C_7H_{16}	0.84	0.40	0.36	0.33	0.45	0.50
C_6H_6	3.80	0.62	0.52	0.43	0.54	1.20
CH_3OH	34.4	8.2	1.7	0.8	0.9	1.2
CH_3NO_2	26.3	2.98	1.02	0.75	1.03	2.2
CH_3CN	124	11.3	1.80	0.96	1.04	11.1
$(C_2H_5)_2O$	1.53	4.6	0.38	0.18	0.24	0.37

Таблица 2. Величины отношений удерживаемых объемов $V_{m,1}$ тестовых адсорбатов на исходном силикагеле и модифицированном различными количествами ПЭГ (от 0.1 до 6 мг/м^2)

Адсорбат	0.1	0.5	1	2	6
$н$-C_7H_{16}	2.1	2.4	2.6	1.9	1.7
$н$-C_8H_{18}	1.6	2.2	2.0	1.8	1.5
C_6H_6	6.1	7.2	8.7	7.0	3.2
CH_3OH	4.2	20.2	43.0	38.2	33.7
CH_3NO_2	8.8	25.8	35.0	25.5	12.0
CH_3CN	10.9	68.8	128	119	112
$(C_2H_5)_2O$	9.0	109	237	173	113

геля проводили различными количествами полимера из раствора в бензоле подобно нанесению жидкой фазы на адсорбент-носитель.

Все модифицированные образцы перед газохроматографическими опытами прогревали в колонке хроматографа в токе газа-носителя азота при 220°C в течение 8 ч. Для всех модифицированных образцов наблюдали постоянство ионизационного тока детектора после прогрева при 220°C. Удерживаемые объемы при 100, 150 и 200°C для всех адсорбатов повторно хорошо воспроизводились.

Газохроматографические исследования проводили на хроматографе Цвет-106 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянные колонки (60 см × 0.4 см), газ-носитель – азот, скорость газа-носителя 30 мл/мин. Рабочие температуры колонки: 100, 130, 150, 160, 170 и 200°C.

В качестве адсорбатов применяли органические вещества, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами (числами Гутмана), такие как $н$-алканы C_5–C_8, CH_3NO_2, CH_3CN, CH_3OH, $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$ [12]. Пробы вводили медицинским шприцем в виде разбавленных воздухом насыщенных паров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модифицирование поверхности силикагеля полиэтиленгликолем приводит к изменению его адсорбционных свойств по отношению к $н$-алканам и особенно к полярным адсорбатам. Нанесение на поверхность силикагеля даже небольших количеств ПЭГ (0.1 мг/м^2) приводило к резкому улучшению симметричности хроматографическим пиков, уменьшению величин удельного удерживаемого объема $V_{m,1}$ особенно для полярных адсорбатов (см. табл. 1). При покрытии значительной части поверхности силикагеля (до 1 мг/м^2) полимером величины $V_{m,1}$ $н$-алканов уменьшаются незначительно. Для веществ, молекулы которых способны образовывать водородные связи с SiOH-группами силикагеля ($(C_2H_5)_2O$, CH_3OH, CH_3CN) величины $V_{m,1}$ резко уменьшаются по сравнению с таковыми на исходном силикагеле за счет экранирования SiOH-групп молекулами ПЭГ. Особенно отчетливо это видно из табл. 2, в которой приведены отношения величин $V_{m,1}$ на исходном силикагеле к таковым на модифицированных образцах.

При нанесении на поверхности силикагеля ≥2 мг/м^2 величины $V_{m,1}$ для всех адсорбатов начинают медленно увеличиваться. Это позволяет предположить, что емкость (α_m) плотного монослоя составляет ~1 мг/м^2, т.е. в ≥2 раза превышает величину α_m, рассчитанную из ван-дер-ваальсовых размеров звеньев молекул ПЭГ, полностью распрямленных и плотно упакованных на поверхности силикагеля. Это указывает на то, что адсорбционный потенциал поверхности силикагеля недостаточен, чтобы распрямить молекулы ПЭГ. Они адсорбируются на поверхности исследуемого силикагеля или в виде клубков или слегка деформируются за счет взаимодействия с SiOH-группами.

В табл. 3 приведены рассчитанные из линейной зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ начальные диффе-

Таблица 3. Величины $q_{v,1}$, ккал/моль, тестовых адсорбатов на исходном и модифицированных ПЭГ образцах силикагеля (c – количество ПЭГ, (мг/м^2)

c	$н$-C_5H_{12}	$н$-C_6H_{14}	$н$-C_7H_{16}	$н$-C_8H_{18}	C_6H_6	CH_3OH	CH_3NO_2	CH_3CN	$(C_2H_5)_2O$
0	4.9	6.0	6.9	7.8	10.8	9.2	11.0	11.8	10.6
1	4.6	5.8	6.6	7.6	7.0	6.3	7.2	7.3	5.8
6	5.7	6.5	6.9	7.2	7.2	7.8	8.7	8.9	4.3

Таблица 4. Величины $(\Delta q_{v,1})_{спец}$, ккал/моль, тестовых адсорбатов на исходном и модифицированном силикагеле

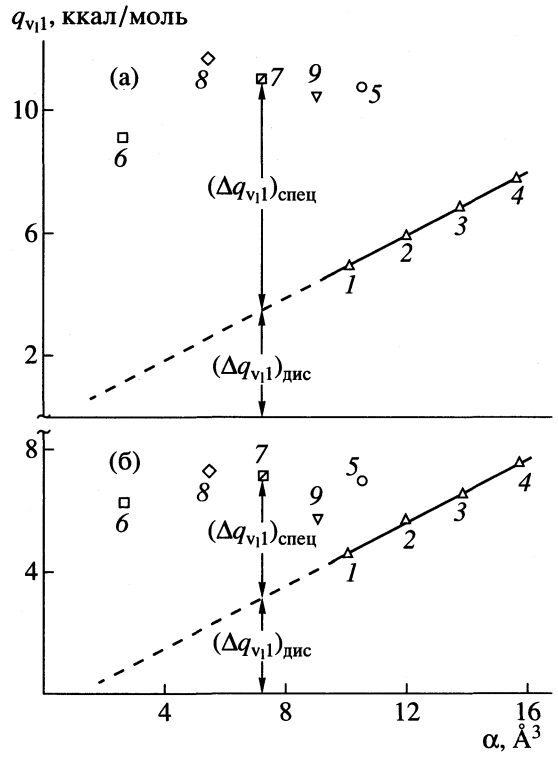
Адсорбат	θ = 0	θ = 1	θ = 6
C_6H_6	5.1	2.2	1.3
CH_3NO_2	7.8	4.2	3.7
CH_3CN	9.2	5.3	4.5
$(C_2H_5)_2O$	6.1	1.8	–1.4
CH_3OH	7.4	5.2	3.7
$(CH_3)_2CO$	9.9	4.2	1.8

Таблица 5. Электроноакцепторные K_A и электронодонорные K_D характеристики исходных и модифицированных кремнеземов

Адсорбент	K_A	K_D
Силикагель МСО-95	0.27	0.23
Силикагель МСО-95 + ПЭГ-300		
θ = 1	0.05	0.22
θ = 6	–0.11	0.22
ГТС + ПЭГ-300, θ = 1.0	0.03	0.12
Силохром С-80	0.30	0.22
Силохром С-80 + ДБ18К6, θ = 1.0	0.04	0.23

ренциальные мольные теплоты адсорбции ($q_{v,1}$) тестовых адсорбатов на исходном силикагеле и модифицированных образцах. Величины $q_{v,1}$ *н*-алканов на исходном силикагеле и на образце, поверхность которого покрыта ПЭГ в количестве 1 мг/м^2 (монослой ПЭГ), почти одинаковы, что свидетельствует о близости энергии дисперсионных взаимодействий н-алканов с поверхностью исходного и модифицированного силикагеля.

Величины $q_{v,1}$ полярных адсорбатов сильно уменьшились, что связано с изменением химии поверхности и, следовательно, с изменением вклада энергии специфического взаимодействия $(\Delta q_{v,1})_{спец}$ в общую энергию адсорбции $q_{v,1}$. Вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции $(\Delta q_{v,1})_{спец}$ был определен из зависимости $q_{v,1}$ от α (общей поляризуемости молекул адсорбатов) как разность между $q_{v,1}$ данного соединения и $q_{v,1}$ гипотетического н-алкана с той же самой величиной α [2]. Эти зависимости приведены на рисунке, а определенные из них величины $(\Delta q_{v,1})_{спец}$ – в табл. 4. Как видно из табл. 4, величины $(\Delta q_{v,1})_{спец}$ резко падают на модифицированных образцах для всех полярных адсорбатов, особенно способных к образованию сильных водородных связей с силанольными группами, которые и определяют специфические свойства исходных силикагелей. Так, например, для ацетона на исходном силикагеле $(\Delta q_{v,1})_{спец}$ = 9.9 ккал/моль, а на монослое ПЭГ-300 – 4.2 ккал/моль.



Зависимости $q_{v,1}$ от общей поляризуемости молекул адсорбатов (α) на исходном силикагеле (а) и с добавлением ПЭГ 1 мг/м^2 (б); *1–4* – *н*-алканы C_5–C_8, *5* – C_6H_6, *6* – CH_3OH, *7* – CH_3NO_2, *8* – CH_3CN, *9* – $(C_2H_5)_2O$.

Специфические свойства монослоев ПЭГ-300 определяются в основном эфирными группами. Энергия специфического взаимодействия между активными группами на поверхности адсорбента и молекулами полярных адсорбатов может быть выражена через электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности адсорбента и молекул адсорбата [13]

$$(\Delta q_{v,1})_{спец} = K_D AN + K_A DN, \quad (1)$$

$$(\Delta q_{v,1})_{спец}/AN = K_D + K_A DN/AN, \quad (2)$$

где K_A и K_D – электроноакцепторные и электронодонорные характеристики поверхности адсорбента, а *AN* и *DN* – электроноакцепторные и электронодонорные числа молекул адсорбата, оцененные Гутманом [12].

Зная *AN* и *DN* для тестовых молекул адсорбата, можно оценить по уравнению (2) электроноакцепторные и электронодонорные характеристики поверхности. В табл. 5 представлены величины K_A и K_D для поверхности исходных и модифицированных силикагелей. В той же таблице приведены аналогичные характеристики поверхности силохрома

С-80, исходного и модифицированного дибензо-18-краун-6-эфиром (ДБ18К6) по данным [14].

Таким образом, нанесение ПЭГ-300 на поверхность промышленного силикагеля в количествах, не превышающих емкости монослоя, снижает адсорбционный потенциал поверхности по отношению к полярным адсорбатам. Сильные специфические взаимодействия кетонов, спиртов, эфиров с SiOH-группами заменяются на более слабые с кислородом эфирных групп ПЭГ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-15-97469).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 177.
2. *Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Nikitin Yu.S.* // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 19.
3. *Kiselev A.V.* // Disc. Faraday Soc. 1965. V. 40. P. 205.
4. *Киселев А.В., Ковалева Н.В., Крюкова О.Г., Хопина В.В.* // Коллоидн. журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 527.
5. *Vidal-Madjar C., Guiochon G.* // Aspects Gas Chromatogr. Berlin, 1971. P. 151.
6. *Жейвот В.И., Бубенцова В.Т., Малахов В.В., Ковалева Н.В.* // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 3. С. 563.
7. *Hille J., Prochaska M., Feltle L. et al.* // J. Chromatogr. Sci. 1984.V. 283. P. 77.
8. *Bruner F., Ciccioli F., Bertoni S., Liberti A.* // Ibid. 1974. V. 12. P. 758.
9. *Nikitin Yu.S., Viryasov M.B.* // Chromatographia. 1986. V. 21. P. 681.
10. *Eltekov Yu.A., Khopina V.V., Kiselev A.V., Kovaleva N.V.* // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. P. 795.
11. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 33.
12. *Gutman V.* // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 255.
13. *Donnet J.B., Park S.J.* // J. Chromatogr. 1991. V. 29. P. 955.
14. *Загоревская Е.В., Ковалева Н.В., Ларионов О.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1021.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 514–520

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422:541.183

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

© 2001 г. А. В. Фионов, А. Н. Харланов, Е. В. Лунина

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

Поступила в редакцию 09.02.2000 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса с использованием в качестве молекул-зондов 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила и антрахинона, а также методом инфракрасной спектроскопии с использованием адсорбированного оксида углерода (II) исследованы электроноакцепторные свойства γ-Al_2O_3, модифицированного катионами стронция и бария. Обнаружено, что модифицирование приводит к формированию рентгеноаморфного слоя соответствующих алюминатов, закрывающего поверхность исходного γ-Al_2O_3 и обладающего собственной льюисовской кислотностью. Показано, что концентрация и сила льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) – (координационно-ненасыщенных ионов алюминия) на поверхности уменьшаются при модифицировании; в то же время локальные концентрации ЛКЦ остаются высокими (как на исходном оксиде алюминия).
Установлено, что электронодонорные свойства поверхности γ-Al_2O_3, модифицированного катионами стронция и бария, выражены в значительно меньшей степени по сравнению с γ-Al_2O_3, модифицированным катионами кальция.

Оксид алюминия находит широкое применение в качестве катализатора и носителя [1]. Это связано как с его термостабильностью, так и значительной льюисовской кислотностью, приобретаемой при дегидроксилировании поверхности. Для регулирования текстурных, адсорбционных и каталитических свойств оксида алюминия применяется химическое модифицирование катионами различных металлов [2, 3]. Так, добавление катионов щелочноземельных металлов в объем оксида алюминия позволяет повысить его термическую стабильность, причем эффективность стабилизации возрастает в ряду $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ [4, 5]. С другой стороны, нанесение катионов щелочноземельных металлов на поверхность оксида алюминия применяется для направленного регулирования химических свойств носителя на основе Al_2O_3. Такое модифицирование помогает стабилизировать нанесенный компонент на поверхности катализатора (например, металлический иридий [6] или никель [7]). Несмотря на исследования в этой области, механизм взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с поверхностью оксида алюминия остается дискуссионным. Ряд исследователей [6, 7] считают, что при пропитке оксида алюминия раствором нитрата (либо нитрита) щелочноземельного металла с последующим прокаливанием на поверхности образуется слой оксида MO (M = Ca, Sr либо Ba). Однако известно, что в системе $MO–Al_2O_3$ (M = Ca, Sr, Ba) возможно образование алюминатов различного состава [8]. В работе [9] сделано предположение, что нанесенный катион щелочноземельного металла при взаимодействии с оксидом алюминия образует аморфный поверхностный слой соответствующего алюмината, который определяет адсорбционные свойства этой системы.

Детальная информация о структуре поверхности может быть получена с помощью спектроскопических методов (ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)). Кислотные свойства оксида алюминия, модифицированного катионами кальция, хорошо изучены этими методами [10, 11]. Данные о поверхностных свойствах Al_2O_3, модифицированного катионами Sr^{2+} либо Ba^{2+}, в литературе представлены в гораздо меньшей степени. Так, имеются лишь ограниченные данные о кислотных свойствах таких систем по данным титрования н-бутиламином с индикаторами Гаммета [6, 7].

В связи с этим представляло интерес исследовать свойства поверхности систем M^{2+}/Al_2O_3 (M = = Sr, Ba) методами ИКС и ЭПР. В качестве молекул-зондов применялись хорошо зарекомендовавшие себя ранее оксид углерода (II), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) и антрахинон, способные образовывать донорно-акцепторные комплексы с поверхностными льюисовскими кислотными центрами оксида алюминия и катализаторов на его основе [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали промышленный оксид алюминия (γ-Al_2O_3, марки А-1, удельная поверхность 185 $м^2/г$, содержание Fe^{3+} менее 0.01 мас. %). Образцы готовили пропиткой γ-Al_2O_3 водным раствором нитрата строн-

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов M^{2+}/Al_2O_3 (M = Sr, Ba)

Состав	γ-Al_2O_3 исходный	Содержание SrO, мас. %					Содержание BaO, мас. %	
		0.5	1	2	6	8	2	8
$s_{уд}$, $м^2/г$	185	166	162	151	186	159	179	164
Обозначение	А	АС (0.5)	АС (1)	АС (2)	АС (6)	АС (8)	АБ (2)	АБ (8)

ция (бария) с последующим высушиванием при 393 K и прокаливанием при заданной температуре. Разложение нанесенного нитрата контролировали методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 в динамическом режиме. На основании данных ДТА выбрали оптимальные условия прокаливания, соответствующие полному разложению нитрат-ионов: 1023 K (в случае нитрата стронция) и 973 K (в случае нитрата бария). Время прокаливания составляло в обоих случаях 4 ч. Характеристики полученных образцов (содержание модифицирующего оксида и удельная поверхность) приведены в табл. 1.

Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения. Удельную поверхность измеряли хроматографически методом адсорбции азота при 77 K и последующей десорбции при комнатной температуре по величине десорбционного пика.

Перед адсорбцией молекул-индикаторов образцы подвергали термовакуумной обработке при 773 K в течение 2 ч на воздухе и 2 ч в вакууме (10^{-3} Торр). Адсорбцию ТЕМПО и оксида углерода (II) проводили из газовой фазы. Адсорбцию антрахинона проводили по методике [14]. Антрахинон (в количестве 3–5 мг) помещали в ампулу, припаянную к ампуле с образцом в виде бокового отвода. После термовакуумной обработки образец пересыпали в боковой отвод с антрахиноном и отпаивали. Приготовленную таким образом ампулу термостатировали при 393 K в течение 10 часов, чтобы антрахинон распределился по поверхности образца. Затем образец с антрахиноном нагревали при 473–493 K в течение длительного времени (до 200 ч), с тем чтобы установилась предельная концентрация парамагнитного комплекса антрахинона с электроноакцепторными центрами поверхности. Избыток антрахинона при этом возгонялся в холодный (верхний) конец ампулы.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре отражательного типа при частоте 9300 МГц. Концентрация парамагнитных центров в образце определялась методом двойного интегрирования через промежуточный стандарт (Cr^{3+} в корунде) с абсолютным эталоном (сахарный уголь). Значение g-фактора спектров определялось относительно эталона – дифенилпикрилгидразила, имеющего $g = 2.0036$. Эффективный параметр насыщения (Z) представлял собой отношение интегральных интенсивностей спектров ЭПР исследуемого образца, приведенных к амплитуде спектра промежуточного ненасыщающегося стандарта (Cr^{3+} в корунде) при постоянных значениях малого и большого уровней СВЧ-мощности в резонаторе.

ИК-спектры диффузного отражения гидроксильных групп и адсорбированного оксида углерода (II) регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре Specord M80, снабженном специальной приставкой. Интенсивность диффузно отраженного света рассчитывали в соответствии с теорией Кубелки–Мунка (модель полубесконечного слоя) [15]:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

где $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка, k – коэффициент поглощения среды, s – коэффициент рассеяния среды, R – коэффициент отражения образца (измеряемое значение).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование образцов M^{2+}/Al_2O_3 *(M = Sr, Ba) методом ИК-спектроскопии*

Гидроксильные группы поверхности. Удельная поверхность оксида алюминия существенно не изменялась (табл. 1). По данным РФА, образования новых фаз при модифицировании не наблюдалось. Полученный результат согласуется с литературными данными [7, 9]. Можно было ожидать, что модифицирование окажет существенное влияние на гидроксильный покров поверхности.

Действительно, модифицирование оксида алюминия катионами стронция привело к уменьшению интенсивности всех полос поглощения (п. п.) ОН-групп оксида алюминия за исключением п. п. 3736 $см^{-1}$, которая осталась доминирующей в ИК-спектре (образец АС(2), рис. 1б). Дальнейшее увеличение содержания модифицирующего оксида не привело к существенным изменениям (образец АС(8), рис. 1в). Аналогичная картина наблюдалась и в случае оксида алюминия, модифицированного катионами бария. В этом случае в ИК-спектре гид-

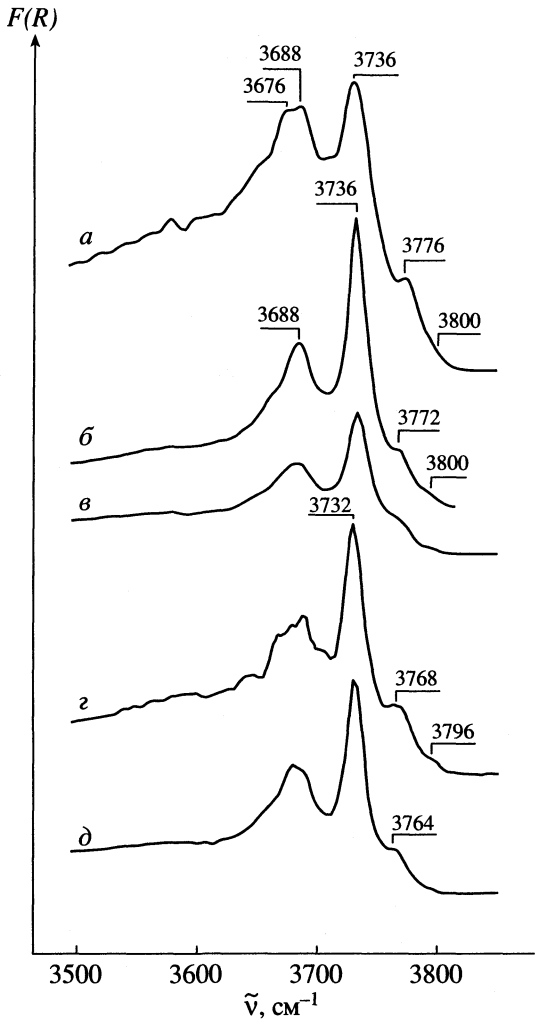


Рис. 1. ИК-спектры гидроксильных групп оксида алюминия, модифицированного катионами стронция и бария: *а* – исходный γ-Al_2O_3; *б* – 2; *в* – 8 мас. % SrO; *г* – 2; *д* – 8 мас. % BaO.

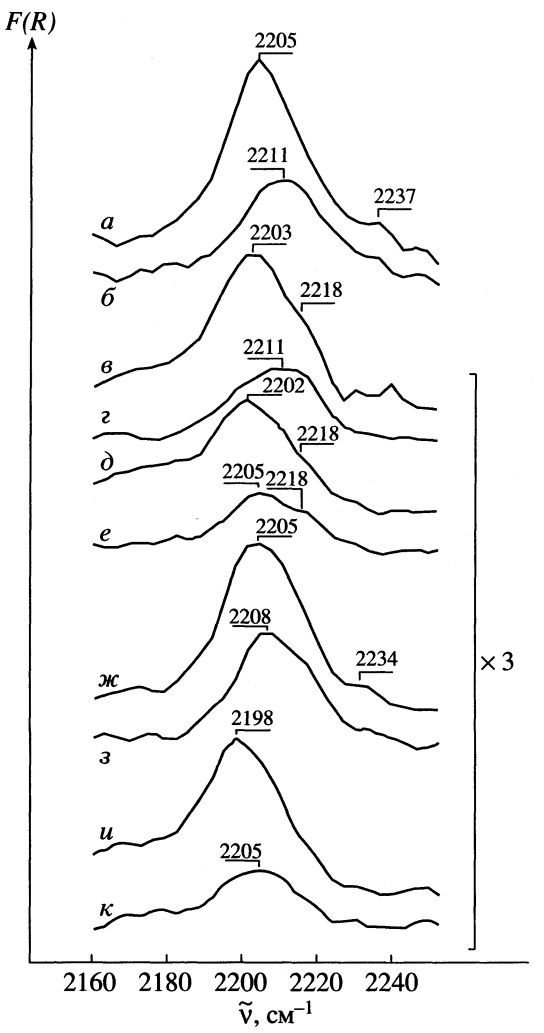


Рис. 2. ИК-спектры оксида углерода (II), адсорбированного при комнатной температуре на поверхности исходного оксида алюминия (*а*, *б*), модифицированного катионами стронция (*в*–*е*) и бария (*ж*–*к*); *в*, *г*, *ж*, *з* – 2; *д*, *е*, *и*, *к* – 8 мас. % MO; p_{CO} = 5 (*б*, *г*, *е*, *з*, *к*), 20 (*ж*), 32 (*а*, *в*, *д*) и 35 (*и*) Торр.

роксильных групп доминировала п. п. 3732 $см^{-1}$ (рис. 1г, 1д). С учетом литературных данных по ИК-спектрам оксида алюминия, модифицированного оксидом кальция [10] и ИК-спектрам алюминатов кальция [16], можно сделать вывод, что п. п. 3736 и 3732 $см^{-1}$ соответствуют мостиковым гидроксильным группам Al-O(H)-Sr и Al-O(H)-Ba, соответственно. Очевидно, формирование таких гидроксильных групп возможно на поверхности алюмината стронция (бария), образующего рентгеноаморфный поверхностный слой.

ИК-спектры адсорбированного оксида углерода (II). Данные ИК-спектроскопии гидроксильных групп позволяют предположить, что модифицирование должно привести к блокировке поверхностных ОН-групп оксида алюминия и, соответственно, к уменьшению концентрации льюисовских кислотных центров, образующихся при дегидроксилировании поверхности. Действительно, такое уменьшение обнаруживается методом ИК-спектроскопии адсорбированного оксида углерода (II), образующего донорно-акцепторные комплексы с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) поверхности. Согласно табл. 2, модифицирование оксида алюминия приводит к существенному уменьшению концентрации ЛКЦ, которым соответствуют п. п. в области 2160–2245 $см^{-1}$. Сила ЛКЦ также уменьшалась (рис. 2). Если на поверхности исходного γ-Al_2O_3 обнаруживались п. п., соответствующие сильным (2237 $см^{-1}$) и слабым (2205–2211 $см^{-1}$) ЛКЦ, то при модифицировании наблюдалось уменьшение п. п., соответствующих сильным ЛКЦ. При большом содержании модифицирующего катиона в ИК-спе-

ктре оставались п. п. в области 2198–2205 $см^{-1}$, соответствующие более слабым ЛКЦ. Согласно [17], все вышеперечисленные п. п. адсорбированного CO соответствуют комплексам с координационно-ненасыщенными ионами алюминия.

Следует отметить, что в отличие от оксида алюминия, модифицированного катионами кальция [10, 11], на поверхности исследованных образцов не наблюдалось образования поверхностных комплексов адсорбированного CO с п. п. менее 2198 $см^{-1}$, которые можно было бы интерпретировать как комплексы с координационно-ненасыщенными ионами Sr^{2+} (Ba^{2+}).

Таблица 2. Интегральная интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах координационно-связанного оксида углерода (II) (в области 2160–2245 $см^{-1}$), выраженная в % относительно образца А (при p_{CO} = 32 Торр)

Образец	p_{CO} = 5 Торр	p_{CO} = 32 Торр
А	60	100
АС (2)	14	35
АС (8)	10	23
АБ (2)	19	30*
АБ (8)	10	25**

* p_{CO} = 20 Торр, ** p_{CO} = 35 Торр.

Исследование образцов M^{2+}/Al_2O_3 *(M = Sr, Ba) методом ЭПР-спектроскопии*

Спектры ЭПР адсорбированного ТЕМПО. Как известно, ТЕМПО при адсорбции на дегидроксилированной поверхности оксида алюминия образует донорно-акцепторный комплекс с ЛКЦ. В мультиплетном спектре ЭПР такого комплекса наряду со сверхтонкой структурой (СТС) от ядра ^{14}N, принадлежащего молекуле ТЕМПО, проявляется СТС от ядра ^{27}Al. Это доказывает, что ЛКЦ поверхности оксида алюминия представляют собой координационно-ненасыщенные ионы алюминия [12].

При адсорбции ТЕМПО на поверхности модифицированного оксида алюминия наряду с мультиплетным спектром наблюдался трехкомпонентный спектр ЭПР, содержащий лишь СТС от ядра ^{14}N. Значение константы анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{14}N ($A_{\parallel}^{N}$) составило 40 ± ± 0.2 Гс. Вклад (α) трехкомпонентного спектра комплекса ТЕМПО в общий спектр ЭПР (концентрация адсорбированного ТЕМПО ~10^{16} молек./$м^2$) увеличивался с ростом содержания модифицирующего катиона:

Образец	А	АС(0.5)	АС(1)	АС(2)	АС(6)	АС(8)	АБ(2)	АБ(8)
α, %	0	5	9	21	47	56	8	68

Как известно [12], для ТЕМПО в неполярном растворителе значение $A_{\parallel}^{N}$ составляет 34 Гс, при адсорбции на поверхности силикагеля $A_{\parallel}^{N}$ возрастает до 38 Гс вследствие образования комплекса ТЕМПО с поверхностными гидроксильными группами. Значение $A_{\parallel}^{N}$ = 40 Гс может соответствовать комплексу либо с сильными протонодонорными центрами, либо с сильными ЛКЦ. С учетом стабильности ТЕМПО на поверхности исследованных образцов (в течение нескольких месяцев) можно сделать вывод о взаимодействии ТЕМПО именно с льюисовскими кислотными центрами. Если бы на поверхности были сильные протонодонорные центры, то концентрация ТЕМПО уменьшалась бы вследствие реакции диспропорционирования [18].

Сделать однозначный вывод о природе этих ЛКЦ затруднительно, поскольку в спектре ЭПР отсутствует СТС от ядра катиона акцептора.

Ранее [11] аналогичные комплексы ТЕМПО ($A_{\parallel}^{N}$ = 40 Гс) наблюдались на поверхности оксида алюминия, модифицированного катионами кальция, и были интерпретированы как комплексы с координационно-ненасыщенными ионами Ca^{2+}. С учетом этого, можно было бы ожидать образования подобных комплексов ТЕМПО с координационно-ненасыщенными катионами Sr^{2+} и Ba^{2+}. Как известно, ионы щелочно-земельных металлов (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) в цеолитах типа X обладают льюисовскими кислотными свойствами и способны образовывать комплекс с ди-*трет*-бутилнитроксилом [19]. Однако, в отличие от данных [19], измеренное нами значение $A_{\parallel}^{N}$ не зависит от природы модифицирующего катиона. Более того, по данным ИКС адсорбированного оксида углерода (II) координационно-ненасыщенные ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} не обнаружены.

С другой стороны, координационно-ненасыщенные ионы алюминия в некоторых случаях также способны образовывать парамагнитный комплекс с ТЕМПО, в спектре ЭПР которого проявляется лишь СТС от ядра ^{14}N, например, на поверхности оксида алюминия при невысокой температуре дегидроксилирования ($A_{\parallel}^{N}$ = 39 Гс) [12] либо при титровании оксида алюминия с использованием ТЕМПО в качестве индикатора, когда наиболее сильные ЛКЦ закрыты пиридином ($A_{\parallel}^{N}$ = 39.5 Гс) [20]. Отсутствие СТС от ^{27}Al в комплексе ТЕМПО с такими ЛКЦ объясняется стерическими затруднениями, приводящими к увеличению расстояния между ионом Al^{3+} и NO-группой молекулы ТЕМПО и, как следствие, к исчезнове-

Таблица 3. Электроноакцепторные свойства по данным ЭПР адсорбированного антрахинона

Образец	$N \times 10^{-16}$, молек./м^2	β, %	$N_{лкц} \times 10^{-16}$, м$^{-2}$
А	14	0	28
АС (0.5)	13.1	35	21.6
АС (1)	15.8	53	23.2
АС (2)	14.8	74	18.8
АС (6)	13.3	100	13.3
АС (8)	10.9	100	10.9
АБ (2)	16.7	65	22.5
АБ (8)	17.8	95	18.7

Обозначения: N – концентрация парамагнитного комплекса антрахинона; β – вклад 6-компонентного спектра ЭПР, соответствующего комплексу антрахинона с одиночными ЛКЦ; $N_{ЛКЦ}$ – концентрация ЛКЦ.

нию СТС от ^{27}Al, поскольку величина спиновой плотности на ядре алюминия гораздо сильнее уменьшается с увеличением расстояния донор–акцептор по сравнению со спиновой плотностью на ядре азота [21, 22].

Можно предположить, что образование подобных координационно-ненасыщенных ионов алюминия происходит на поверхности алюмината стронция (бария), закрывающего поверхность исходного оксида алюминия.

Спектры ЭПР адсорбированного антрахинона. Детальная информация о концентрации и взаимном расположении координационно-ненасыщенных ионов алюминия может быть получена с помощью ЭПР адсорбированного антрахинона. Как известно [12], на поверхности γ-Al_2O_3 антрахинон образует донорно-акцепторный комплекс с двумя ЛКЦ – координационно-ненасыщенными ионами алюминия, расположенными на расстоянии 0.53 нм, соответствующем расстоянию между атомами кислорода молекулы антрахинона. Спектр ЭПР такого комплекса содержит 11 компонент СТС с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1. Такая СТС соответствует взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{27}Al. Отсутствие насыщения и заметное диполь-дипольное уширение спектра ЭПР указывают на высокие локальные концентрации такого комплекса. С учетом кристаллографической модели поверхности оксида алюминия [23], такое расположение координационно-ненасыщенных ионов алюминия может быть реализовано при дегидроксилировании граней (111)*A* и (110)*C*. Модифицирование поверхности приводит к уменьшению концентрации парамагнитного комплекса, как общей, так и локальной. Это выражается, с одной стороны, в уменьшении диполь-дипольного уширения и появлении насыщения спектров ЭПР, а с другой стороны – в появлении вклада спектра ЭПР, имеющего 6 компонент СТС одинаковой интенсивности и соответствующего донорно-акцепторному комплексу антрахинона с одиночными ЛКЦ.

Такой результат наблюдался ранее при совместной адсорбции антрахинона и воды [24], модифицировании Al_2O_3 ортофосфорной кислотой [25], а также катионами натрия и кальция [11]. Можно было ожидать, что модифицирование Al_2O_3 катионами стронция и бария приведет к аналогичным эффектам. Действительно, согласно табл. 3, увеличение содержания модифицирующего катиона приводит к возрастанию вклада 6-компонентного спектра в суммарный спектр ЭПР. Однако, в отличие от литературных данных, даже при большом содержании модифицирующих катионов концентрация парамагнитных комплексов остается высокой (сравнимой с исходной). Локальные концентрации этих комплексов также остаются высокими. На это указывают заметное диполь-дипольное уширение спектра ЭПР (см. рис. 3) и значение эффективного параметра насыщения $Z = 1.0–1.1$.

По предельной концентрации парамагнитного комплекса антрахинона можно рассчитать концентрацию ЛКЦ. Для этого удваивают концентрацию 11-компонентного спектра (поскольку в такой комплекс входят два эквивалентных ЛКЦ) и складывают ее с концентрацией 6-компонентного спектра. Полученные данные приведены в табл. 3.

Следует отметить расхождение данных по измерению концентрации ЛКЦ методами ЭПР и ИКС. Если по данным ЭПР концентрация ЛКЦ уменьшается примерно в 2 раза при модифицировании (табл. 3), то по данным ИКС это уменьшение составляет 4–6 раз (табл. 2). Такое расхождение объясняется разным характером взаимодействия молекул-зондов (антрахинона и оксида углерода (II)) с ЛКЦ поверхности. Оксид углерода (II) является мягким основанием, и образует комплексы в первую очередь с наиболее сильными ЛКЦ (п. п. более 2215 см$^{-1}$). Максимального заполнения слабых ЛКЦ (п. п. ~ 2200 см$^{-1}$) не удается добиться даже при давлении CO, равном 130 Торр [17]. В то же время антрахинон является жестким основанием и взаимодействует в равной мере со всеми ЛКЦ, и сильными, и более слабыми [26]. Поскольку на поверхности модифицированного оксида алюминия присутствуют преимущественно слабые ЛКЦ, то их концентрация, определяемая с помощью адсорбированного оксида углерода (II) оказывается заниженной. Следует отметить, что в наибольшей мере этот эффект проявляется именно при меньшем давлении CO.

Полученные данные не могут быть объяснены простой блокировкой поверхности Al_2O_3 модифицирующими катионами, поскольку в соответствии с литературными данными [11, 24, 25] должно было бы наблюдаться заметное (в 2–3 раза) уменьшение концентрации парамагнитного комплекса антрахинона при уменьшении его локальных концентраций. В действительности этого не происходит.

Электронодонорные свойства оксида алюминия при модифицировании катионами стронция и бария, оцененные по образованию анион-радикала антрасемихинона (синглетная линия в центре спектра ЭПР – рис. 3б) оказались выражены в значительно меньшей степени, чем в случае модифицирования катионами кальция [11]. Если для образца АС(8) спектр ЭПР антрасемихинона был заметен в общем спектре (его концентрация составила всего лишь 6×10^{15} молекул/м^2), то в случае других образов вклада такого спектра практически не наблюдалось. Полученный результат согласуется с данными работы [27], согласно которой адсорбция антрахинона на BaO не приводит к появлению сигнала ЭПР.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при модифицировании оксида алюминия катионами Sr^{2+} и Ba^{2+} образуется рентгеноаморфный поверхностный слой соответствующего алюмината, закрывающий поверхность исходного γ-Al_2O_3. Координационно-ненасыщенные катионы Sr^{2+} и Ba^{2+}, если и образуются, то не являются достаточно сильными ЛКЦ, способными образовывать комплексы с оксидом углерода (II) при комнатной температуре. Льюисовские кислотные свойства модифицированного Al_2O_3 определяются наличием координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+}. Концентрация этих ЛКЦ и их сила оказываются ниже, чем на поверхности исходного γ-Al_2O_3. Взаимное расположение ЛКЦ на поверхности модифицированного оксида алюминия также совершенно иное. В частности, можно утверждать, что, в отличие от γ-Al_2O_3, расстояние между этими ЛКЦ не соответствует расстоянию между атомами кислорода молекулы антрахинона (0.53 нм). Изучение этого расположения и построение моделей ЛКЦ и их комплексов с адсорбированными молекулами на поверхности модифицированного оксида алюминия и алюминатов щелочноземельных металлов представляют значительный интерес для расширения представлений о структуре поверхности оксидных систем и, следует надеяться, послужат основой для будущих исследований, как экспериментальных, так и теоретических.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32129а).

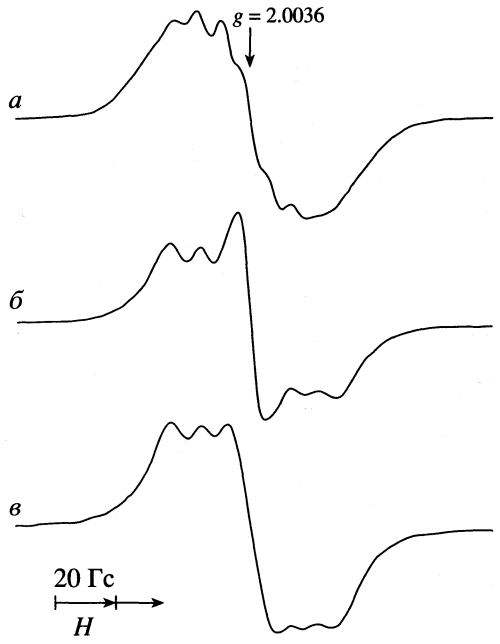


Рис. 3. Спектры ЭПР антрахинона, адсорбированного на поверхности оксида алюминия (*а*), АС(8) (*б*) и АБ(8) (*в*).

Авторы выражают благодарность Г.П. Муравьевой, Н.Г. Сандаковой, А.О. Туракуловой и Е.П. Чиненниковой за помощь на отдельных этапах работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. С. 307–318.
2. *Okamoto Y., Oh-Hara M., Maezawa A. et al.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2396.
3. *Berteau P., Ceckiewicz S., Delmon B.* // Appl. Catal. 1987. V. 31. P. 361.
4. *Krishner H., Torkar K., Hornisch P.* // Monatshefte für chemie. 1968. B. 99. № 1. S. 220.
5. *Machida M., Eguchi K., Arai H.* // J. Catal. 1987. V. 103. P. 385.
6. *McVicker G.B., Garten R.L., Baker R.T.K.* // Ibid. 1978. V. 54. P. 129.
7. *Narayanan S., Uma K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 2. P. 521.
8. *Сиражиддинов Н.А., Кадырова З.Р.* Алюминаты и галлаты щелочноземельных металлов. Ташкент: Фан, 1986. 136 с.
9. *Horiuchi T., Hidaka H., Fukui T. et al.* // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 167. P. 195.
10. *Morterra C., Magnacca G., Cerrato G., Del Favero N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. № 1. P. 135.
11. *Фионов А.В., Зайцева И.М., Харланов А.Н., Лунина Е.В.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 1. С. 155.

12. *Лунина Е.В.* // Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. О.А. Петрия и В.В. Лунина. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 262.

13. *Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 115. P. 195.

14. *Лунина Е.В., Бычкова Т.В., Селивановский А.К. и др.* Способ определения апротонной кислотности алюмоплатинового катализатора. Авт. свид. 1012115А, СССР // Б. И. № 14. 1983.

15. *Kubelka P.J.* // J. Opt. Soc. Am. 1948. V. 38. P. 448.

16. *Якерсон В.И., Голосман Е.З.* Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992. 256 с.

17. *Morterra C., Bolis V., Magnacca G.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1812.

18. *Голубев В.А., Розанцев Э.Г., Нейман М.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 11. С. 1927.

19. *Ulbricht K., Koehler P.* // Z. Chem. 1985. B. 25. № 7. S. 253.

20. *Захарова М.Н.* Акцепторные свойства ионов алюминия на поверхности оксида алюминия и алюмосиликатов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 134 с.

21. *Фионов А.В., Лунина Е.В., Чувылкин Н.Д.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 485.

22. *Чувылкин Н.Д., Токмачев А.М., Фионов А.В., Лунина Е.В.* // Изв. АН Сер. хим. 1997. № 10. С. 1743.

23. *Knözinger H., Ratnasamy P.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. № 1. P. 31.

24. *Фионов А.В.* Влияние обработки кислотами и основаниями на донорно-акцепторные свойства оксида алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1994. 172 с.

25. *Лунина Е.В., Паренаго О.О., Фионов А.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 502.

26. *Лунина Е.В., Лыгин В.И., Музыка И.С., Фионов А.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 561.

27. *Лодин В.Я., Холмогоров В.Е., Теренин А.Н.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 6. С. 1347.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 521–530

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.541.183

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИВИТЫХ ФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП

© 2001 г. Т. М. Рощина, Н. К. Шония, К. Б. Гуревич, Л. Е. Китаев

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

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

Методом газовой хроматографии в сочетании с адсорбцией в статических условиях и ИК-спектроскопией исследованы химия поверхности и адсорбционные свойства модифицированных кремнеземов с разной концентрацией привитых фенильных групп. Показано, что для фенилкремнеземов характерна высокая энергия дисперсионных взаимодействий, при этом к наиболее вероятным механизмам взаимодействия углеводородов с фенилкремнеземами можно отнести проникновение адсорбированных молекул в привитой слой. Установлено, что фенилкремнезем с наиболее высокой концентрацией привитых групп (около трех-четырех "монослоев") обладает достаточно химически однородной поверхностью и хроматографическими свойствами, близкими к жидкой неподвижной фазе OV-17.

Кремнеземы с химически привитыми фенильными группами относятся к хорошо известным адсорбентам для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1, 2]. Полиметилфенилсилоксаны также входят в список основных неподвижных фаз для газовой хроматографии, а такие модификаторы, как фенилсиланы, перспективны для приготовления высококачественных капиллярных кварцевых колонок с химически привитыми фазами благодаря высокой термо- и гидролитической стабильности, возможности регенерации с помощью органических растворителей, отсутствию шума, а также другим полезным свойствам [3, 4]. В то же время сведения об адсорбционных свойствах и применении фенилкремнеземов в газовой хроматографии в литературе практически отсутствуют.

Настоящая работа является продолжением исследований, выполненных в работах [5, 6], и посвящена изучению влияния концентрации привитых фенильных групп на свойства поверхности модифицированных кремнеземов методом газовой хроматографии в сочетании с адсорбцией в статических условиях и ИК-спектроскопией, а также оценке селективности фенилкремнеземов в отношении различных классов органических соединений по сравнению с распространенными в газовой хроматографии полиметилфенилсилоксановыми неподвижными фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики и обозначения исследованных образцов приведены в табл. 1. Исходный носитель – Силохром С-120 (Ставропольский химический завод, Россия) с размером частиц 0.25–0.5 мм, был гидроксилирован при кипячении в дистиллированной воде в течение 20 ч. Образцы фенилкремнеземов с тонким, полимерного типа, слоем модификатора получены по методике, описанной в работе [5], при этом образцы Ph(II) и Ph(III) дополнительно силанизированы с помощью N,N-диметилтриметилсилиламина. Удельные поверхности образцов определены по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции азота или с помощью метода тепловой десорбции азота [7]. Инфракрасные спектры образцов получали на спектрофотометре UR-20 (Цейс, Германия). До исследования образцы прогревали при 473 K в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в течение 8 ч.

Для изучения адсорбционных свойств образцов использовали весовой статический метод. С помощью вакуумной установки с пружинными весами Мак-Бена–Бакра [7] при 298 K измерены изотермы адсорбции воды исходным и модифицированным кремнеземами. Перед измерениями образцы

Таблица 1. Характеристики образцов

	W_C, %	c	$s_{уд}$
SiO_2	–	–	93
Ph(I)	4.64	5.0	78
Ph(II)	4.56	5.0	77
Ph(III)	8.63	7.2	100

Обозначения: SiO_2 – Силохром С-120, W_C – содержание углерода по результатам элементного анализа, %; c – концентрация привитых групп, $нм^{-2}$; $s_{уд}$ – величина удельной поверхности, $м^2/г$.

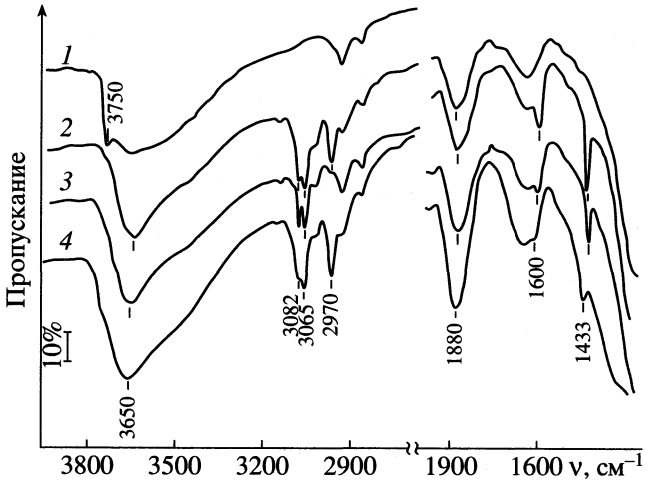


Рис. 1. ИК-спектры исходного кремнезема (*1*) и фенилкремнеземов *2* – Ph(III), *3* – Ph(I), *4* – Ph(II). Температура термовакуумной обработки 473 K.

подвергались вакуумной термообработке при 423 K и давлении 10^{-5} мм рт. ст. в течение 20 часов.

Газохроматографические исследования выполняли на хроматографе "Хром-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором, с гелием в качестве газа-носителя и со стеклянными колонками (длина 0.6 м и диаметр 2–2.5 мм). До исследования образцы прогревали в течение 30 часов при температуре 473 K в токе гелия. Пробы вещества вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.3 мл.

На исследованных образцах для ряда органических соединений определены удерживаемые объемы V_g, отнесенные к единице массы адсорбента, индексы удерживания Ковача I, начальные дифференциальные теплоты адсорбции q_1 и стандартные энергии Гиббса адсорбции $\Delta G°$ в области низких заполнений поверхности [8]. В качестве стандартного состояния выбраны единичные концентрации вещества в газовой фазе и в адсорбированном состоянии в мкмоль/мл и мкмоль/г соответственно.

Проведена количественная оценка адсорбционных свойств фенилкремнеземов с помощью расчета вкладов различных групп или структурных фрагментов молекул в удерживаемые объемы согласно аддитивной схеме в предположении, что группы одного типа вносят одинаковый вклад в адсорбцию [9], так что удерживаемый объем V_g может быть представлен в виде: $\ln V_g = \sum n_i (\ln V_{gi})$, где V_{gi} – вклад в удерживаемый объем группы i, а n_i – число таких групп в молекуле. При этом принимали, что удерживаемый объем равен термодинамической (безразмерной) константе Генри адсорбционного равновесия (выбранные стандартные состояния приведены выше). При расчете $\ln V_{gi}$ использовали значения V_g для ряда *н*-алканов от пентана до декана, диэтилового эфира, этилацетата, ацетона, метилэтилкетона, 2-метилпропан-2-ола, пропан-2-ола, ацетонитрила и нитрометана.

Вклады различных групп или структурных фрагментов молекул в индексы удерживания ΔI_i рассчитывали следующим образом: $\Delta I_i = I$ (вещества) – I (алкана), где I (алкана) принимали равным индексу удерживания *н*-алкана, содержащего столько же атомов углерода в молекуле, сколько входит в состав углеводородной части скелета вещества, к примеру, для атома кислорода в диэтиловом эфире ΔI(–O–) = I (диэтилового эфира) – 400, для фрагмента –COO– в этилацетате ΔI(–COO–) = I (этилацетата) – 300, поскольку углеводородная часть скелета первого соединения содержит четыре атома углерода, а второго – три (по определению индекс удерживания *н*-алкана на любой неподвижной фазе равен $100n$, где n – число атомов углерода в молекуле [3]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, на котором представлены ИК-спектры исходного и модифицированных кремнеземов, обработка поверхности фенилтрихлорсиланом приводит к связыванию молекул модификатора с SiOH-группами поверхности, в результате чего исчезает обусловленная изолированными силанольными группами полоса поглощения (п. п.) 3745 $см^{-1}$ и появляются п. п., принадлежащие валентным и деформационным колебаниям связей C–H и C–C фенильных групп с максимумами при 3082, 3065, 1600 и 1433 $см^{-1}$ [10]. Интерпретация ИК-спектров более подробно обсуждена в предыдущей работе [6]. Дополнительная силанизация N,N-диметилтриметилсилиламином привела к появлению в спектре образцов Ph(II) и Ph(III) п. п. 2970 $см^{-1}$, вызываемой валентными колебаниями связей C–H метильных групп. С целью исключения влияния различий в толщине используемых для спектрального исследования таблеток образцов модифицированных кремнеземов, оптические плотности для п. п. связей C–H и C–C фенильных групп были отнесены к оптической плотности п. п. 1880 $см^{-1}$, принадлежащей колебаниям каркаса SiO_2. Это позволило расположить изученные образцы в порядке падения интенсивности п. п. валентных колебаний связей C–H и C–C фенильных групп в следующий ряд: Ph(III) > Ph(I) > > Ph(II), что дало возможность, хотя и с осторожностью, сделать вывод о симбатном уменьшении концентрации привитых фенильных групп на их поверхности. В пользу этого предположения свидетельствуют и данные элементного анализа, которые показывают, что образец Ph(III) имеет наиболее высокую плотность прививки модификатора. Не наблюдается изменения содержания

углерода и в образце Ph(II), полученного дополнительной силанизацией образца Ph(I) (табл. 1). Следовательно, можно предположить, что уменьшение концентрации фенильных групп в Ph(II) компенсируется появлением на поверхности достаточного числа триметилсилильных групп. Как отмечено выше, в спектрах всех модифицированных образцов практически отсутствовала п. п. свободных гидроксильных групп 3750 $см^{-1}$, что свидетельствует о достаточно плотном покрытии поверхности привитыми фенильными и метильными группами.

Результаты ИК-спектроскопического исследования хорошо подтверждаются данными по адсорбции паров воды фенилкремнеземом Ph(III). На рис. 2 представлены начальные области изотерм адсорбции воды на исходном и модифицированном кремнеземах, а также на образцах силохрома С-80 с привитыми октильными и гексадецильными группами и дополнительно силанизированных триметилхлорсиланом – самых однородных среди исследованных ранее в работе [11] алкилкремнеземов. Очевидно, что наиболее плотное покрытие, обеспечивающее практически полную гидрофобизацию поверхности кремнезема, наблюдается у Ph(III). В области p/p_s до 0.4 адсорбция воды на этом образце практически отсутствует, что в сочетании с данными по адсорбции пары бензол–гексан [6] свидетельствует о наличии у фенилкремнезема Ph(III) неполярной и достаточно однородной поверхности.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\lg V_g$ и теплот адсорбции q_1 от числа атомов углерода адсорбата, определенные с помощью метода газовой хроматографии (ГХ) для *н*-алканов, способных практически только к дисперсионному взаимодействию, на исходном и модифицированных кремнеземах, а также на неполярной поверхности графитированной термической сажи (ГТС) [12] и на близких по химической природе к фенилкремнеземам полиметилфенилсилоксанах. Для расчета теплот растворения на OV-17 и OV-25 использованы результаты, приведенные в [13]. Как видно из рис. 3, значения V_g *н*-алканов увеличиваются в ряду: $SiO_2 \approx$ Ph(II) < Ph(I) < Ph(III). Следовательно, усиление дисперсионных взаимодействий с привитыми фенильными группами компенсирует эффект уменьшения в процессе модифицирования концентрации доступных для адсорбции силанольных групп, при этом чем больше концентрация привитых групп (табл. 1), тем сильнее взаимодействие с поверхностью образца. Интересно отметить, что при практически совпадающих концентрациях привитых групп у образцов Ph(I) и Ph(II) величины удерживания *н*-алканов на дополнительно силанизированном Ph(II) меньше, чем на поверхности Ph(I), что согласуется с результатами работ [11, 14].

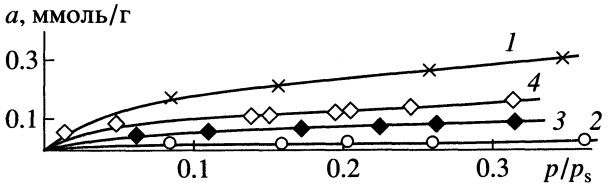


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды при 298 K на исходном кремнеземе (*1*), фенилкремнеземе Ph(III) (*2*), а также на октил- (*3*) и гексадецил- (*4*) кремнеземах [11].

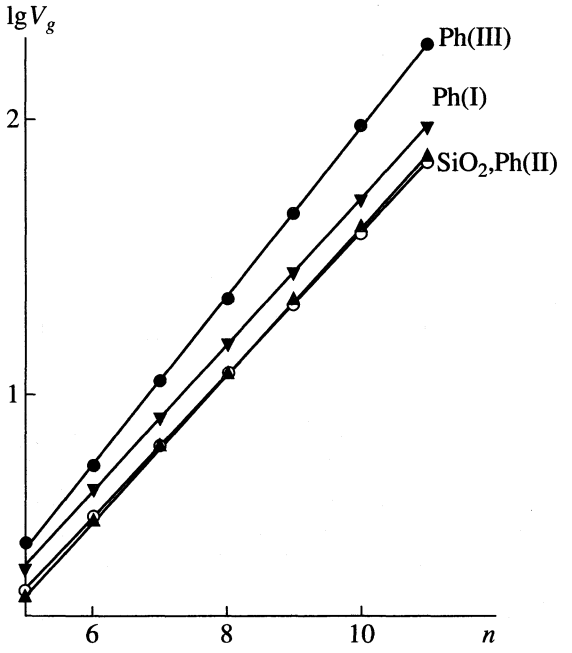


Рис. 3. Зависимости величин $\lg V_g$ (мл/г) *н*-алканов от числа атомов углерода (*n*) в молекуле на исследованных образцах при 403 K. Обозначения соответствуют табл. 1. Светлые значки соответствуют исходному кремнезему.

Следует еще раз отметить [6], что к особенностям фенилкремнеземов по сравнению с ранее исследованными модифицированными кремнеземами [14] относятся высокие значения теплот адсорбции *н*-алканов, причем теплоты q_1 практически такие же, как и на поверхности ГТС со сравнительно большой энергией адсорбции насыщенных углеводородов среди других непористых адсорбентов, и много выше, чем на близких по химическому составу неподвижных жидких фазах OV-17 и OV-25 (рис. 4).

Для количественной оценки дисперсионного взаимодействия часто рассчитывают вклады метиленовых звеньев в теплоту или в энергию Гиббса адсорбции [8, 15, 16]. В табл. 2 приведены соответствующие данные для исходного и модифицированных кремнеземов [6], а также для полиметилфенилсилоксанов. Анализ результатов по-

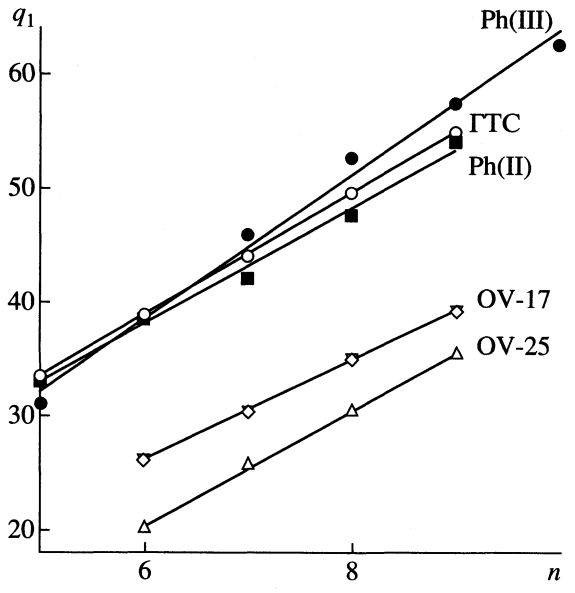


Рис. 4. Зависимости величин теплот адсорбции q_1 (кДж/моль) *н*-алканов от числа атомов углерода (n) в молекуле на фенилкремнеземах (Ph(II), Ph(III)), ГТС и жидких фазах OV-17 и OV-25.

казывает, что модифицирование приводит к росту вклада CH_2-групп в q_1 и $\Delta G°$ адсорбции, причем увеличение содержания углерода в образце также сопровождается ростом значений вкладов метиленовых звеньев в термодинамические характеристики адсорбции (ТХА). Вклад метиленовых звеньев в теплоты адсорбции на фенилкремнеземах выше, чем соответствующий вклад в теплоты растворения на OV-17 и OV-25. Все эти результаты позволяют предположить, что на поверхности фенилкремнеземов образуется слой модификатора с трехмерной, пространственно-сшитой структурой, и говорят в пользу возможности проникновения молекул в привитой слой, что и объясняет рост энергии адсорбции неполярных молекул за счет боковых взаимодействий с привитыми фенильными группами.

Таблица 2. Вклад CH_2-групп в теплоту адсорбции $q(CH_2)$ и энергию Гиббса адсорбции $\Delta G(CH_2)$ при 403 K, а также величины, соответствующие разности теплот адсорбции Δq и энергий Гиббса адсорбции $-\Delta(\Delta G)$ при 403 K для пар соединений на исходном носителе, фенилкремнеземах и полиметилфенилсилоксановых жидких фазах OV-17 и OV-25. Все величины даны в кДж/моль

Адсорбент	$q(CH_2)$	$\Delta G(CH_2)$	Бензол–гексан		Диэтиловый эфир–пентан	
			Δq	$-\Delta(\Delta G)$	Δq	$-\Delta(\Delta G)$
SiO_2	4.6	1.99	11.3	3.6	33.8	13.4
Ph(I)	–	2.06	–	1.9	–	6.7
Ph(II)	5.1	2.07	5.6	1.9	37.5	8.1
Ph(III)	6.3	2.34	1.4	1.0	15.2	1.8
OV-17	4.4	–	4.4	–	–	–
OV-25	4.8	–	8.5	–	–	–

Для подтверждения этой гипотезы удобно использовать в качестве тестовых соединений неполярные молекулы с одинаковым числом атомов углерода, но разным геометрическим строением: адамантан (Ад), *транс*-декалин (Д) и *н*-декан (С10) [17]. Известно, что отдельные звенья компактных циклических молекул Ад и Д удалены от поверхности раздела газ–твердое тело. Поэтому Ад и Д удерживаются на идеальной плоской поверхности, например, ГТС [18], намного слабее, чем декан, молекула которого в наиболее выгодной для взаимодействия конформации может контактировать с поверхностью всеми звеньями. Так же как на ГТС, на исходном носителе молекулы С10 адсорбируются сильнее, чем циклические соединения (табл. 3). На фенилкремнеземах порядок выхода другой: циклические углеводороды элюируют позже С10. Подобная картина наблюдается и при растворении в жидких фазах [17]. Аналогичные результаты получены также при сравнительном изучении других циклических соединений. Например, метилциклогексан выходит из колонок с фенилкремнеземами, как и на жидкой фазе, позже гептана, а на ГТС – чуть позже гексана (I = 606 [19]). Таким образом, можно принять, что в основе механизма взаимодействия углеводородов с фенилкремнеземами лежит скорее абсорбционный процесс, чем адсорбция на внешней поверхности привитого слоя. При этом анализ результатов указывает на то, что адсорбционное равновесие в системах с участием фенилкремнеземов с пленкой модификатора полимерного типа, по-видимому, успевает устанавливаться, так как не наблюдается отклонения от линейной зависимости $\lg V_g$ от числа атомов углерода в молекуле n в ряду семи гомологов *н*-алканов (рис. 3) при коэффициенте корреляции 0.9999, а удерживаемые объемы не зависят от скорости газа-носителя в интервале от 13.5 до 52 мл/мин (рис. 5).

Сопоставление теплот и стандартных энергий Гиббса адсорбции соединений с относительно близкими поляризуемостями и ван-дер-ваальсовыми размерами, а именно пар бензол–гексан и диэтиловый эфир–пентан, принято использовать для оценки специфичности твердых материалов [8, 12]. Согласно этому подходу можно отметить уменьшение роли ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий в ряду: SiO_2 > Ph(II) ≥ ≥ Ph(I) ≫ Ph(III) и, следовательно, значительно большую химическую однородность и относительно низкую полярность поверхности образца с наиболее высоким, среди исследованных фенилкремнеземов, содержанием привитых групп (табл. 2).

Таблица 3. Значения индексов удерживания Ковача *I* при 403 K на исходном и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SiO_2	Ph(I)	Ph(II)	Ph(III)	Адсорбат	SiO_2	Ph(I)	Ph(II)	Ph(III)
Диэтиловый эфир	1180	819	894	583	Ацетонитрил	1115	853	855	683
Этилацетат	1342	957	1000	699	Нитрометан	989	794	789	631
Ацетон	1246	936	947	703	Дихлорметан	600	–	534	496
Метилэтилкетон	1338	1008	1027	722	Хлороформ	665	636	615	574
2-Метилпропан-2-ол	–	985	1033	623	Тетрахлорметан	648	655	633	628
Пропан-2-ол	–	934	965	657	Хлорбензол	901	885	866	811
Бензол	786	695	693	641	Адамантан	969	1070	1027	1039
Толуол	916	813	824	749	Декалин	975	1048	1015	1030
Этилбензол	1018	914	931	849	Метилциклогексан	–	–	710	708

Таблица 4. Вклады энергии специфических взаимодействий $-\Delta G^{sp}$ в энергию Гиббса адсорбции $-\Delta G°$ при 403 K

Адсорбат	Адсорбент				Адсорбат	Адсорбент			
	SiO_2	Ph(I)	Ph(II)	Ph(III)		SiO_2	Ph(I)	Ph(II)	Ph(III)
Бензол	5.13	3.61	3.60	2.74	Метилэтилкетон	18.19	12.45	12.96	7.48
Толуол	5.66	3.91	4.12	2.62	Этилацетат	17.67	10.72	11.68	5.97
Этилбензол	–	3.85	4.23	2.77	Диэтиловый эфир	14.47	7.84	9.38	3.31
Хлорбензол	5.33	5.33	4.93	4.21	Ацетон	18.60	13.02	13.34	9.11
Хлороформ	4.88	4.57	4.14	3.44	2-Метилпропан-2-ол	–	11.34	12.42	4.39
Нитрометан	14.96	11.79	11.72	9.49	Пропан-2-ол	–	12.32	13.06	7.27
Ацетонитрил	18.06	13.61	13.70	11.43					

Это хорошо подтверждают исследования адсорбции воды на образце Ph(III) (рис. 2).

Для получения характеристик неподвижных фаз и их классификации в газовой хроматографии используют сравнение индексов удерживания *I* соединений, способных к различным типам специфического межмолекулярного взаимодействия [3, 8]. Как видно из табл. 3, величины *I* закономерно уменьшаются при переходе от исходного к модифицированным кремнеземам, а также с ростом содержания привитых групп, и, следовательно, полярность образцов уменьшается в этом же направлении.

В последнее десятилетие с целью оценки полярности разнообразных твердых тел, включая полимеры, наполнители, стабилизаторы и, конечно, сорбенты, очень широкое применение находят расчетные методы, основанные на приближенном выделении вкладов специфических взаимодействий ΔG^{sp} или q^{sp} в стандартную энергию Гиббса $\Delta G°$ или теплоту адсорбции соответственно [15–17, 20–22].

Величину ΔG^{sp} рассчитывают, используя следующее выражение: $\Delta G^{sp} = \Delta G° - \Delta G^{d}$, где ΔG^{d} – вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию Гиббса адсорбции для этого вещества; ΔG^{d} определяют в приближении, что $\Delta G^{d} = \Delta G^{\circ}_{A}$, где ΔG°_{A} – стандартная энергия Гиббса адсорбции реального или гипотетического *н*-алкана, у которого какое-либо из физико-химических свойств одинаково с полученным для исследуемого соединения, способного к специфическому взаимодействию, например, давление пара, энтальпия испарения, температура кипения, молярная рефракция или поляризуемость. К несомненным достоинствам этого подхода относится возможность приближенной оценки дисперсионной составляющей взаимодействия, которая, как показано, может изменяться при переходе от образца к образцу. Кроме этого, при таком подходе нет необходимо-

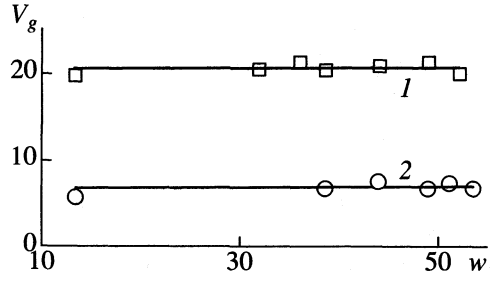


Рис. 5. Зависимости удерживаемых объемов V_g (мл/г) *н*-октана (*1*) и бензола (*2*) от скорости газа-носителя *w* (мл/мин) на образце Ph(III) при 403 K.

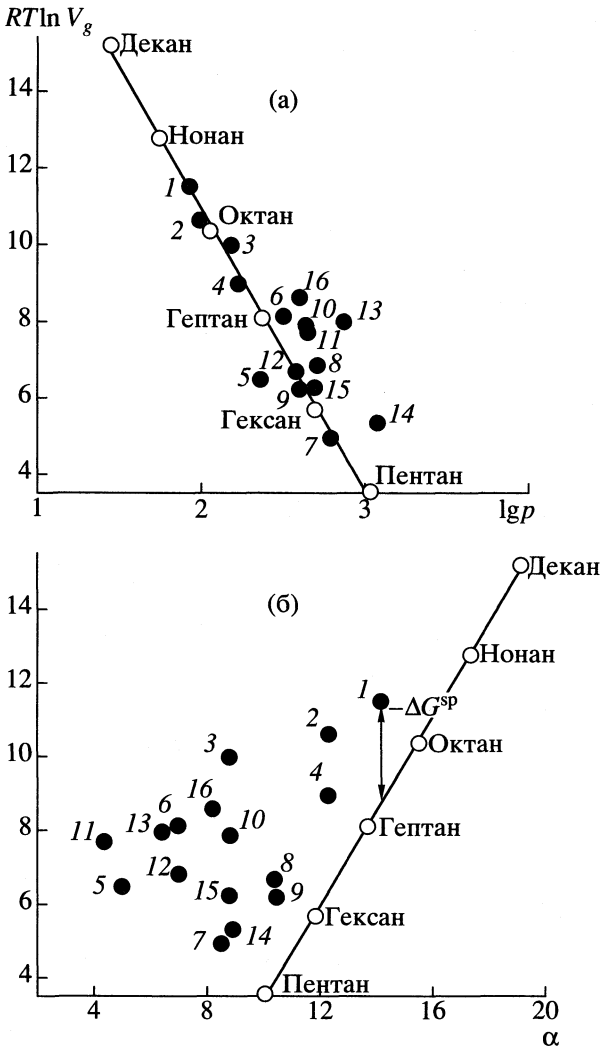


Рис. 6. Изменение $RT\ln V_g$ в зависимости от величины давления насыщенных паров соединения $\lg p$ (p в мм рт. ст.) (а) или величины его поляризуемости $\alpha(Å^3)$ (б) для фенилкремнезема Ph(III) при 403 K: *1* – этилбензол, *2* – хлорбензол, *3* – бутан-1-ол, *4* – толуол, *5* – нитрометан, *6* – пропан-1-ол, *7* – хлороформ, *8* – бензол, *9* – тетрахлорметан, *10* – этилацетат, *11* – ацетонитрил, *12* – пропан-2-ол, *13* – ацетон, *14* – диэтиловый эфир, *15* – 2-метилпропан-2-ол, *16* – метилэтилкетон.

сти в определении удельной поверхности материала, значение которой, как следует, например, из проведенных ранее адсорбционно-структурных исследований [6], для химически модифицированных кремнеземов не может быть надежно определено.

Следует отметить, что метод расчета вкладов дисперсионного взаимодействия (ΔG^d), предложенный в работе [15] и основанный на применении $\lg p$, где p – давление насыщенного пара соединения, непригоден для расчета вкладов специфического взаимодействия на кремнеземе с привитыми фенильными группами, хотя, учитывая, что в механизме удерживания на модифицированных кремнеземах немаловажную роль может играть процесс, подобный растворению в привитом слое, этот метод должен быть наиболее подходящим. В этом случае, как видно, например, из рис. 6а, часть точек, соответствующих полярным соединениям, расположена на графике ниже линии для *н*-алканов. Однако эти результаты также свидетельствуют в пользу того, что на поверхности образца Ph(III) образуется достаточно однородная (отсутствие участков немодифицированной (оголенной) поверхности кремнезема) полимерная пленка модификатора, хорошо экранирующая остаточные силанольные группы.

Мы применили для определения вкладов специфического взаимодействия подход, предложенный в работах [12, 16, 20, 21]. Так, для расчета ΔG^{sp} были использованы экспериментальные зависимости $RT\ln V_g$ от поляризуемости тестовых соединений (рис. 6б). Значения ΔG^{sp} на разных образцах приведены в табл. 4. Как и следовало ожидать, модифицирование поверхности кремнезема привело к существенному взаимодействию и, особенно, к образованию сильных водородных связей. Причем на Ph(III) – образце с наиболее плотной пленкой модификатора, наблюдаются самые низкие значения вкладов специфического взаимодействия в адсорбцию, что хорошо согласуется с данными, полученными при оценке полярности фенилкремнеземов с помощью наиболее традиционного для газовой хроматографии подхода, а именно сравнения индексов удерживания молекул с локализованной на отдельных атомах или связях электронной плотностью (табл. 3).

Для более детального изучения влияния концентрации привитых групп на адсорбционные свойства фенилкремнеземов были рассчитаны вклады различных групп или структурных фрагментов молекул в удерживаемые объемы на основе аддитивной схемы (табл. 5). Понятно, что изменения инкрементов CH_2-групп полностью соответствуют изменению вкладов метиленовых звеньев в энергию Гиббса адсорбции на исследованных образцах (см. табл. 2). Выяснилось, что вклады многих полярных групп и фрагментов, как электронодонорных, так и электроноакцепторных, в удерживаемый объем минимальны на образце Ph(III).

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что, применяя разные подходы для изучения роли различных типов межмолекулярных взаимодействий в системах с участием модифицированных кремнеземов, можно получить согласованные между собой результаты.

Вероятно, самый простой и удобный путь – расчет вкладов молекулярных групп в удерживание. Он дает возможность получить более пол-

ную информацию, поскольку в этом случае одновременно оценивается и изменение интенсивности дисперсионных взаимодействий от образца к образцу и роль отдельных функциональных групп. Этот метод можно использовать и для прогнозирования величин удерживания близких по строению производных углеводородов из уже имеющихся данных.

Однако следует обратить внимание на одну проблему, которая не обсуждалась ранее в [9] и других работах, посвященных применению метода расчета вкладов молекулярных групп в удерживание для сравнения адсорбционных свойств разных материалов. Известно, что от выбора стандартного состояния вещества в подвижной и неподвижной фазах зависят численные значения удерживаемого объема, что само по себе затрудняет сопоставление данных разных авторов. В газоадсорбционной хроматографии, где физико-химической константой является удерживаемый объем, отнесенный к площади поверхности адсорбента [8, 12], при исследовании химически модифицированных кремнеземов возникает неопределенность, связанная с тем, что удельная поверхность подобных адсорбентов не всегда может быть однозначно определена [6], что, конечно, влияет на значение удерживаемого объема, отнесенного к площади поверхности адсорбента, даже при условии одинакового выбора стандартного состояния.

При анализе данных мы обратили внимание, что для *н*-алканов и их производных выбор стандартного состояния сказывается на значениях вкладов групп в удерживание только для концевых групп молекул. Для примера в табл. 5 на образце Ph(III) приведены вклады молекулярных групп в удерживаемые объемы, отнесенные к массе ($\ln V_{gi}$) и к площади поверхности адсорбента ($\ln V_{Ai}$). Как видно из таблицы, переход от V_g к удерживаемому объему, отнесенному к площади поверхности образца, V_A сопровождается изменением величин вкладов только таких групп, как $-CH_3$, $-CN$, $-NO_2$.

В связи с этим при рассмотрении производных *н*-алканов, содержащих концевую функциональную группу (например, нитроалканы, нитрилы, *н*-спирты) мы предлагаем использовать так называемые исправленные вклады для концевых групп молекул в удерживание $\ln V^*_{gi}$, которые можно рассчитать по следующему выражению:

$$\ln V^*_{gi} = \ln V_{gi} - \ln V_g(CH_3) + \ln V_g(CH_2),$$

причем $\ln V^*_{gi}$ не зависят от выбора стандартного состояния (табл. 5). Мы предполагаем, что сопоставление исправленных вкладов концевых групп позволит проводить более корректное сравнение неподвижных фаз для ГХ, включая полимеры и

Таблица 5. Величины вкладов молекулярных групп $\ln V_{gi}$ и $\ln V_{ai}$ в величину константы Генри адсорбционного равновесия $\ln V_g$ и $\ln V_a$ при 403 K на исходном и модифицированных кремнеземах

Группа	SiO_2	Ph(I)	Ph(II)	Ph(III)	
	$\ln V_{gi}$	$\ln V_{gi}$	$\ln V_{gi}$	$\ln V_{Ai}$	$\ln V_{gi}$
$-CH_3$	−0.55	−0.47	−0.62	−5.11	−0.50
$-CH_2-$	0.59	0.61	0.62	0.68	0.68
$-NO_2-$	4.13	3.17	3.01	−2.18	2.43
$-NO_2^*$	5.27	4.24	4.25	3.61	3.61
–CN	4.88	3.52	3.42	−1.81	2.80
–CN*	6.01	4.60	4.65	3.98	3.98
=C=O	6.13	4.40	4.54	3.12	3.12
–COO–	6.10	4.00	4.31	2.66	2.66
–O–	4.62	2.57	3.04	1.22	1.22
$>C(CH_3)–OH$	4.42	4.78	5.13	2.86	2.86
>CH–OH	–	4.47	4.72	3.04	3.04

* Исправленные вклады молекулярных групп $\ln V^*_{gi}$ ($\ln V^*_{Ai}$), рассчитанные согласно уранению: $\ln V^*_i = \ln V_i + \ln V(-CH_2-) - \ln V(-CH_3)$, где V – удерживаемый объем (V_g или V_A соответственно).

жидкие фазы, и, следовательно, расширит возможности применения этого подхода. В пользу этого свидетельствует рис. 7, из которого видна хорошая корреляция относительных (к $\ln V_g(CH_2)$) вкладов функциональных групп молекул в удерживаемый объем и вкладов функциональных групп в индексы удерживания ΔI_i. Можно отметить общую тенденцию в изменениях ΔI_i и относительных вкладов функциональных групп молекул в удерживаемый объем при переходе от исходного к модифицированным образцами и с изменением концентрации привитых фенильных групп. Хотелось бы подчеркнуть, что с помощью вкладов $\ln V_{gi}$ легко можно рассчитать относительные характеристики удерживания, в том числе индексы удерживания, но обратная процедура невозможна.

Было интересно сравнить хроматографические характеристики и, следовательно, селективность фенилкремнеземов с близкими по химической природе распространенными неподвижными жидкими фазами OV-17 и OV-25 [3, 23, 24]. Оказалось, что производные бензола удерживаются на фенилкремнеземах слабее, чем на OV-17, несмотря на то, что в состав OV-17 входят всего 50 мол. % фенильных групп, и даже слабее, чем на неполярном сополимере стирола с дивинилбензолом Хромосорбе-101 (к примеру, значения I для бензола равны 772 на OV-17 и 745 на Хромосорбе-101, см.

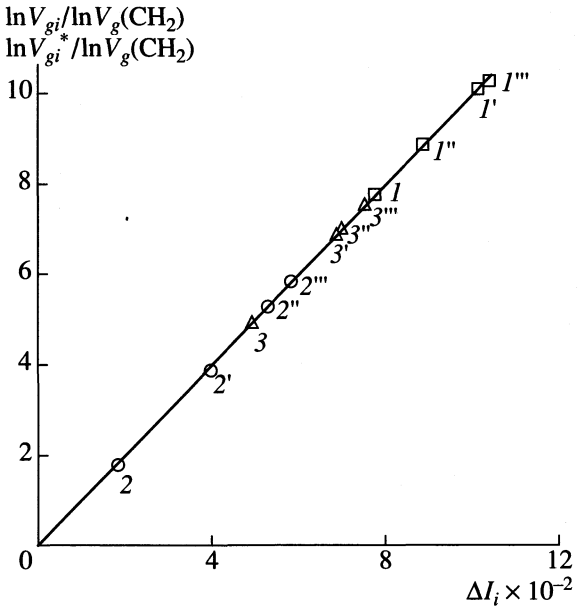


Рис. 7. Соотношение между относительными вкладами молекулярных фрагментов $\ln V_{gi}/\ln V_g(CH_2)$ ($\ln V_{gi}^*/\ln V_g(CH_2)$ – для концевых молекулярных фрагментов) в удерживаемый объем и вкладами тех же фрагментов в индекс удерживания Ковача ΔI_i на исходном кремнеземе (*1*–*1*'''), Ph(III) (*2*–*2*''') и Ph(II) (*3*–*3*''') при 403 K. Вклады атома кислорода (*1*–*3*), фрагмента –COO– (*1*'–*3*'), группы $-NO_2$ (*1*''–*3*''), группы –CN (*1*'''–*3*''').

также табл. 3). Возможно, при взаимодействии с фенилкремнеземами определенную роль играет отталкивание адсорбированных алкилбензолов π-электронной системой привитых фенильных групп, что согласуется с данными адсорбционно-статических измерений [6]. Как видно из рис. 8а, 8б, переход от Ph(III) к полиметилфенилсилоксанам приводит к небольшому усилению взаимодействия со сложными эфирами и спиртами, хотя такие соединения особенно чувствительны к присутствию на поверхности остаточных силанольных групп, причем отличие от модифицированного образца увеличивается с ростом содержания фенильных групп в неподвижной фазе (в состав OV-25 входят 75 мол. % фенильных групп). С учетом симметричности хроматографических пиков на Ph(III) для практически всех тестовых адсорбатов при температуре 403 K и выше, полученные результаты также подтверждают высказанное ранее предположение о том, что этот образец фенилкремнезема обладает достаточно однородной и относительно неполярной поверхностью. В качестве примера на рис. 9 приведена хроматограмма смеси хлорфенолов, токсичных соединений с активными функциональными группами.

Данные, представленные на рис. 8а, 8б, свидетельствуют о том, что по отношению ко многим кислородсодержащим соединениям жидкая фаза

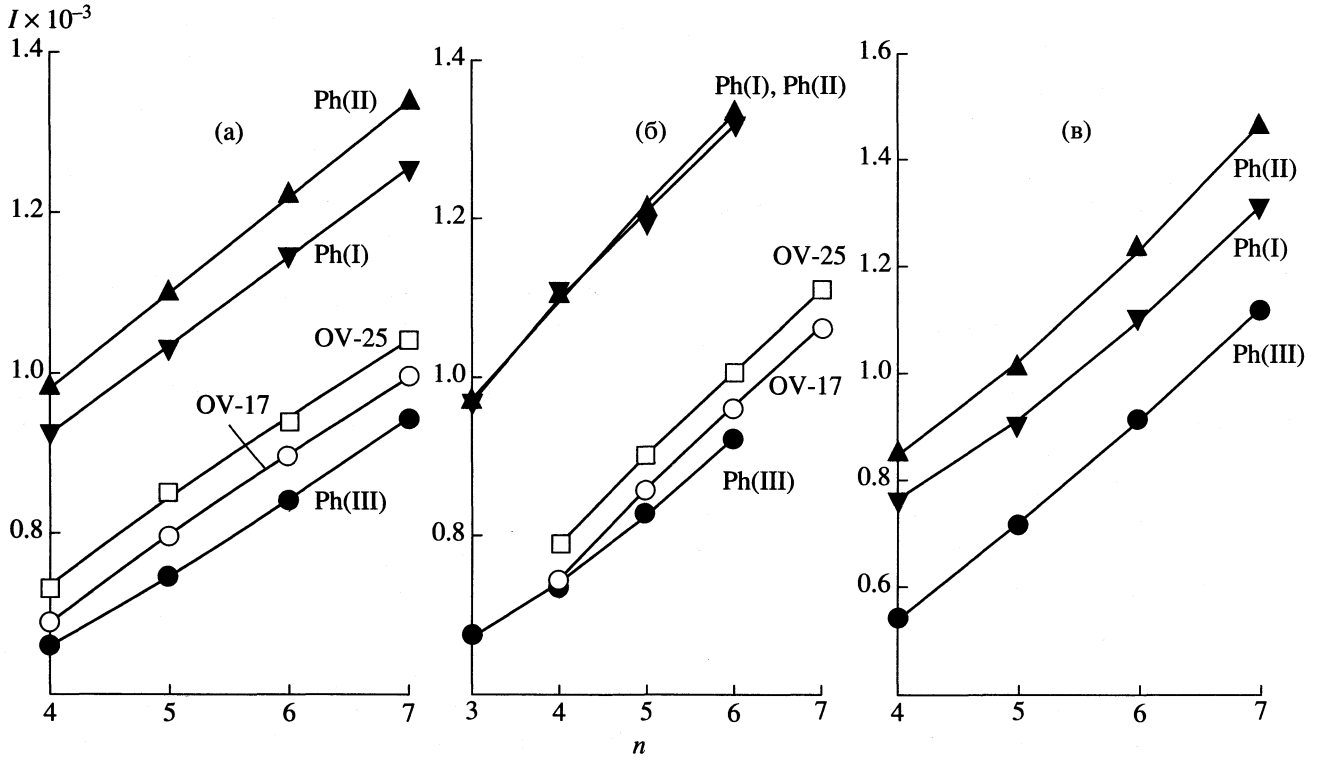


Рис. 8. Зависимости индексов удерживания Ковача (*I*) от числа атомов углерода (*n*) в молекуле сложных эфиров (а), *н*-спиртов (б), простых эфиров (в) на фенилкремнеземах (Ph(I), Ph(II), Ph(III)) и жидких фазах OV-17 и OV-25 при 423 K.

OV-17 и фенилкремнезем Ph(III) обладают достаточно близкими свойствами, в то время как снижение концентрации привитых групп на Ph(I) и Ph(II) приводит к резкому изменению хроматографических характеристик образцов в сторону увеличения их полярности.

Остановимся более подробно на свойствах образцов Ph(I) и Ph(II). Оказалось, что дополнительное модифицирование триметилсиланом не приводит к положительному эффекту, а именно, к традиционному уменьшению полярности образца [11, 14]. В ряде случаев, например, для простых и сложных эфиров, наблюдается даже увеличение I и ΔG^{sp} при переходе от Ph(I) к Ph(II) (рис. 8а, 2в, табл. 3 и 4). Можно предположить, что причиной нежелательных изменений свойств поверхности фенилкремнезема после дополнительной силанизации является изменение структуры или частичное разрушение привитого слоя в этом образце. Результаты ИК-спектроскопического исследования и данные по элементному анализу также говорят в пользу этой версии. Кроме этого, как было показано ранее, изменение состава привитого слоя в процессе дополнительной силанизации приводит к уменьшению удерживаемых объемов *н*-алканов на Ph(II) по сравнению с Ph(I). Все эти данные позволяют предположить, что насыщенные углеводороды сильнее взаимодействуют с фенильными группами, чем с метильными, а увеличение I и ΔG^{sp} отдельных кислородсодержащих соединений на Ph(II) обусловлено менее полным экранированием свободных силанолов короткими триметилсилильными группами. Таким образом, несмотря на многочисленные публикации [1, 2], в которых утверждается необходимость дополнительной силанизации для улучшения хроматографических характеристик химически модифицированных кремнеземов, сведения об эффективности этого процесса приводятся редко [11, 14] и, как следует из наших данных, не всегда удается достичь положительного результата.

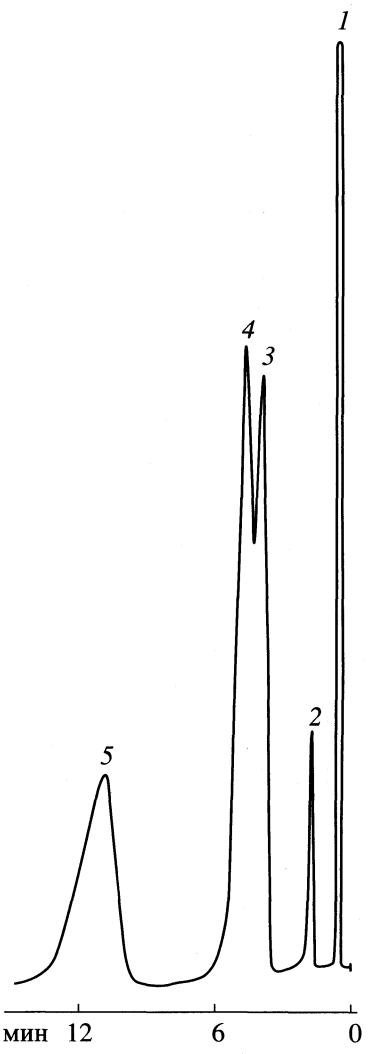


Рис. 9. Хроматограмма смеси хлорфенолов, растворенных в гексане, на фенилкремнеземе Ph(III). Колонка 60 × 0.2 см, T = 423 K; *1* – гексан, *2* – 2-хлорфенол, *3* – 2,4-дихлорфенол, *4* – 2,6-дихлорфенол, *5* – 2,4,5-трихлорфенол. Скорость газа-носителя w = 17.4 мл/мин.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании свойств поверхности фенилкремнеземов методами газовой хроматографии и адсорбции в статических условиях, показывают, что образец Ph(III) с концентрацией привитых групп, соответствующей трем-четырем условным монослоям, обладает наиболее химически однородной поверхностью.

К сожалению, в отличие от исследованных ранее аминокремнеземов [25], не удается получить фенилкремнеземы с воспроизводимыми свойствами поверхности в том случае, когда толщина привитого полимерного слоя модификатора соответствует более чем двум "монослоям". По-видимому, это связано с тем, что жесткие фенильные радикалы менее эффективно экранируют остаточные силанолы по сравнению с гибкими аминопропильными группами. Кроме того, следует учесть и возможность взаимодействия привитых аминогрупп с силанольными группами поверхности с образованием "арочной" структуры привитого слоя [1], что уменьшает доступность для адсорбции полярных соединений этих групп и способствует получению однородных адсорбентов с воспроизводными хроматографическими свойствами при меньшей концентрации модификатора на поверхности по сравнению с фенилкремнеземами. Однако однородность поверхности и близкие хроматографические свойства фенилкремнезема с наиболее плотным привитым слоем с одной из популярных неподвижных фаз для газовой хроматографии позволяют надеяться на то, что фенилкремнеземы найдут применение в аналитической практике для разделения компо-

нентов гомологических рядов или разных классов кислородсодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. С. 248.
2. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. С. 288.
3. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 2. С. 480.
4. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвера. М.: Мир, 1993. С. 288.
5. *Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y.* // Adsorption Sci. & Techn. 1998. V. 16. № 5. P. 319.
6. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Китаев Л.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2221.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 448.
8. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. С. 288.
9. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
10. *Осипов В.Г., Силкина Н.Н., Баукова Г.Г., Чернышев Е.А.* Спектры и хроматограммы элементоорганически соединений. ИК- и УФ-спектры фенилсиланов. М.: Химия, 1976. Вып. 1. С. 21.
11. *Киселев А.В., Лисичкин Г.В., Никитин Ю.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
12. *Авгуль Н.Н., Киселев А.А., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
13. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. С. 97.
14. *Сердан А.А., Никитин Ю.С., Староверов С.М., Лисичкин Г.В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 147.
15. *Vidal A., Papirer E., Jiao W.V., Donnet J.B.* // Chromatographia. 1987. V. 23. P. 121.
16. *Donnet J.B., Park S.J.* // Carbon. 1991. V. 29. P. 955.
17. *Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Yu. et al.* // J. Chromatogr. 1999. V. 844. P. 225.
18. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al.* // Chromatographia. 1979. V. 12. P. 799.
19. *Engewald Г.W., Kalachnikova E.V., Kiselev A.V. et al.* // J. Chromatogr. 1978. № 152. P. 453.
20. *Dong S., Brendle M., Donnet J.B.* // Chromatoghaphia. 1989. V. 28. P. 469.
21. *Liu G., Xin Z.* // Ibid. 1996. V. 42. P. 290.
22. *Chehimi M., Lascelles S., Armes P.* // Ibid. 1995. V. 41. P. 671.
23. *Haken J.K., Ho D.K.M., Vaughan C.E.* // J. Chromatogr. 1975. V. 103. P. 317.
24. *Pias J.B., Gasco L.* // Ibid. 1975. V. 104. P. D14.
25. *Roshchina T.M., Davydov V.Ya., Khrustaleva N.M. et al.* // Adsorption Sci. & Technology. 1997. V. 15. P. 147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 531–534

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОБОБЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТОНКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 24.03.2000 г.

С позиций общей теории разделения обобщены и интерпретированы оптимальные условия разделения в распределительных системах фракционирования. Показано, что каждая стадия разделения компонентов бинарной смеси в рациональном (идеальном) каскаде характеризуется максимальным понижением удельной энтропии.

Экстракция и хроматография служат основой для создания аналитических и препаративных систем, а также высокоэкономичных технологических процессов разделения. Под тонким, как это принято в [1], мы будем подразумевать разделение компонентов бинарных смесей, для которых характерны значения коэффициентов разделения α, близкие к единице ($\alpha - 1 \ll 1$). В хроматографии с задачей тонкого разделения исследователь встречается при разделении изотопов и некоторых изомеров. Для тонкого разделения требуются существенные затраты времени, а также колонки большой длины в условиях традиционного осуществления хроматографического процесса на неподвижном слое сорбента.

Нерациональное использование сорбента в обычной хроматографии – зона бинарной смеси занимает небольшой участок колонки – приводит к выводу о целесообразности его многократного использования в ходе разделения порции смеси. Эта идея, впервые предложенная в работах [2, 3], оказалась плодотворной и привела к развитию циркуляционной хроматографии. В связи с развитием вариантов периодического и непрерывного разделения смесей проявительной циркуляционной хроматографией [4–6] возникает необходимость в сравнительном анализе элюентной хроматографии и процессов разделения смесей в противоточных каскадах.

Настоящая работа посвящена обобщению и термодинамической интерпретации оптимальных условий разделения компонентов бинарных смесей многоступенчатой жидкостной экстракцией и проявительной циркуляционной хроматографией.

В [7] общая теория разделения [1] была распространена на область проявительной хроматографии с использованием принципа движущегося противоточного хроматографического каскада [8, 9]. Ступень такого каскада показана на рисунке. Она подобна теоретической ступени жидкостно-экстракционного каскада [10] и обеспечивает осуществление элементарного акта разделения, который характеризуют обычно коэффициентом α [1]. Поэтому на такой ступени из исходного количества разделяемых веществ $A_0 + B_0 = (A_{0,1} + A_{0,2}) + (B_{0,1} + B_{0,2})$ можно выделить две фракции, различающиеся содержанием компонентов (A_1, B_1 – для одной фракции и A_2, B_2 – для другой фракции).

Как известно [10], при разделении двух компонентов смеси жидкостной экстракцией наилучшие результаты достигаются при объемном соотношении экстрагентов (C и D на рис. 1), соответствующем симметричному разделению:

$$\lambda = V_C/V_D = (1/K_B K_A)^{1/2}, \qquad (1)$$

где K_B и K_A – независимые постоянные коэффициенты распределения [10].

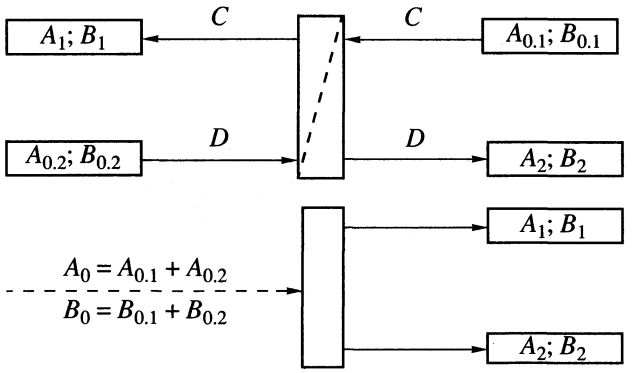
В газовой хроматографии, обеспечивающей разделение изотопозамещенных органических соединений с $\alpha = 1.0049$ [5], наилучшие результаты получают при значениях фактора удержания $k_{опт}$, близких к единице [5, 9].

Если степень разделения компонентов B и A на любой ступени хроматографического каскада характеризовать, как это принято в [10], величиной

$$p_B - p_A = B_1/B_0 - A_1/A_0,$$

то

$$p_B - p_A = k_B/(1 + k_B) - k_A/(1 + k_A) =$$
$$= k_0\alpha^{1/2}/(1 + k_0\alpha^{1/2}) - k_0/(\alpha^{1/2} + k_0) =$$
$$= k_0(\alpha - 1)/(1 + k_0\alpha^{1/2})(\alpha^{1/2} + k_0).$$



Ступень разделения хроматографического каскада.

Здесь k_A и k_B – факторы удерживания компонентов A и B; $k_B = \alpha k_A$, k_0 – фактор удерживания воображаемого третьего компонента, максимум хроматографической зоны которого расположен между максимумами зон компонентов B и A [9].

Производная $d(p_B - p_A)/dk_0$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению

$$k_0 = (k_B k_A)^{1/2} = 1, \qquad (2)$$

откуда

$$k_B = 1/k_A. \qquad (3)$$

Учитывая

$$k_B = (V_C/V_D)K_B = B_1/B_2,$$
$$k_A = (V_C/V_D)K_A = A_1/A_2,$$

из (3) получим (1). Следовательно, максимальная степень разделения на любой ступени хроматографического каскада достигается при $k_0 = 1$ и объемном соотношении фаз, которое соответствует симметричному разделению [10]. Для симметричного разделения справедливы уравнения

$$p_B - p_A = B_1/B_0 - A_1/A_0 = A_2/A_0 - B_2/B_0 = (\alpha^{1/2} - 1)/(\alpha^{1/2} + 1), \qquad (4)$$

где

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(1 + \alpha^{1/2}),$$
$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(1 + \alpha^{1/2}),$$

т.е. доля компонента B в фазе C, выходящей со ступени, равна доле компонента A в фазе D, покидающей ту же ступень.

В общей теории разделения [1] элементарный процесс характеризуют параметром α и эффективным коэффициентом разделения $\beta (1 \le \beta \le \alpha)$ [11]:

$$\beta = \frac{(B_1/B_0)}{(A_1/A_0)} = \frac{(\alpha B_2/B_0)}{(A_2/A_0)} = \frac{\alpha(1 + k_A)}{(1 + k_B)} = \frac{\alpha(1 + \lambda K_A)}{(1 + \lambda K_B)},$$

где

$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right) \Big/ \left(\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right) = \frac{(B_1/A_1)}{(B_2/A_2)}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$
$$B_2/B_0 = 1 - B_1/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$
$$A_2/A_0 = 1 - A_1/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Следовательно, степень разделения $p_B - p_A$ можно характеризовать функцией

$$p_B - p_A = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1) - (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1) = (\alpha - \beta)(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Дифференцируя полученное уравнение по β и принимая $d(p_B - p_A)/d\beta = 0$, найдем, что функция $p_B - p_A$ максимальна, когда

$$\beta = \alpha^{1/2}. \qquad (5)$$

Равенство (5) является основным свойством рационального (идеального) каскада, рассматриваемого в общей теории разделения [1, 7], а также необходимым и достаточным условием для его определения [1, 11].

Подводя итоги проведенному обобщению оптимальных условий разделения, можно интерпретировать соотношения (1)–(5) как условия, тождественно определяющие рациональный (идеальный) каскад и соответствующие максимальной степени разделения $p_B - p_A$.

Перейдем теперь к термодинамической интерпретации оптимальных условий разделения. По данным [1, 12–14], термодинамический эффект разделения заключается в уменьшении энтропии смешения системы, поэтому изменение энтропии рассматривают [1, 12, 14] в качестве меры термодинамической эффективности процесса, осуществляемого в каскаде.

После осуществления элементарного акта разделения разность энтропий смешения исходной смеси и выделенных фракций следует из уравнения [7]:

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = R\left\{ B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} + \left(1 - \frac{B_1}{B_0}\right)\ln\frac{1 - B_1/B_0}{1 - \theta}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} + \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right)\ln\frac{1 - A_1/A_0}{1 - \theta}\right]\right\}.$$

Здесь R – газовая постоянная и θ – степень деления фракций. При $\alpha - 1 \ll 1$ и $\beta - 1 \cong (\alpha - 1)/2$ имеем

$$1 - \theta \cong \theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} \cong \frac{1}{2}\left(\frac{A_1}{A_0} + \frac{B_1}{B_0}\right) = 0.5.$$

Для ступени питания каскада, работающей в условиях симметричного разделения эквимолярной бинарной смеси, когда точно выполняются равенства $\theta = 1 - \theta = 0.5$, $A_0 = B_0$, $A_{0,1} = A_{0,2} = B_{0,1} = B_{0,2}$, $A_1 = B_2$, $B_1 = A_2$ и $\Delta n_A = A_2 - A_{0,2} = A_{0,1} - A_1 = \Delta n_B = B_1 - B_{0,1} = B_{0,2} - B_2$, в соответствии с данными [7], получим уравнение

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = (A_0 + B_0)R \times$$
$$\times\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right],$$

которое справедливо для любых значений α ($1 \le \alpha \le \infty$). При $\alpha \longrightarrow \infty$ и $A_0 = B_0 = 1$ имеем $\Delta S_{\text{см},\alpha} \longrightarrow 2R\ln 2$ [7]. При $\alpha - 1 \ll 1$, $\theta = 1 - \theta = 0.5$ и

$$\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} \cong \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} - 1, \quad \ln\frac{\alpha^{1/2}+1}{2} \cong \frac{\alpha^{1/2}+1}{2} - 1$$

для ступени питания рационального (идеального) каскада найдем

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = R\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}$$

или [7]

$$\frac{T\Delta S_{\text{см},\alpha}}{A_0 + B_0} = \frac{\Delta U}{\sum L} = \frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2},$$

где T – абсолютная температура, а ΔU и $\sum L$ – разделительная мощность и суммарный межступенчатый поток каскада непрерывного действия [1, 4, 7, 11].

Для ступени питания каскада тонкого разделения, работающего в условиях разделения эквимолярной бинарной смеси ($A_0 = B_0$), когда точно выполняются равенства

$$\theta = \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta + 1}{2\beta}, \quad 1 - \theta = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\frac{\alpha + \beta}{2\beta},$$

получим (для $1 \le \beta \le \alpha$)

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = R\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\left(\frac{\beta - 1}{\beta + 1} + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) =$$
$$= R\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha$$

или [14]

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = \frac{R}{4}\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] + \right.$$
$$\left. + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right]\right\} =$$
$$= \frac{R}{4}\left[B_0\left(\ln\beta - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha\right) + A_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha - \ln\beta\right)\right] =$$
$$= R\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha = R\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\ln\beta.$$

Следовательно,

$$\frac{T\Delta S_{\text{см},\alpha}}{A_0 + B_0} = \frac{\Delta U}{\sum L} = \frac{RT}{4}\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\ln\beta =$$
$$= \frac{RT}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha = \frac{RT}{8}(p_B - p_A)\ln\alpha.$$

Таким образом, величина $T\Delta S_{\text{см},\alpha}/(A_0 + B_0)$ пропорциональна $p_B - p_A$ и максимальному значению $p_B - p_A$ соответствует наибольшее понижение удельной энтропии на каждой стадии разделения в схемах имитации процесса разделения смеси в каскаде [7].

В заключение отметим, что для наиболее эффективного использования реальных распределительных систем фракционирования требуется не только, чтобы они обеспечивали наибольшее понижение энтропии на каждой стадии разделения, но и, чтобы тонкое разделение было осуществлено в минимальное время. Зависимость времени разделения от хроматографических параметров с целью определения наиболее благоприятных условий достижения высоких скоростей разделения в капиллярных и поликапиллярных колонках была рассмотрена нами в [5, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231–347.
2. *Spedding F., Powell J., Svec H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
3. *Martin A.J.P.* Gas Chromatography / Ed. by V.S. Coates, H.J. Noebels, J.S. Fagerson. N.Y.: Acad. Press, 1958. P. 237.
4. *Чижков В.П.* // Теор. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. № 4. С. 518.

5. *Стерхов Н.В., Чижков В.П.* // Зав. лаб. 1991. Т. 57. № 1. С. 1.

6. *Чижков В.П., Варивончик Н.Э.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1042.

7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.

8. *Чижков В.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.

9. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.

10. *Трайбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 224, 318–320, 339, 365, 419 и 428.

11. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 430–440.

12. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. С. 133–134.

13. *Давтян О.К.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 2. С. 283.

14. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 535–537

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 543.422.25

О ПРИРОДЕ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПО СПЕКТРАМ ЯКР УПОРЯДОЧЕННЫХ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА АТОМНЫХ ЯДРАХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ В РЯДУ ИХ ОКСИДОВ

© 2001 г. Г. К. Семин, А. Г. Семин

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 03.02.2000 г.

Установлено, что определенные методом ЯКР в кристаллах окислов непереходных элементов V группы локальные магнитные поля могут быть описаны в рамках представления о магнитоэлектрическом эффекте.

В работах [1–5] посредством ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) были обнаружены локальные магнитные поля в месте расположения атомных ядер непереходных элементов V группы в диамагнитных кристаллах их оксилов. Были определены как величины напряженностей этих магнитных полей (H_{loc}), так и углы θ между направлением вектора H_{loc} и осью квантования ядерного спина, совпадающей с направлением максимальной компоненты тензора градиента напряженности электрического поля (НЭП) в месте расположения атомного ядра. Во всех случаях полярный угол θ оказался близок по величине к четверти тетраэдрического угла. Отмечена очень слабая температурная зависимость H_{loc} [5].

Найденные значения напряженности локального магнитного поля при 77 K для α-Bi_2O_3 (бисмит), Sb_2O_3 (сенармонтит) и As_2O_3 (арсенолит) равны 162.5 [2,3], 17.216 [2, 4] и 4.865 Гс [5]. Для бисмита найдено [2, 3] два значения H_{loc}, так как в кристаллической структуре атомы висмута занимают два кристаллографически неэквивалентных положения (*A* и *B*) $H_{loc}(B) = 136$ Гс ($\theta \approx 0$) [6]. Положение Bi(*A*) близко по симметрии и координационному окружению к тому, что наблюдается для атомов Sb и As в изоструктурных [6] сенармонтите и арсенолите, соответственно. Поэтому для дальнейшего рассмотрения использовалось лишь значение $H_{loc}(A)$.

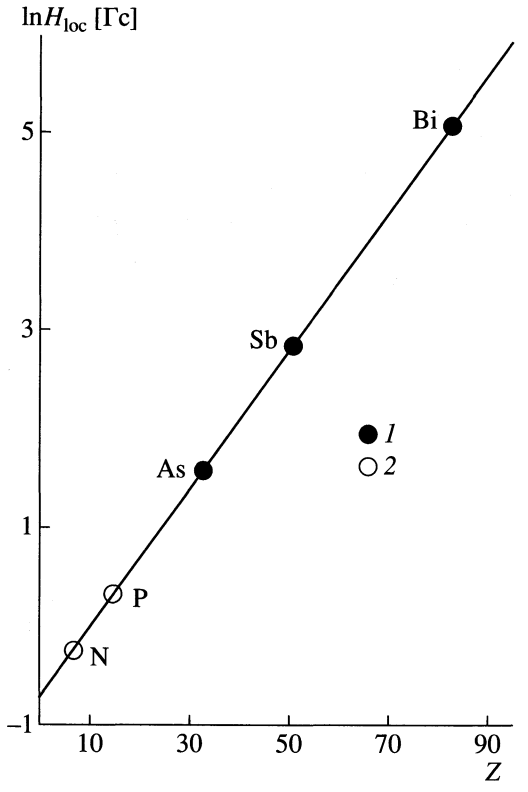
Для выяснения механизма возникновения столь слабых локальных магнитных полей на непереходных элементах V группы можно попытаться рассмотреть наблюдаемые значения H_{loc} как ряд: $H_{loc}(Bi; A) \gg H_{loc}(Sb) > H_{loc}(As)$.

Возможны три варианта объяснения появления наблюдаемых упорядоченных локальных магнитных полей: 1) существование ядерных спин-спиновых взаимодействий; 2) H_{loc} – наведенное магнитное поле от соседних, возможно парамагнитных ионов кислорода; 3) источником H_{loc} являются особенности спинового состояния неподеленной пары электронов (НПЭ), принадлежащих непереходному элементу V группы.

В первом случае объяснение не может быть принято во внимание, поскольку массовый изотоп кислорода O^{16} не имеет ядерного спина ($I = 0$); спин-спиновые взаимодействия между элементами V группы через посредство кислородных мостиков очень слабы и не могут объяснить наблюдаемые в спектрах ЯКР расщепления; кроме того, наблюдаемые расщепления неэквидистантны, т.е. эксперимент противоречит ожидаемой картине [3, 7].

Во втором случае, если предположить, что атомы (ионы) кислорода парамагнитны: то простое сопоставление расстояний M^VO и углов OM^VO показывает, что наведенные магнитные поля не могут изменяться более, чем на 20–40% при переходе от одного элемента V группы к другому. При этом возрастание H_{loc} должно происходить от висмута к мышьяку, что полностью противоречит эксперименту [5].

В третьем случае для объяснения наблюдаемого явления необходимо привлечь представление о магнитоэлектрическом эффекте [8, 14] на атомном уровне. В самом деле НПЭ валентной оболочки непереходных элементов V группы в ряду их окислов находится как в сильном градиентном электрическом поле (E_{loc}), создаваемом зарядом атомного ядра (*Ze*), так и в слабом магнитном поле Земли. Механизм появления H_{loc} в этом случае может быть объяснен в представлении существования анизотропных триплетных состояний НПЭ, при которых ориентации параллельных пар электронных спинов "вверх" и "вниз" неэквивалентны по времени жизни. Тогда при характеристических временах наблюдения ЯКР (10^{-6}–10^{-8} с), много больших времен обмена спи-



Зависимость H_{loc} от Z согласно (9); *1* – эксперимент, *2* – экстраполяция.

новыми ориентациями, должны наблюдаться усредненные разностные наведенные магнитные поля (H_{loc}) на атомных ядрах как результат своеобразного ферримагнетизма НПЭ. Действительно спектр ЭПР порошкообразного бисмита с характерными для неразбавленного парамагнетика особенностями расположен вблизи половинных полей, что отвечает триплетному состоянию НПЭ [5].

Таким образом, если в динамике межконфигурационных переходов [9–11] участвует НПЭ, то на нее должны оказывать поляризационное воздействие как магнитное поле Земли (постоянный фактор), так и локальное электрическое поле (E_{loc}), зависящее от зарядового числа атомного ядра (Z) (переменный фактор), т.е. деформация распределения электронной плотности при изменениях $E_{loc}(Z)$ будет приводить к деформации распределения спиновой плотности электронов НПЭ. Из вышесказанного также следует, что источник наблюдаемых наведенных магнитных полей H_{loc}, связанных с НПЭ, смещен относительно места расположения атомных ядер непереходных элементов V группы [12]. Возникающие спиновые осцилляции приводят к упорядочению локальных магнитных полей (H_{loc}).

Рассмотрим более детально зависимость $H_{loc}(Z)$. Легко видеть, что если относительные изменения напряженности локальных магнитных полей (H_{loc}) пропорциональны изменениям напряженностей локальных электрических полей, то

$$H_{loc}^{-1}dH_{loc} = kdE_{loc}, \quad (1)$$

здесь k – константа для всего ряда сравнения. Решение дифференциального уравнения (1) может быть представлено в виде

$$H_{loc} = H_0\exp(kE_{loc}). \quad (2)$$

К сожалению, точные значения E_{loc} в (2) неизвестны. Однако очевидно, что E_{loc} состоит из двух частей. Первая часть – наведенное на НПЭ электрическое поле от заряженного атомного ядра (Ze). Напряженность электрического поля этого вклада в E_{loc} может быть записана как $E_{яд} = Ze/\langle r^2\rangle$ [13], где $\langle r^2\rangle$ есть средний квадрат расстояния между атомным ядром и местом расположения НПЭ, являющегося неявной функцией Z. Другая часть вклада в E_{loc} определяется наведенными электрическими полями от координационного окружения резонансного (в смысле ЯКР) атома, однако, расстояния от соседних атомов или ионов и их эффективные заряды также являются неявными функциями Z, и если симметрия координационного окружения одинакова или весьма близка [6], то

$$E_{loc} = E_{loc}(Z) \quad (3)$$

для всего ряда сравнения.

При учете (3) уравнение (1) может быть трансформировано следующим образом:

$$H_{loc}^{-1}dH_{loc} = (kdE_{loc}/dZ)dZ. \quad (4)$$

Разложим $E_{loc}(Z)$ в степенной ряд по Z

$$E_{loc}(Z) = E_0 + \frac{dE_{loc}(0)}{dZ}Z + \frac{1}{2}\frac{d^2E_{loc}(0)}{dZ}Z^2\ldots. \quad (5)$$

Ограничиваясь в (5) линейным членом, можно легко показать, что

$$dE_{loc}(Z)/dZ = dE_{loc}(0)/dZ. \quad (6)$$

Тогда уравнение (4) примет вид

$$H_{loc}^{-1}dH_{loc} = \alpha dZ, \quad (7)$$

где $\alpha = kdE_{loc}(0)/dZ = \text{const}$.

Решение дифференциального уравнения (7)

$$H_{loc} = H_0\exp(\alpha Z) \quad (8)$$

может быть проверено подстановкой экспериментальных значений H_{loc} и Z:

$$H_{loc}, \text{Гс} = 0.48\exp(4Z/57) \pm 0.015, \quad (9)$$

т.е. связь между H_{loc} и Z позволяет описать явление с высокой точностью, что свидетельствует о разумности предположения (5) и правильности вывода (8). Попытка учета квадратичного члена разложения (5) приводит к появлению в показа-

теле экспоненты (8) и (9) пренебрежимо малой поправки, составляющей $10^{-5}Z$. Графическое изображение решения (9) представлено в полулогарифмическом масштабе на рисунке.

Уравнение (9) весьма примечательно в ряде отношений.

1. Аналитическая зависимость $H_{loc}(Z)$ указывает, что действительно $E_{loc}(Z)$ участвует в формировании потенциальной поверхности процесса динамики межконфигурационных переходов НПЭ.

2. Очевидным является то обстоятельство, что при наложении внешних магнитных полей одного порядка величины с локальными (H_{loc}) суммарная напряженность магнитного поля будет претерпевать существенные изменения.

3. Значение $H_0 = 0.48$ Гс хорошо совпадает со средним значением напряженности магнитного поля Земли (0.48 ± 0.12 Гс), т.е. действительно начальным и постоянно действующим поляризующим магнитным полем является поле земного магнетизма.

4. Экстраполяционная оценка H_{loc} на ядрах атомов азота по (9) дает величину $H_{loc}(N) \approx 0.78$ Гс. Полученное значение одного порядка с полем земного магнетизма, т.е. при возникновении возмущений магнитосферы Земли суммарный вектор напряженности магнитного поля на атомных ядрах азота будет ощутимо изменяться по направлению и модулю.

5. Существование слабых упорядоченных локальных магнитных полей, возникающих благодаря описанному выше магнито-электрическому эффекту [14], дает основание считать, что именно он составляет основу синхронизации магниточувствительных (в том числе биохимических) процессов с участием атомов азота вариациями магнитного поля Земли и ее нарушений при возникновении слабых магнитных возмущений природного или техногенного происхождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семин Г.К., Богуславский А.А.* // Матер. II Всесоюз. симп. по ЯКР. Москва–Коломна, 1978. С. 2.
2. *Богуславский А.А., Семин Г.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 33.
3. *Семин Г.К., Парыгин А.В., Богуславский А.А.* // Изв. АН СССР. 1985. Сер. физ. Т. 49. С. 1412.
4. *Semin G.K., Boguslavsky A.A.* // Chem. Phys. Lett. V. 251. 1996. P. 250.
5. *Semin G.K.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 403. P. 253.
6. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
7. *Parygin A.V., Semin G.K., Chikvaidze G.V., Eidus Ya.A.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 314.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 250.
9. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Burbelo V.M. et al.* // J. Molec. Struct. 1995. V. 345. P. 65.
10. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L.* // J. Organometallic Chem. 1996. V. 508. P. 129.
11. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Raevsky A.M., Bryukhova E.V.* // Z. Naturforsch. Teil A. 1994. B. 49. S. 630.
12. *Semin G.K., Parygin A.V., Boguslavsky A.A.* Abstr. VIII NQR Intern. Symp. Darmstadt.West Germany. July 22–26. 1985. P. 75.
13. *Lucken E.A.C.* Nuclear Quadrupole Coupling constants. L.; N.Y.: Acad. Press, 1969. P. 92.
14. *Семин Г.К.* // Тез. X Междунар. конф. "Магнитный резонанс в химии и биологии". Суздаль, 1998. С. 36.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 538–544

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 1,4-НАФТАЛИНДИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ФОТОЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2001 г. Г. Н. Герасимов, Т. В. Кирьянова, В. К. Бельский, А. И. Сташ, С. А. Лебедев, Н. В. Козлова, Л. И. Трахтенберг

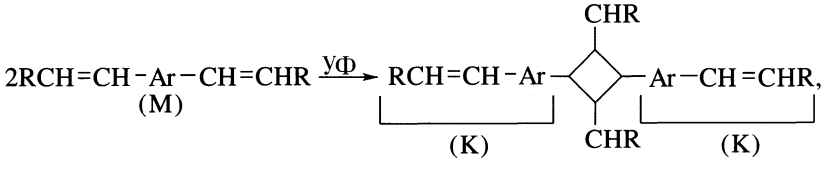
Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 05.04.2000 г.

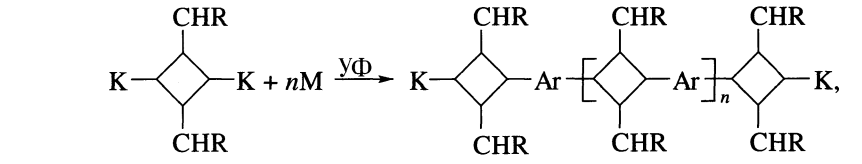
С целью выяснения влияния структуры молекул на процессы фотоциклоприсоединения синтезирован и исследован диметиловый эфир 1,4-нафталиндиакриловой кислоты (ДМЭНДК). Определены структура молекул и их расположение в кристалле ДМЭНДК. Показано, что молекула ДМЭНДК имеет асимметричную неплоскую структуру: плоскости заместителей повернуты на различные углы относительно плоскости нафталинового ядра. Рассмотрены факторы, определяющие такую структуру молекулы. Установлено, что расположение молекул в идеальной кристаллической решетке ДМЭНДК крайне неблагоприятно для реакций фотоциклоприсоединения: реакции действительно не имеют места в монокристалле ДМЭНДК, но протекают в поликристаллических образцах с образованием соответствующих полимерных молекул. Определен механизм формирования полимерных молекул, состоящий из двух стадий: 1) фотоциклодимеризация ДМЭНДК и 2) рост полимерных цепей за счет фотосоединения образующихся димеров. Предположено, что эти реакции осуществляются в областях дислокаций на границах зерен поликристаллической системы.

Важная особенность твердофазных реакций заключается в том, что молекулы в решетке твердого тела имеют ограниченную подвижность и "подстройка" окружения к реакционному комплексу (химической подсистеме) затруднена, тогда как в жидкой фазе вокруг этого комплекса образуется равновесная сольватная оболочка. Поэтому в твердой фазе реагирующая система большей частью находится в деформированном метастабильном состоянии, что сильно влияет на кинетику реакции (см., например, [1–3]). Как показано в классических работах Шмидта с сотр. [4, 5] по исследованию твердофазных реакций (2 + 2)-фотоциклоприсоединения, в плотноупакованном органическом кристалле структура решетки определяет реакционную способность кристалла и направление реакции. В частности, эти реакции в кристаллической решетке протекают, если расстояние между реагирующими группами –CH=CH– не превышает 4 Å, т.е. суммы ван-дер-ваальсовских радиусов CH (2 Å [4]), а взаимная ориентация в кристалле обеспечивает эффективное взаимодействие между их π-электронами [1]. Структура и расположение в решетке конечных продуктов (в данном случае, производных циклобутана) однозначно определяются решеткой кристалла так, чтобы деформации решетки, вызванные реакцией, были минимальными. Такие реакции были названы топохимическими.

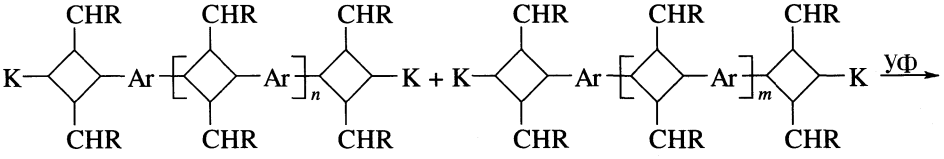
Реакции фотоциклоприсоединения в кристаллических диолефиновых соединениях приводят к ступенчатой фотоциклополимеризации, которая была обнаружена в [6–8]. Авторы указанных работ установили, что в кристаллах центросимметричных 1,4-диолефиновых производных бензола и пиразина эта реакция является топохимической. Процесс формирования цепей состоит из следующих элементарных актов [9]: 1) фотоциклодимеризация с образованием димеров, содержащих активные концевые группы K (зарождение цепей), 2) рост цепей за счет фотоприсоединения мономера к этим группам и 3) рекомбинация цепей в результате фотосоединения групп K. Активными центрами являются синглетные возбужденные молекулы мономера или группы K. Схему фотоциклополимеризации можно представить в следующем виде:

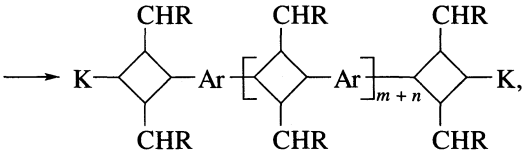


(1)



(2)





(3)

Ar – бензольное или пиразиновое ядро [5], R – заместитель.

В этих кристаллах центросимметричные диолефиновые молекулы образуют жестко организованные пачки, в которых происходят указанные элементарные акты. Так формируются упорядоченные соответствующим образом полимерные цепи. Было установлено, что путем топохимической фотоциклополимеризации можно превратить монокристалл мономера в монокристалл полимера через промежуточную стадию твердого напряженного раствора полимерных цепей в мономере [10, 11].

Однако во многих случаях топохимические принципы нарушаются: реакция наблюдается в кристаллах, где, согласно этим принципам, она невозможна, а продукты реакции образуют новую фазу, существенно отличающуюся от исходной фазы реагента [1]. Вероятнее всего, это связано с тем, что реакция протекает в дефектных областях кристалла, структура которых может значительно отличаться от структуры кристаллической решетки. Как показано в [12, 13] на примере фотоциклодимеризации в антраценовых кристаллах, такими областями являются дислокации, возникающие при сдвигах в определенных плоскостях скольжения кристалла: в отличие от нормальной недеформированной решетки эти дислокации содержат реакционноспособные димерные агрегаты антраценовых молекул.

Очевидно, что твердофазная реакция зависит не только от химической природы молекул, но и в не меньшей степени от геометрии молекул и элементов симметрии, определяющих структуру кристалла. С целью выяснения влияния структуры и симметрии диолефиновых молекул на механизм твердофазной фотоциклополимеризации в данной работе синтезирован и исследован кристаллический диметиловый эфир 1,4-нафталиндиакриловой кислоты (ДМЭНДК) (рис. 1).

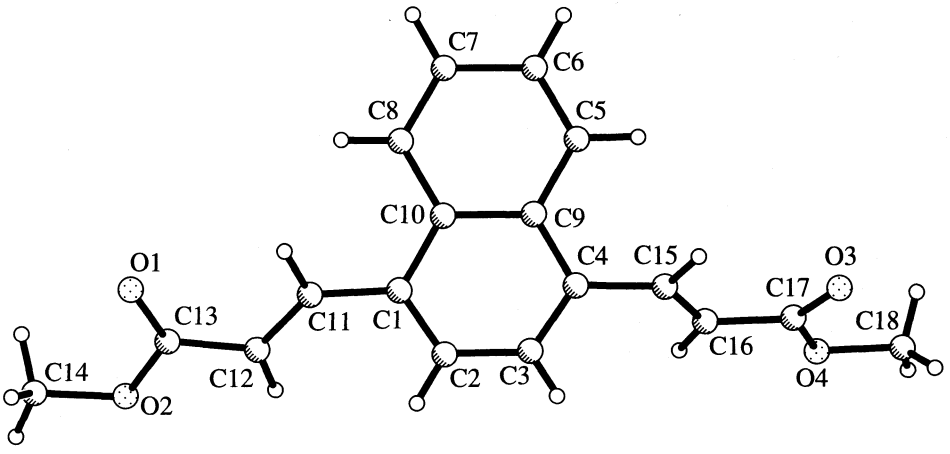


Рис. 1. Конфигурация молекул ДМЭНДК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

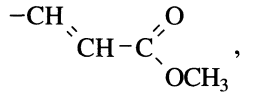
ДМЭНДК синтезировали по следующей методике. В атмосфере аргона во вращающийся автоклав загружали 2.86 г (10 ммоль) 1,4-дибромнафталина, 2.5 мл (29 ммоль) метилакрилата, 2.05 г (25 ммоль) ацетата натрия, 0.034 г (0.15 ммоль) ацетата палладия, 0.16 г (0.60 ммоль) трифенилфосфина и 10 мл диметилформамида, затем перемешивали в течение 6 ч при 125°С. Продукт реакции экстрагировали хлороформом. Хлороформную вытяжку фильтровали, промывали водой и сушили $CaCl_2$. После отгонки хлороформа остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Получали 1.66 г (58%) продукта в виде желтых кристаллов с температурой плавления 128–129°С. Данные элементного анализа: С 72.90%, Н 5.66%. Вычислено для $C_{18}H_{16}O_4$: С 72.86%, Н 5.49%.

Синтезированное соединение полностью охарактеризовали с помощью рентгеноструктурного анализа. Кристалл 0.08 × 0.08 × 0.15 мм исследовали на автоматическом дифрактометре Syntex P1 с использованием Cu-излучения (β-фильтр) методом θ/2θ-сканирования до $2\theta_{max} = 115°$. Массив экспериментальных отражений составил 1846 рефлексов, из которых 1758 независимых ($R_{int} = 0.018$) с $I \geq 2\sigma(I)$ использовали в расчетах. Структуру кристалла определяли прямым методом и уточняли поблочно полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $R = 0.041$. Координаты атомов водорода находили из разностного синтеза Фурье, их позиционные и изотропные тепловые параметры включали в уточнение. Все расчеты проводили по комплексу программ SHELX-97 (G.M. Sheldrick, SHELX-97. User's manual. Univ. Goettingen. Germany. 1997).

Колебательный спектр монокристалла ДМЭНДК определяли с помощью лазерной КР-спектроскопии на спектрометре "Joben-Ivonve" с аргоновым лазером при возбуждении светом с длиной волны 514.5 нм. Поликристаллические образцы ДМЭНДК исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре Perkin-Elmer 580. Для определения фотохимических реакций использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500 с фильтром УФС-8, выделяющим излучение с длиной волны 360 ± 20 нм. Облучение проводили при комнатной температуре в отсутствие кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура молекулы. Общий вид молекулы и нумерация атомов приведены на рис. 1. Молекула имеет только псевдосимметрию C_2. Плоскости группировок X:



являющихся заместителями нафталинового ядра, повернуты относительно плоскости этого ядра (рис. 1) на углы 17° (заместитель при атоме С1) и 39.5° (заместитель при атоме С4). Такое искажение плоской системы π-электронных связей, обеспечивающей их максимальное сопряжение, обусловлено внутримолекулярными взаимодействиями в ДМЭНДК, поскольку межмолекулярные взаимодействия в кристалле, как показано в [14], напротив благоприятствуют плоским конфигурациям молекул, образующим более плотноупакованные решетки. В плоской конфигурации ДМЭНДК имеет место сильное отталкивание атомов водорода нафталинового ядра от атомов водорода олефиновых групп: расстояния между атомами водорода С5Н – НС15, С8Н – НС11 равны 1.73 Å, а расстояния С3Н – НС16 и С2Н – НС12 равны 1.77 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов Н, составляющей 2.2 Å.

Следует отметить, что вторая пара напряженных контактов есть и в молекулах 1,4-фенилендиакриловой кислоты, которые, несмотря на это, в кристаллическом состоянии сохраняют плоскую систему полностью сопряженных связей [8]. По сравнению с 1,4-фенилендиакриловой кислотой стерические напряжения в плоской конфигурации ДМЭНДК возрастают более, чем в 2 раза, а в то же время сопряжение π-электронов заместителей с нафталиновым ядром меньше, чем с бензольным. Поэтому ДМЭНДК в отличие от аналогичных 1,4-фенилендиакриловых молекул находится в неплоской конфигурации. Можно предполагать, что поворот одного заместителя относительно плоскости нафталинового ядра увеличивает энергию взаимодействия π-электронов в остальной части молекулы, и потому минимум энергии имеет несимметричная структура, в которой заместители у атомов С1 и С4 повернуты относительно плоскости нафталинового ядра на различные углы.

Расположение молекул ДМЭНДК в кристалле и фотохимические реакции. Кристаллы ДМЭНДК моноклинные, параметры решетки: $a = 11.934(2)$, $b = 5.6447(8)$, $c = 22.253(3)$ Å; $\beta = 0.76°$; $V = 1498.9(8)$ Å^3, $Z = 4$; $d_{выч} = 1.313$ г/см^3, пространственная группа $P2_1/c$. Упаковка молекул ДМЭНДК в кристалле представлена в проекции на плоскость (011) (рис. 2). Результаты структурного исследования показали, что кратчайшие расстояния между углеродными атомами контактирующих олефиновых групп в данном кристалле (рис. 2) составляют 5.6 Å, т.е. существенно превышают размеры ван-дер-ваальсовских контактов, поэтому структура кристалла крайне неблагоприятна для реакции (2 + 2)-фотоциклоприсоединения. Было установлено, что УФ-облучение монокристалла ДМЭНДК в течение нескольких часов не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на колебательный спектр монокристалла (таблица), т.е. в монокристалле практически не имеют места ни реакции (2 + 2)-фотоциклоприсоединения, ни какие-либо другие фотохимические реакции.

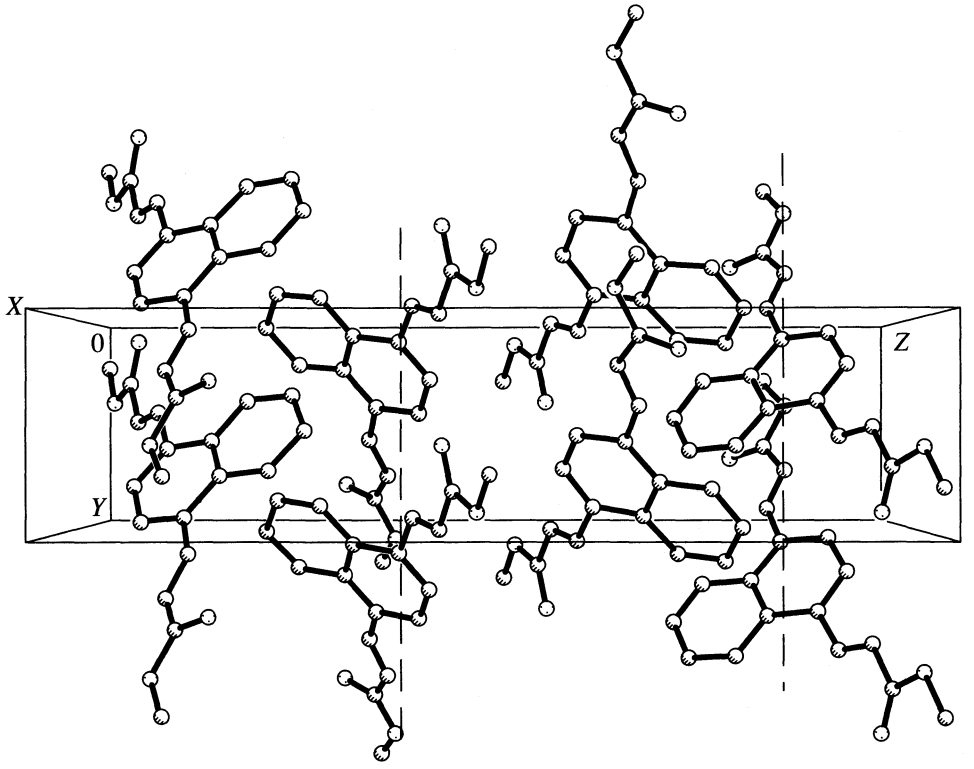


Рис. 2. Упаковка молекул в проекции на плоскость (011). Молекулы, расположенные вдоль штриховых линий, сдвинуты относительно соседних молекул по оси *x* на $-a/2$.

Вместе с тем, реакции (2 + 2)-фотоциклоприсоединения с образованием соответствующих олигомерных молекул протекают в поликристаллических образцах, полученных диспергированием ДМЭНДК в CsI или в вазелиновом масле, а также кристаллизацией расплава. Свидетельством этому являются спектральные данные: при облучении поликристаллических образцов в их

Колебательные спектры моно- (I) и поликристаллов (II) ДМЭНДК, а также олигомера (III), образующегося при фотооблучении ДМЭНДК-кристаллов

КР (I)	ИК (II)	ИК (III)	Отнесение
1716	1715	1740	C=O(валентное)
1630	1635	*	C=C(валентное)
1575	1585	1605	различные валентные колебания нафталинового ядра
1517	1518	1522	
	1440	1440	деформационные колебания CH-связей в CH_3-группах
1368	1365	1365	
	1320	*	плоскостные деформационные колебания CH в CH=CH-группах
1295			
	1280		
1214	1250	1270	валентные колебания C–O–C в сложноэфирных группах
1190			
	1190		
	1170	1205	
		1170	
985	975	*	внеплоскостные деформационные колебания олефиновых групп CH

* Наблюдается только очень слабая полоса концевых групп K олигомерных цепей.

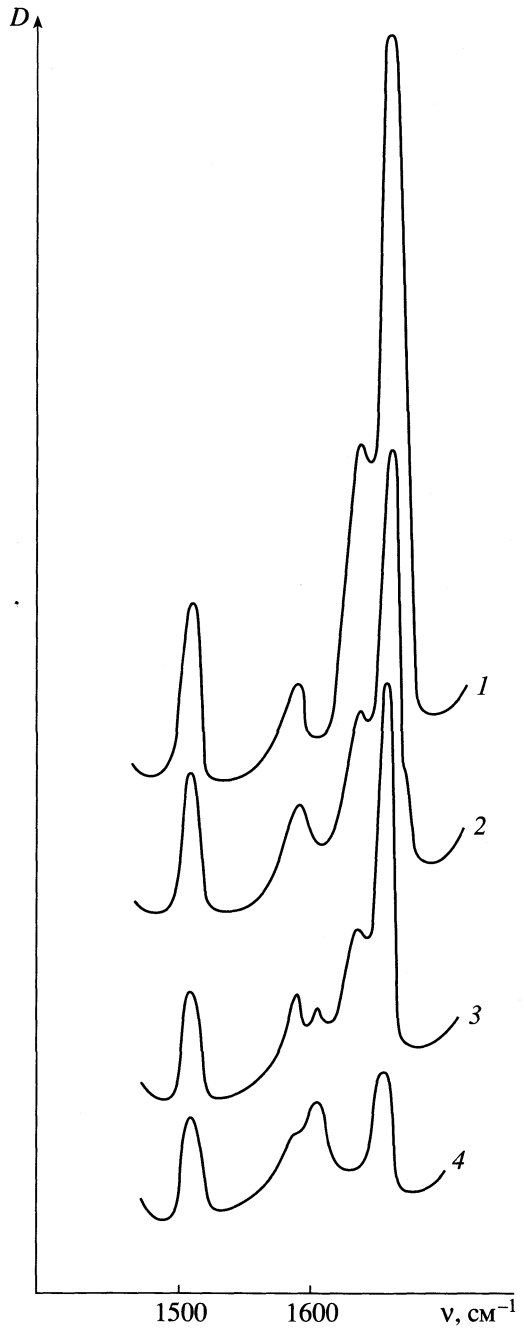


Рис. 3. Изменение ИК-спектра поликристаллической пленки ДМЭНДК в ходе фотореакции; исходная пленка, выращенная из расплава (*1*) и облученные пленки (*2–4*); конверсия C=C-связей составляла ~40 (*2*), ~50 (*3*) и ~90% (*4*).

ИК-спектрах резко уменьшается интенсивность полос поглощения, относящихся к олефиновым группам; частота валентных колебаний C=O повышается вследствие исчезновения сопряжения π-электронов карбонильной группы с π-электронами связей C=C, а полосы поглощения нафталинового ядра вследствие потери взаимодействия π-электронов ядра с π-электронами групп C=C–C=O смещаются также в более высокочастотную область (см. таблицу). Наиболее реакционноспособными являются поликристаллические пленки, полученные кристаллизацией расплава ДМЭНДК.

Из полученных данных следует, что реакции (2 + 2)-фотоциклоприсоединения и формирование олигомерных молекул происходят на границах кристаллических зерен и в других протяженных дефектах поликристаллической системы, имеющих более благоприятную для реакции структуру, чем идеальная решетка кристалла. Судя по тому, что оптическая плотность полосы поглощения C=C-связей концевых групп олигомерных цепей в спектре конечной облученной системы составляет ~0.1 от исходной оптической плотности C=C-связей (рис. 3), длина образующихся цепей составляет ~10 звеньев.

Изменение ИК-спектра в области поглощения олефиновых групп и нафталиновых ядер в ходе облучения поликристаллической пленки ДМЭНДК (рис. 3) позволяют получить представление о механизме реакции. На первой стадии реакции при конверсиях C=C-связей ниже ~40% (конверсия C=C-связей оценивалась по уменьшению оптической плотности полосы 1635 $см^{-1}$) положение полосы поглощения нафталиновых ядер, сопряженных с группировками C=C–C=O (1580 $см^{-1}$) и ее форма в ИК-спектре полимеризующейся системы остаются практически неизменными. Только на более глубокой стадии реакции появляется и постепенно увеличивается поглощение при 1605 $см^{-1}$, характерное для нафталиновых ядер с алкильными заместителями и относящиеся в данном случае к нафталиновым ядрам, соединяющим циклобутановые группировки полимерной цепи (см. схему (1)–(3)). Соответственно полоса при 1580 $см^{-1}$ уменьшается и почти полностью исчезает.

Полученные спектральные данные показывают, что на первой стадии реакции происходит только фотоциклодимеризация ДМЭНДК (реакция (1)). Полосы ИК-поглощения нафталиновых ядер групп K димера с R = $C(=O)OCH_3$ практически совпадают с соответствующими полосами нафталиновых ядер ДМЭНДК. Образование олигомерных молекул и соответствующее изменение спектра нафталиновых ядер происходит уже в результате фотоциклосоединения димеров по группам K, аналогично реакции (3). Судя по полученным данным, реакция (2) – рост олигомерных молекул за счет фотоциклоприсоединения мономера к группам K – в данном случае не протекает, как и возможная, в принципе, хоть и маловероятная радикальная полимеризация. Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения нафталиновых ядер, расположенных между циклобутановыми алифатическими звеньями олигомера.

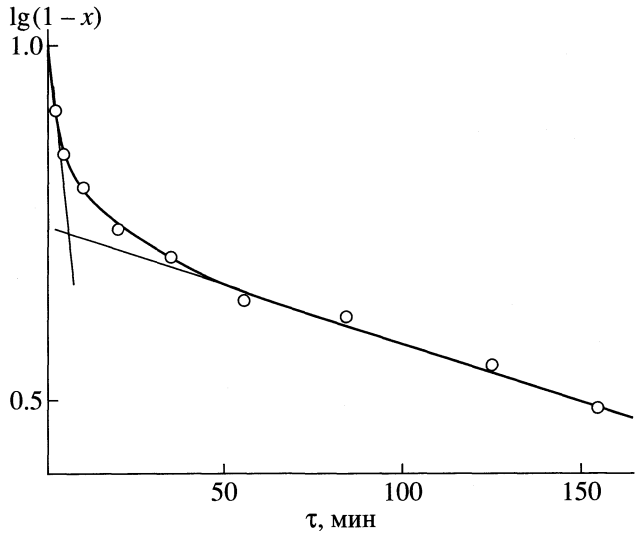


Рис. 4. Кинетическая кривая фотоциклополимеризации ДМЭНДК в полулогарифмических координатах реакции первого порядка; x – конверсия C=C-связей.

По аналогии с [12, 13] можно предполагать, что реакционноспособными дефектными областями кристалла в исследованных поликристаллических системах являются дислокации, возникающие в результате сдвига кристаллографических плоскостей на границах кристаллических зерен. К тому же в области дислокации, где несколько увеличен свободный объем, облегчается сближение реагирующих групп за счет тепловых колебаний. Как показано в [15], реакция в области первичных дефектов решетки приводит к деформациям, вызывающим формирование новых аналогичных дефектов, в результате чего реакция распространяется на весь объем кристалла.

Вследствие специфической структуры молекул ДМЭНДК в кристалле существуют олефиновые группировки X (см. выше) двух типов с различным расположением C=C-связей в пространстве. Центрами фотоциклодимеризации кристаллического ДМЭНДК являются пары, образованные однотипными группировками X мономерных молекул. Соединение группировок различного типа требует существенной переориентации молекул и потому значительно менее вероятно. Структура кристалла ДМЭНДК такова, что группировки X заместителей K в образующихся димерах и окружающие их аналогичные группировки молекул мономера относятся к различным типам и имеют различное расположение C=C-связей. Поэтому реакция роста цепей – фотоприсоединение мономерных молекул к димерам (реакция (2) – протекает намного медленнее, чем образование димеров. Это и приводит к отчетливому разделению процесса на две стадии, которые были определены выше. Переход от первой стадии ко второй сопровождается резким падением константы скорости реакции (рис. 4) при конверсиях C=C-связей, составляющих 50%, что, по-видимому, связано с изменением структуры реагирующей системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы свидетельствуют о необычной асимметрично деформированной структуре молекул ДМЭНДК и влиянии такой структуры на механизм твердофазных реакций (2 + 2)-фотоциклоприсоединения. Структура ДМЭНДК рассматривается как результат действия исключительно внутримолекулярных сил, однако, структура молекулы в кристалле зависит как от внутримолекулярных взаимодействий атомов, так и от межмолекулярных взаимодействий в решетке. Для выяснения причин, определяющих структуру ДМЭНДК в кристалле, необходим расчет изолированной молекулы с использованием квантово-химических методов в сочетании с методом атом-атомных потенциалов, позволяющим оценить ван-дер-ваальсовское взаимодействие не связанных химически атомов.

Природа активных центров реакции остается не выясненной. Ими могут быть как синглетные, так и триплетные π,π^*- и n,π^*-возбужденные молекулы. Определить природу участвующих в реакции возбужденных молекул можно, изучая реакцию в зависимости от длины волны излучения, а также в присутствии сенсибилизаторов и "тушителей" триплетных и синглетных возбужденных молекул. Необходимо учитывать, что переход молекулы в возбужденное состояние может изменить ее геометрию и, следовательно, взаимодействие молекулы с окружением. В этой связи особое значение приобретает теоретическое исследование возбужденных молекул ДМЭНДК с оптимизацией геометрии. И, может быть, изучение зависимости квантовых выходов элементарных актов фотоприсоединения в широком температурном интервале позволит охарактеризовать особенности реакционных комплексов в дефектных областях кристалла ДМЭНДК, где протекает реакция.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33415а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Addadi L., Cohen M., Lahav M., Leiserowitz L.* // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. P. 831.
2. *Gerasimov G.N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990. V. 187. P. 215.
3. *Трахтенберг Л.И., Телешов Э.Н., Герасимов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 369.
4. *Cohen M.D., Schmidt G.M.J.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 1996.

5. *Schmidt G.M.J.* // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.
6. *Hasegava M., Suzuki Y.* // J. Polymer Sci. Pt. B. 1967. V. B5. P. 813.
7. *Nakanishi H., Hasegava M., Sasada Y.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 173.
8. *Hasegava M.* // Chem. Rev. 1983. V. 83. P. 507.
9. *Tamaki T., Suzuki Y., Hasegava M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 1988.
10. *Hasegava M., Suzuki Y., Nakanishi H., Nakanishi F.* // Progr. Polymer. Sci. Japan. 1973. V. 5. P. 143.
11. *Enkelman V., Wegner G., Novak K., Wagener K.B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 240. P. 121.
12. *Desvergne J.P., Thomas J.M., Williams J.O.* // J. Chem. Soc. 1974. P. 363.
13. *Thomas J.M., Williams J.O., Desvergne J.P. et al.* // Ibid. 1975. P. 84.
14. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
15. *Coher M.D.* // Reactivity of Solids. L.: Chapman and Hall, 1972. P. 456.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 545–548

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934

ГИДРАТАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ АМИНОКИСЛОТ В РАЗНЫХ ИОННЫХ ФОРМАХ

© 2001 г. А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, Н. Н. Самойлова

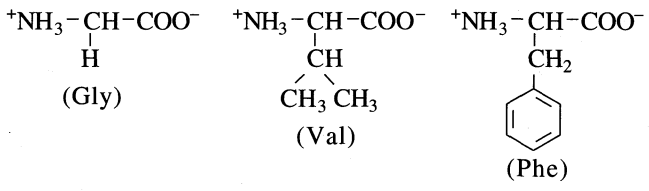
Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.12.99 г.

Методом ИК-спектроскопии определены содержание и состояние воды в образцах нейтральных аминокислот – глицина, валина и фенилаланина. Проведено сравнение гидратационных свойств катионов, анионов и биполярных ионов данных аминокислот. Построены ряда гидратации. Показана зависимость гидратации аминокислот от ионной формы: анионы нейтральных аминокислот за исключением глицина наиболее гидратированы, наименьшее содержание воды характерно для биполярных ионов. Сделан вывод, что высокая гидратация глицина в катионной форме связана с особой природой боковой цепи этой аминокислоты.

Аминокислоты играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. Они находят применение в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве. Несмотря на широкое использование аминокислот, некоторые их физико-химические свойства, в частности гидратация, недостаточно изучены. Необходимость таких исследований обусловлена влиянием содержания и состояния воды в кристаллических аминокислотах на качество лекарственных препаратов, изготавливаемых на их основе, а также на энергетическую ценность пищевых добавок. В связи с этим целью данной работы было исследование гидратационных свойств нейтральных аминокислот с разными боковыми группами в катионной, анионной и биполярной формах.

В качестве объектов исследования выбраны глицин (Gly), валин (Val) и фенилаланин (Phe):



Глицин в качестве боковой группы содержит только атом водорода, валин и фенилаланин – алифатическую и ароматическую группы соответственно.

Устойчивость аминокислот, сохранение их физических и химических свойств зависит от влагосодержания. Следует отметить, что аминокислоты гидратированы не только в водных растворах, но и в воздушно-сухом состоянии содержат остаточные молекулы воды, прочно связанные с функциональными группами.

Для изучения гидратации аминокислот использовали метод ИК-спектроскопии (прибор "Specord-IR 75"). Образцы глицина, валина и фенилаланина, переведенные в соответствующие ионные формы и высушенные при 298 K, прессовали в таблетки с бромидом калия [1]. На рис. 1–3 представлены ИК-спектры аминокислот в формах биполярного иона, катиона и аниона. Оценку

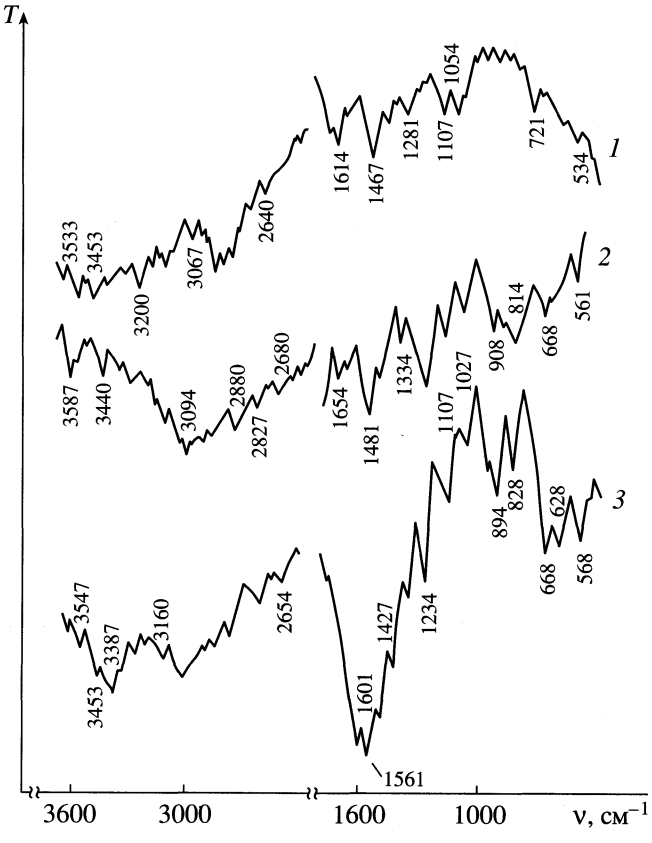


Рис. 1. ИК-спектры глицина в различных ионных формах: *1* – биполярный ион, *2* – катион, *3* – анион.

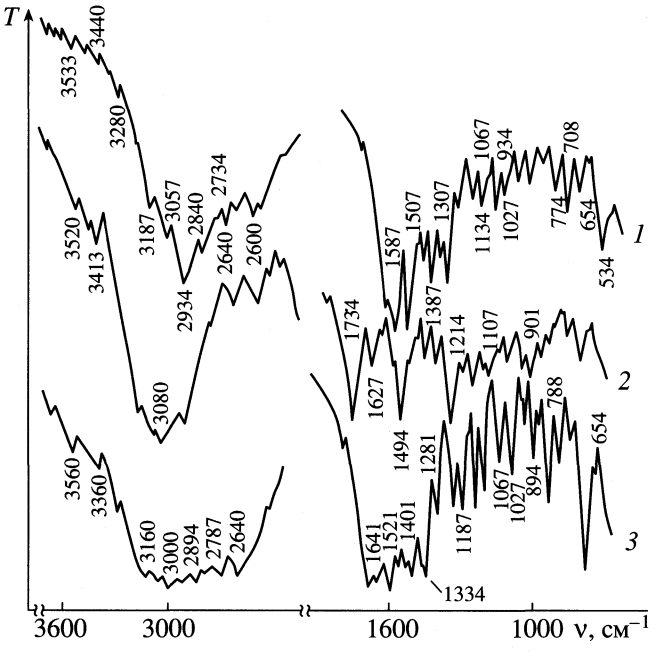


Рис. 2. ИК-спектры валина в различных ионных формах; *1–3* – см. рис. 1.

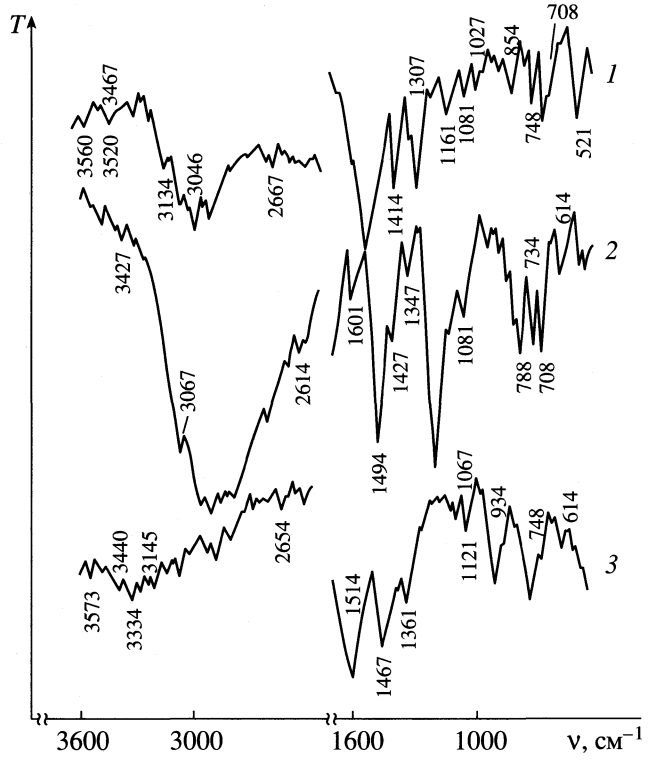
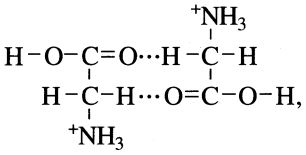


Рис. 3. ИК-спектры фенилаланина в различных ионных формах; *1–3* – см. рис. 1.

гидратации проводили на основании определения интенсивности полос пропускания в области 3500–2600 $см^{-1}$ относительно полосы в области 721–654 $см^{-1}$ (маятниковые колебания CH_2-групп) [2]. Интенсивность измеряли методом базисной линии [3].

Область основных валентных колебаний (3500–2600 $см^{-1}$) дает богатую информацию о типах водородной связи между растворителем и функциональными группами аминокислот. В этой области присутствуют колебания, характеризующие связи в ассоциатах вода–вода (3440–3400 $см^{-1}$), вода–аминогруппа (3380–3360 $см^{-1}$) [4]. В областях 3200–3120 и 3100–3046 $см^{-1}$ присутствуют минимумы, характеризующие колебания связей $H_2O\ldots COO^-$ и $H_2O\ldots {}^+NH_3$ соответственно. Сравнение гидратации одной аминокислоты (A) в различных ионных формах позволяет построить общий ряд гидратации для валина и фенилаланина: $A^- > A^+ > A^{\pm}$, в котором анионы более гидратированы, чем катионы, а катионы, в свою очередь, более гидратированы, чем биполярные ионы. Для глицина положение аниона и катиона в ряду гидратации изменяется, однако, биполярная форма и этой аминокислоты содержит минимальное количество воды вследствие непосредственного взаимодействия COO^- и NH_3^+-групп, образующих внутримолекулярные водородные связи, уменьшающие их гидратацию [5]. Глицин занимает особое место среди аминокислот по типу боковой R-группы, обладающей протонодонорными свойствами, что приводит к возникновению димеров катион–катион [6]. Бóльшая гидратация катиона глицина связана с образованием таких димеров



существование которых подтверждается наличием минимумов в области 2827–2800 $см^{-1}$ (валентные колебания CH-групп, участвующих в образовании водородных связей C–H…O). Аналогичные колебания неассоциированных C–H-групп проявляются при 2850–2840 $см^{-1}$. В спектрах катиона глицина имеются также полосы пропускания при 1350–1334 $см^{-1}$, которые соответствуют деформационным колебаниям C–H-группы, взаимодействующей с акцептором протона C–H…O.

Сравнение отношений интенсивностей полос, соответствующих колебаниям связанных молекул воды, и полосы 721–654 $см^{-1}$ для всех исследуемых ионных форм аминокислот позволило получить следующий ряд гидратации: Gly > Val > Phe. Как видно, наименьшее количество прочно связанной воды содержит фенилаланин, что обусловлено наличием бензольного кольца в боковой цепи, которое обладает гидрофобными свойствами.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что образцы аминокислот даже в воздушно-сухом состоянии содержат определенное количество

Таблица 1. Параметры водородных связей в системе аминокислота–вода (кДж/моль)

Ионная форма аминокислот	3440–3400 $см^{-1}$ $H_2O...H_2O$		3380–3360 $см^{-1}$ $NH_2...H_2O$		3100–3046 $см^{-1}$ $NH_3^+...H_2O$		3200–3120 $см^{-1}$ $H_2O...COO^-$	
	E_H	$-\Delta H$	E_H	$-\Delta H$	E_H	$-\Delta H$	E_H	$-\Delta H$
Gly^-	4.97	11.09	9.87	15.63	–	–	26.72	25.71
Val^-	5.94	12.12	11.87	17.14	–	–	26.72	25.71
Phe^-	5.94	12.12	13.8	18.48	–	–	27.83	26.24
Gly^+	5.94	12.12	–	–	31.62	27.97	–	–
Val^+	5.94	12.12	–	–	32.66	28.43	–	–
Phe^+	6.90	13.07	–	–	33.62	28.85	–	–
$Gly^\pm$	4.97	11.09	–	–	33.62	28.85	23.75	24.24
$Val^\pm$	5.94	12.12	–	–	34.36	29.16	24.71	24.73
$Phe^\pm$	6.90	13.07	–	–	35.18	29.51	28.65	26.63

Таблица 2. Электроотрицательности (X) атомных группировок нейтральных аминокислот (ν, $см^{-1}$)

Аминокислота	ν_{NH_2}	X	ν_{COO^-}	X	$\nu_{NH_3^+}$	X	ν_{COOH}	X	$\nu_{NH_3^+}$	X	ν_{COO^-}	X
	анион				катион				биполярный ион			
Gly	3387	6.11	3160	2.63	3094	2.07	2680	0.44	3067	1.87	3200	3.06
Val	3360	5.53	3160	2.63	3080	1.96	2640	0.38	3057	1.80	3187	2.91
Phe	3334	5.41	3145	2.49	3067	1.87	2614	0.35	3046	1.73	3134	2.39

сильносвязанной воды. Она не является адсорбированной, так как дополнительные эксперименты по исследованию влагосодержания методом отгонки при 323 K и $p/p_0 = 0.795$ показали, что навески аминокислот (0.5000 г) не изменяют своей начальной массы в пределах точности взвешивания (±0.0002).

Метод ИК-спектроскопии позволяет по смещению полосы колебаний групп OH в спектре рассчитать ряд энергетических характеристик, описывающих гидратацию [7]. Впервые процедура таких вычислений была проведена Бэджером и Бауэром, дальнейшее развитие получила в работах Соколова [8, 9]. Приняв за исходную величину интенсивность полосы колебаний неассоциированной OH-группы при 3520 $см^{-1}$ [10, 11] и используя подход [8, 9], мы рассчитали энергию водородных связей E_H и энтальпию гидратации $-\Delta H$ (табл. 1). Полученные значения позволяют судить о прочности водородной связи. Так, уменьшение энергии E_H с одновременным увеличением интенсивности полос, характеризующих колебания ассоциированных OH-групп, может быть вызвано ростом числа молекул с разорванными водородными связями.

Помимо определения энергии химических связей спектральные данные могут быть использованы для вычисления электроотрицательностей (X) атомов и групп атомов. Величины X, рассчитанные по формуле $\Delta\nu = 622(1 - \lg X)$ [12], представлены в табл. 2. Более информативной может быть не сама электроотрицательность, а разность X двух атомов или групп атомов (ΔX), которая в данном случае является мерой полярности связи. Рассчитав разности значений электроотрицательности (ΔX) функциональных групп для рассмотренных нами аминокислот, получаем ряд $\Delta X_{Gly} > \Delta X_{Val} > \Delta X_{Phe}$, характеризующий их полярность и коррелирующий с рядом гидратации.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии доказано наличие прочно связанных молекул воды в воздушно-сухих образцах аминокислот. Показана зависимость гидратации аминокислот от ионной формы. Установлена корреляция рядов гидратации аминокислот с их полярностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
2. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений / Пер. с англ. Н.Б. Куплетской, Л.М. Эпштейн / Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.

3. *Кесслер И.* Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 210 с.
4. *Либрович Н.Б., Сакун В.П., Соколов Н.Д.* Сильные водородные связи в водных растворах кислот и оснований. М.: Наука, 1981. С. 174–211.
5. *Bliznyk A.A., Schaefer III H.F., Amster I.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 5149.
6. *Schroetter S., Bougeard D., Schrader B.* // Spectroscopy Lett. 1985. V. 18. № 2. P. 153.
7. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Наука, 1964. 462 с.
8. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
9. *Иогансен А.В.* Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112–155.
10. *Hecht D., Tadesse L., Walters L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3336.
11. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Наука, 1972. 402 с.
12. *Бацанов С.С.* Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М.: Знание, 1971. 49 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 549–552

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

АДСОРБЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДРОЖЖЕВОЙ ГЕКСОКИНАЗЫ

© 2001 г. Е. А. Зайцева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак

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

Поступила в редакцию 11.04.2000 г.

Установлено, что гексокиназа катализирует реакцию фосфорилирования глюкозы, донором фосфорилиной группы является второй субстрат – ATP, активная субъединица гексокиназы образует в растворах менее активные димеры. Крайняя нестабильность фермента обусловлена конформационной подвижностью двух доменов и наличием легко окисляемых SH-групп. Показано, что в процессе термоинактивации количество SH-групп увеличивается вдвое, глюкоза стабилизирует растворимую и иммобилизованную формы гексокиназы. Предложен механизм термоинактивации и рассчитаны соответствующие ему кинетические постоянные.

Гексокиназа (ATP:D-гексозо-6-фосфаттрансфераза, КФ 2.7.1.1) катализирует реакцию фосфорилирования шестичленных моносахаридов и их производных. Донором фосфорилиных групп является второй субстрат – аденозинтрифосфорная кислота (ATP). Субъединица дрожжевой гексокиназы состоит из двух доменов (меньшего и большего), разделенных щелью [1]. Первый домен содержит остатки 59–196 и способен поворачиваться относительно другого (остатки 2–58 и 187–458) на 12° и сдвигаться вдоль оси, что ведет к суммарному относительному передвижению атомов полипептидного скелета на 8 Å. Таким образом, домены одной субъединицы фермента могут подвергаться конформационным изменениям, аналогичным перемещению субъединиц аллостерических ферментов. Два домена фермента, разделенные между собой щелью, в которой располагается активный центр (АЦ), сближаются при присоединении субстрата – глюкозы. При связывании с АЦ глюкоза на 94% становится недоступной растворителю (6% – 6-гидроксиметильная группа). Это означает, что молекула глюкозы погружена в щель адсорбционного центра белка, и только 6-гидроксиметильная группа доступна растворителю или второму субстрату. Второй субстрат (ATP) способствует образованию в растворе менее активных димеров. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [2], в димерной молекуле дрожжевой гексокиназы существует дополнительный регуляторный центр связывания ATP в участке контакта мономерных субъединиц. ATP выполняет роль эффектора, закрепляющего структуру конформационного замка в более стабильных димерах гексокиназы. Глюкоза же, связываясь в активном центре фермента, вызывает конформационную перестройку структуры субъединиц и тем самым препятствует образованию комплементарного контакта, формирующего димер. На основании всего изложенного в данной работе была поставлена задача получить адсорбционные слои гексокиназы на поверхности широкопористого силикагеля в присутствии глюкозы и оценить стабилизирующую роль этого субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активность гексокиназы определяли в кварцевых термостатированных кюветах спектрофотометра по скорости образования NADPH при 340 нм. Состав реакционной смеси: 1.4 мл 0.2 М боратного буфера (pH 8), 0.2 мл 0.4М раствора глюкозы, 0.4 мл гексокиназы требуемой концентрации и 0.5 мл рабочей смеси, приготовленной на 0.2 М боратном буфере (pH 8) следующего состава: 25 мкг/мл глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, 2.7 мМ ATP, 1.44 мМ $NADP^+$ и 7.5 мМ $MgCl_2$. Активность фермента определяли по начальной скорости реакции.

Адсорбционная иммобилизация гексокиназы. В качестве носителя для адсорбции фермента использовали гидротермальный силикагель марки МСА с удельной поверхностью 40 $м^2/г$ и средним диаметром пор ~1000 Å с диаметром гранул 0.5–1.0 нм. Адсорбцию гексокиназы осуществляли из растворов 0.05 М имидазольного буфера (pH 6.2) при 3 и 20°C в широких плоскодонных пробирках, содержащих точную навеску силикагеля и 2 мл раствора гексокиназы заданной концентрации. Полученные образцы промывали 2–3 раза бидистиллированной водой, предварительно убедившись в том, что белок в данных условиях с поверхности не десорбируется.

Термоинактивацию гексокиназы изучали при 40 или 47°C с помощью отбора проб через определенные интервалы времени. Для этого использовали термостатированные пипетки по 0.2 мл. Пробы тотчас же вносили в реакционную смесь, предварительно нагретую до температуры исследования. Измерения оптической плотности проводили в термостатированных кюветах.

Таблица 1. Кинетические параметры равновесия $2E_1 \longleftrightarrow E_2$ в растворах дрожжевой гексокиназы при 20°C (a_i, моль $NADPH^+$/(мин моль АЦ)

$[E]_0$, мгк/мл	Растворитель	pH	K_{acc}, мкМ$^{-1}$	$a_1 \times 10^{-4}$	$a_2 \times 10^{-2}$
40–1000	H_2O(бидист.)	6.2	2.9 ± 0.3	1.4 ± 0.3	9.2 ± 0.7
20–250	0.05 М глициновый буфер	8.6	1.4 ± 0.1	0.62 ± 0.07	0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным [3], для гексокиназы в растворе наблюдается равновесие:

$$2E_1(\text{акт.}) = E_2(\text{малоакт.}),$$

где E_1 – мономер с M = 50 кДа, E_2 – димер, K_{acc} – константа равновесия ассоциации. В общем случае, когда удельные ферментативные активности мономера a_1 и димера a_2 различаются между собой и обе не равны нулю, суммарная удельная активность a будет зависеть от равновесных концентраций моно- и димерной форм [4]:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1) \times \times [(1 + 8K_{acc})^{1/2} - 1]/[(1 + 8K_{acc})^{1/2} + 1]. \quad (1)$$

Поскольку полученные экспериментальные данные позволяют оценить величину a_1 путем линейной экстраполяции значений текущей активности a при $[E]_0 \longrightarrow 0$ ($[E]_0$ – начальная концентрация белка), то параметры a_2 и K_{acc} можно найти с помощью уравнения

$$a = a_2 + [(a_1 - a_2)/2K_{acc}]^{1/2} \times \times \{(a_1 - a)/[E]_0\}^{1/2}. \quad (2)$$

Таблица 2. Эффективное время полуинактивизации гексокиназы при 45°C в различных условиях

Условия термоинактивации	$[E]_0$, мг/мл	pH	$\tau_{0.5}$, мин
H_2O (бидист.)	0.4	6.2	170
То же	0.1	6.2	80
«	0.05	6.2	20
0.05 М имидазольный буфер	0.4	6.2	120
0.05 М *трис*-HCl	0.4	8.0	5
0.2 М боратный буфер	0.4	8.0	5
То же	0.4	8.7	5
0.05 М глициновый буфер	0.4	8.6	100
То же	0.4	9.0	18
«	0.4	9.4	5

При $a_1 = 0$ выполняется линейное соотношение

$$1/a = 1/a_2 + 1/(2K_{acc}a_2/A)^{1/2}, \quad (3)$$

где A – общая ферментативная активность ($A = a[E]_0$).

С помощью этих уравнений была проведена обработка экспериментальных зависимостей удельной активности гексокиназы от начальной концентрации белка в растворе, которые имели вид ниспадающих кривых в связи с образованием менее активных димеров. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 1.

Рассчитанные для гексокиназы значения K_{acc} согласуются с данными работы [3], где авторы независимым методом определили константы равновесия ассоциации–диссоциации дрожжевой гексокиназы в различных условиях и показали, что активной единицей является мономер. Сильное влияние на удельную каталитическую активность и величину K_{acc} этого фермента оказывает выбор химического состава буферной системы. Так, для препаратов фермента в водной среде величина a_1 составляет $(1.4 \pm 0.3) \times 10^4$ моль $NADPH^+$/(мин моль АЦ), в то время как при использовании 0.05 М глицинового буфера (pH 8.6) она уменьшается более, чем в 2 раза. Константа равновесия ассоциации в водной среде в 2 раза превышает значение K_{acc} в буферном растворе, т.е. равновесие смещается в сторону образования димерной формы белка в растворах бидистиллированной воды, что, как установлено в настоящей работе, является одной из причин повышения стабильности гексокиназы в водных растворах.

Гексокиназа принадлежит к числу термолабильных ферментов. Потеря каталитической активности при нагревании, а также в результате хранения обусловлена многими факторами, к числу которых можно отнести химическую природу буферной смеси, наличие в растворе ионов тяжелых металлов, pH среды, ионную силу раствора, начальную концентрацию фермента и т.п. Данные табл. 2 показывают, что в буферах *трис*-HCl и боратном гексокиназа крайне неустойчива, а в имидазольном и глициновом буферах стабильность фермента существенно выше. Максимальная устойчивость дрожжевой гексокиназы проявляется при достаточно низких значениях pH в водной среде. Повышение pH, а также использование различных буферных растворов способствует снижению устойчивости гексокиназы.

В области относительно низких температур можно ожидать, что термоинактивация фермента будет протекать по механизму

$$E_2(\text{малоакт.}) \overset{K_{\text{дис}}}{\rightleftharpoons} 2E_1(\text{акт.}) \xrightarrow{k_{\text{ден}}} E_{\text{ден}}(\text{неакт.}). \quad (4)$$

Здесь $E_{\text{ден}}$ – денатурированные мономеры; $K_{\text{дис}}$ – константа равновесия диссоциации и $k_{\text{ден}}$ – константа скорости денатурации.

Если подобрать условия проведения термоинактивации гексокиназы таким образом, что время установления нового равновесия при повышенной температуре окажется достаточно большим, на кинетической кривой термоинактивации будет наблюдаться рост исходной ферментативной активности, а максимальная активность будет зависеть от начальной концентрации фермента. Это удалось наблюдать для сравнительно высоких концентраций гексокиназы в водной среде (3–7 мкМ) при условии, что измерения ферментативной активности проведены при температуре инактивации. На рис. 1 показаны кинетические кривые термоинактивации гексокиназы при 47°С в присутствии ЭДТА – комплексообразователя ионов тяжелых металлов для предотвращения окисления SH-групп. В соответствии со схемой (4), эти кривые имеют максимум, обусловленный протеканием двух процессов: активации в результате диссоциации менее активных димеров и термоинактивации возникших мономеров. Для определения кинетических параметров предварительно было рассчитано значение удельной каталитической активности мономерной формы при 47°С. Для этого использовали очень разбавленные растворы (<3 мкМ). Оно оказалось равным $a_1 = 35.7$ ед. D/(мин. мг белка), D – оптическая плотность. Пренебрегая удельной каталитической активностью димера ($a_2 = 0.065a_1$), можно рассчитать $b_{\max}$ – безразмерное значение максимальной активности на кинетической кривой и использовать линейную анаморфозу [5].

$$(1 - b_{\max})/2b_{\max} = 1/\gamma + [E]_0 b_{\max}/K_{\text{дис}}, \quad (5)$$

Здесь $\gamma = k_1/k_{\text{ден}}$. Таким образом получены $K_{\text{дис}} =$ $= (2.7 \pm 0.2)$ мкМ при 47°С и $\gamma = 0.67$.

Для исследуемой системы (водные растворы гексокиназы, pH 6.2) можно ожидать спонтанное окисление SH-групп кислородом воздуха, растворенного в воде. Чтобы оценить этот эффект в процессе термоинактивации было проведено титрование доступных поверхностных SH-групп фермента. Для этого использовали реактив Эллмана – 5,5'-дитио-*бис*-(2-нитробензоат). На рис. 2 приведена кинетическая кривая экспонирования SH-групп в процессе термоинактивации гексокиназы при 47°С в водной среде при pH 6.2. Количество SH-групп, доступных титрованию, увеличивается почти вдвое. Отсюда следует, что вероятность окисления, в результате которого возможно изменение конформации фермента, достаточно

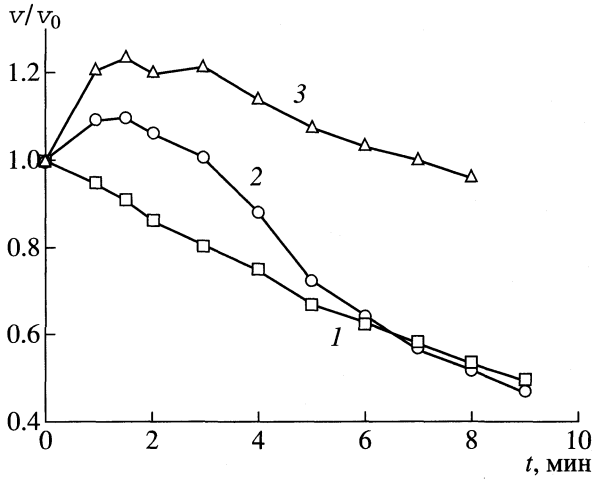


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации гексокиназы в бидистиллированной воде (pH 6.2) при 47°С в присутствии 0.001М ЭДТА; $[E]_0 = 3$ (*1*), 4 (*2*) и 7 мкМ (*3*).

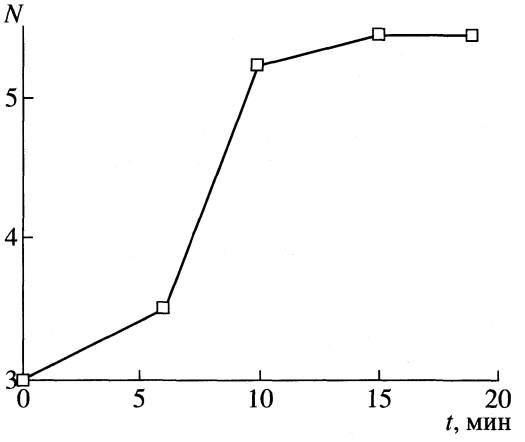


Рис. 2. Количество экспонированных SH-групп в расчете на димер при термоинактивации 10 мкМ гексокиназы при 47°С в водной среде (pH 6.2).

велика. Известно [6], что окисление SH-групп молекулярным кислородом протекает с заметной скоростью обычно лишь в присутствии каталитических количеств ионов тяжелых металлов. Связывание следов ионов металлов таких как Fe^{2+} и Cu^{2+} с помощью ЭДТА резко снижает скорость окисления и позволяет в данном случае пренебречь скоростью образования лабильной формы за счет возможной дестабилизации конформации мономеры по сравнению со скоростью диссоциации и денатурации гексокиназы согласно схеме (4).

На рис. 3 представлена зависимость удельной каталитической активности адсорбированной на силикагеле гексокиназы от степени заполнения. С повышением степени заполнения белком поверхности носителя удельная каталитическая активность гексокиназы падает (кривая *1*). Наблю-

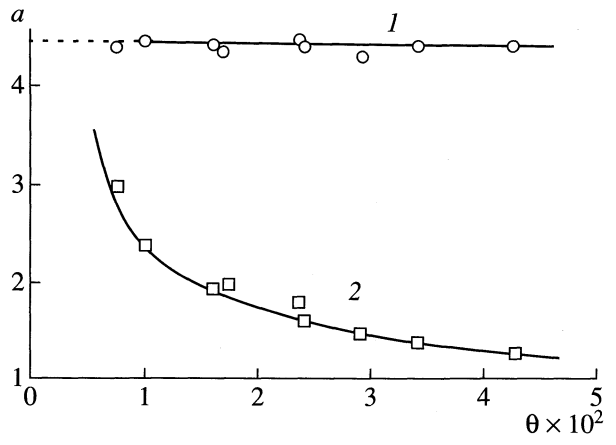


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности гексокиназы, адсорбированной на поверхности силикагеля от степени заполнения: *1* – адсорбция в отсутствие глюкозы, *2* – в присутствии глюкозы.

даемый эффект может быть обусловлен двумя причинами: либо образованием на поверхности малоактивных ассоциатов при увеличении концентрации белка в адсорбционном слое, либо адсорбцией малоактивных димеров из раствора и необратимым связыванием их с поверхностью силикагеля. Линейной экстраполяцией в двойных обратных координатах определена удельная активность мономеров адсорбированной гексокиназы, которая оказалась равной a_1 = 0.46 моль $NADPH^+$/(мин моль АЦ), что составляет 33% от активности мономерной формы фермента в растворе. Удельная активность гексокиназы, адсорбированной из растворов в глюкозе равна 0.44 моль $NADPH^+$/(мин моль АЦ). Это практически совпадает с величиной a_1, полученной для кривой *1* рис. 3. Как было показано выше, глюкоза способствует диссоциации менее активных димеров гексокиназы в растворе. Отсюда можно сделать вывод, что из растворов адсорбируются преимущественно мономеры, а потому и не наблюдается зависимости удельной активности от степени заполнения. Оказалось также, что адсорбированные на силикагеле слои гексокиназы более стабильны. Период полуинактивации ее по сравнению с раствором увеличивается в 4.5 раза. Если же адсорбцию проводили в присутствии субстрата (глюкозы), то термостабильность увеличивалась еще больше. Так, при нагревании гетерогенных образцов в течение 6 ч при 46°C активность фермента, адсорбированного в отсутствие глюкозы, падает на 80%, тогда как гетерогенный катализатор на основе адсорбированной в присутствии глюкозы гексокиназы вообще не теряет активности за этот период времени.

Таким образом, в стабилизации гексокиназы существенную роль играет ее субстрат (глюкоза), который уплотняет структуру белка, а также многоточечный контакт либо с другой молекулой гексокиназы в растворе, либо с поверхностью адсорбента. В обоих случаях наблюдается уменьшение активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bennett W.S., Steitz T.A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 1978. V. 75. P. 4848.
2. *Anderson W.F., Steitz T.A.* // J. Mol. Biol. 1975. V. 92. P. 279.
3. *Furman T.C., Neet K.F.* // J. Biol. Chem. 1983. V. 258. P. 4930.
4. *Курганов Б.И.* // Мол. биология. 1967. Т. 1. С. 27.
5. *Беднарек П.З., Кабердин В.Р., Ташлицкий В.Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. № 6. С. 523.
6. *Торчинский Ю.М.* Сера в белках. М.: Наука, 1978.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 553–561

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

УЧЕТ ДАВЛЕНИЯ НЕИДЕАЛЬНОЙ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДИНАМИКИ КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА

© 2001 г. И. М. Маргулис, М. А. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации "Акустический институт имени академика Н.Н. Андреева", Москва

Поступила в редакцию 21.12.99 г.

Предложено два существенных дополнения к уравнениям динамики многопузырьковой кавитации: учет влияния неидеальности парогазовой смеси в пузырьке и конечности скорости испарения и конденсации пара. Получены модифицированные уравнения Нолтинга–Непайраса (НН), Кирквуда–Бете и Келера–Миксиса. Показано, что давление пара при растяжении пузырька приблизительно равно насыщенному; при быстром сжатии конденсацией и испарением можно пренебречь, и пар ведет себя как обычный газ. Установлено, что для получения высоких экстремальных параметров в пузырьке необходимо сильное предварительное расширение его, когда давление газа в пузырьке максимального радиуса становится значительно меньше давления насыщенного пара. При этом учет конечности скорости испарения и конденсации приводит к значительному уменьшению максимальной температуры T_{max}, давления p_{max} и скорости стенки $\dot{r}_{max}$, а также к увеличению минимального радиуса r_m. Сделан вывод, что при сжатии пузырек с большой точностью можно считать паровым (в том смысле, что он на ~90% состоит из паров жидкости), и для пузырька в воде показатель адиабаты парогазовой смеси $\gamma \approx 4/3$ независимо от давления и природы газа в начальном пузырьке. Показано, что неидеальность парогазовой смеси в пузырьке существенно увеличивает радиус r_m (в достаточно сильных полях он определяется суммарным объемом молекул в пузырьке), а также уменьшает $\dot{r}_{max}$, и, вопреки существующим представлениям, при адиабатическом сжатии практически не влияет на T_{max} и p_{max} в кавитационном пузырьке. Показано также, что при сильном предварительном растяжении добавление благородных газов мало увеличивает γ, практически не изменяет T_{max} и уменьшает p_{max} и $\dot{r}_{max}$. Получен предел применимости модифицированного уравнения НН, не учитывающего сжимаемость жидкости: для воды при $T_\infty = 300$ K и при отсутствии газа амплитуда звукового давления не должна превышать 15 атм (для уравнения НН и других уравнений, не учитывающих сжимаемость жидкости, для парового пузырька без газа при любом значении $p_m > 0$ величина $\dot{r}_{max} \longrightarrow \infty$).

Кавитационные процессы оказывают большое влияние на протекание химических и физико-химических процессов [1], что широко используется в химической технологии. При изучении динамики кавитации исследователи обычно учитывают ряд факторов, влияющих на динамику кавитационного пузырька: вязкость, поверхностное натяжение, теплопроводность и сжимаемость жидкости, а также изменение давления в жидкости и давления парогазовой смеси в пузырьке и т.д. Влияние парциального давления пара и неидеальности парогазовой смеси в кавитационном пузырьке на его динамику требует учета ряда особенностей, которые оказались различными для стадий расширения и сжатия.

Влияние неидеальности газа на динамику многопузырьковой кавитации было рассмотрено в [2]. При этом использовалось уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для описания неидеальной парогазовой смеси. В работе [3] получено упрощенное уравнение динамики кавитации с учетом неидеальности, и в последнее время в связи с исследованиями однопузырьковых систем [4, 5] это уравнение широко используется. В результате численных расчетов [6, 7], основанных на этом уравнении, показано, что неидеальность газа играет важную роль при сжатии кавитационного пузырька. В то же время, как будет показано ниже, авторы [3] не учли несколько весьма важных обстоятельств, и поэтому уравнения, основанные на их выводах, требуют значительной переработки.

В данной работе выводятся уравнения динамики кавитации с учетом давления неидеальной парогазовой смеси в пузырьке и с учетом того, что пар при сжатии кавитационного пузырька может вести себя как обычный газ.

При рассмотрении динамики кавитационного пузырька без учета сжимаемости жидкости обычно используют уравнение Релея–Плессета [8]

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_\infty + p_{gv} + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r}\right) = 0, \qquad (1)$$

где r – радиус пузырька, ρ, σ и μ – плотность, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, p_{gv} – давление парогазовой смеси в кавитационном пузырьке. Давление в жидкости равно

$$p_\infty = p_h - p_m \sin \omega t, \qquad (2)$$

где p_h – гидростатическое давление, p_m – амплитуда звукового давления, ω – круговая частота акустических колебаний. Согласно [9, 10], суммарное давление пара и газа в пузырьке, радиус которого изменяется от начального r_0 до r, выражается формулой:

$$p_{gv} = \left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{r}\right)^{3\gamma} + p_s, \qquad (3)$$

где γ – отношение теплоемкостей, p_{g0} и p_s – давление газа в начальном пузырьке и давление насыщенного пара при неизменной температуре жидкости T_∞. После подстановки (2) и (3) в (1) Нолтинг и Непайрас получили следующее дифференциальное уравнение НН [11]:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_h - p_m \sin \omega t + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} - p_s - \left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{r}\right)^{3\gamma}\right) = 0. \qquad (4)$$

Однако максимальная температура T_{max} в кавитационном пузырьке, полученная при расчетах по уравнению НН, при выводе которого использовано условие (3), не зависела от T_∞, что противоречит всем имеющимся экспериментальным результатам [1]. Проведенный анализ причины неадекватности уравнения НН показал [2], что необходимо изменить условие равновесия (3) на границе пузырька при его сжатии.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА

Вопрос об учете парциального давления пара в кавитационном пузырьке весьма важен. Действительно, для пустого кавитационного пузырька можно получить неограниченно высокие температуры. При выводе формулы (3) предполагалось, что скорости процессов испарения и конденсации бесконечно велики. Согласно уравнению Герца–Кнудсена, критическая скорость стенка $v_{кр}$, выше которой испарением и конденсацией можно пренебречь, описывается формулой [8, 9]

$$v_{кр} \approx \frac{\alpha p_s(T_{гр})}{\rho_s (2\pi R T_{гр}/g_m)^{1/2}},$$

где $T_{гр}$ – температура границы пузырька с жидкостью, α – коэффициент аккомодации молекул пара при $T_{гр}$, g_m – молекулярная масса пара, R – универсальная газовая постоянная, ρ_s – плотность насыщенного пара при $T_{гр}$. Как будет показано ниже, изотермы реальной парогазовой смеси в пузырьке являются гиперболами, и при радиусах значительно больше минимального для парогазовой смеси в пузырьке можно использовать уравнение состояния идеального газа. При этом скорость звука в насыщенном паре $c_s(T_{гр}) = (\gamma p_s/\rho_s)^{1/2}$, и

$$v_{кр} \approx \frac{\alpha c_s(T_{гр})}{(2\gamma\pi)^{1/2}} \approx \frac{\alpha}{3} c_s(T_{гр}) \ll c_s(T_{гр}). \qquad (5)$$

Для водяного пара скорость $v_{кр}$ сравнительно невелика: при $T_{гр}$ = 293 K, α = 0.04, $c_s(T_{гр}) \approx 420$ м/с величина $v_{кр} \approx 5.8$ м/с, и при $T_{гр} < T_{кип}$ (температура кипения жидкости) критическая скорость оказывается значительно меньше скорости звука в паре при $T_{гр}$. Заметим, что значение $v_{кр}$ не может превысить скорость звука в паре при заданной температуре границы пузырька $T_{гр}$, поскольку $\alpha \ll 1$. Поэтому в связи с постоянно возникающим важным вопросом о состоянии парогазовой границы раздела в "схлопывающемся" кавитационном пузырьке, когда в его центре температура может быть весьма высока, можно считать, что даже если $T_{гр} > T_{кип}$, но $\dot{r} > c_s(T_{гр})$, испарением и конденсацией молекул на границе раздела фаз можно пренебречь.

На стадии расширения скорость стенки пузырька может достигать 4 м/с и выше. В то же время средняя скорость расширения равна $2R_{max}f$, где f – частота акустических колебаний, и, например, при максимальном радиусе пузырька R_m = 40 мкм и f = 26 кГц средняя скорость не превышает 2 м/с. Поэтому к моменту достижения пузырьком максимального радиуса процессы конденсации и испарения успевают произойти, и давление пара внутри пузырька равно p_s, а для парогазовой смеси можно применять формулу (3). Таким образом, можно использовать уравнение НН (4) для расчета параметров пузырька на стадии его расширения (при этом γ = 1).

На стадии сжатия пузырька скорость его стенки значительно превышает $v_{кр}$, т.е. процессы испарения и конденсации не успевают происходить, и *пар ведет себя как газ*. Поэтому п*ри сжатии более точной является формула*

$$p_{gv} = \left[\left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{R_m}\right)^3 + p_s\right]\left(\frac{R_m}{r}\right)^{3\gamma} \equiv \equiv [p_{gmin} + p_s]\left(\frac{R_m}{r}\right)^{3\gamma}, \qquad (6)$$

где величина в квадратной скобке $p_{ад} \equiv p_{gmin} + p_s$ равна давлению парогазовой смеси в пузырьке максимального радиуса R_m (растяжение считалось изотермическим); p_{gmin} – давление газа в пузырьке в момент наибольшего расширения. Согласно формулам (3) и (6), пузырек при растяже-

нии всасывает пары жидкости (например, воды), причем их давление в момент наибольшего расширения равно p_s. При сжатии эти пары не успевают выйти из пузырька и ведут себя как обычный газ.

С увеличением p_m или уменьшением начального радиуса пузырька значение p_{gmin} уменьшается, а p_s остается неизменным. Из (6) определим отношение R_m/r_0, при котором $p_{gmin} = p_s$:

$$\frac{R_m}{r_0} = \left(\frac{p_{g0} + 2\sigma/r_0}{p_s}\right)^{1/3}. \qquad (7)$$

Например, при $(p_{g0} + 2\sigma/r_0) = 1$ атм в воде при $T_\infty =$ $= 300$ K ($p_s = 0.025$ атм) для выполнения соотношения (7) пузырьку необходимо расшириться в 3.5 раза. В то же время для получения высоких температур в сжатом пузырьке необходимо его более эффективное предварительное расширение. Для получения $T_{max} = 5000$ K при $p_h = p_m = 1$ атм и $\gamma = 4/3$ по уравнению НН (4) пузырьку необходимо предварительно расшириться ~ в 3.5 раза (расчеты с использованием более адекватного уравнения (8) снижают T_{max} вдвое; дополнительный учет теплопроводности также снижает T_{max} в ~2 раза [12, 13]; поэтому реально T_{max} ~ 1000–1500 K). Согласно проведенным расчетам, для достижения высоких температур пузырьку необходимо увеличиться более чем в 5–6 раз. Все пузырьки, расширившиеся более чем в 5–6 раз, с большой точностью можно считать паровыми, так как они на 80–90% и более состоят из паров воды, и $p_{gmin} \ll p_s$.

В отличие от уравнения НН (4), согласно (6), при сжатии сохраняется не только число молекул газа, но и молекул пара внутри кавитационного пузырька. Подставляя p_{gv} из (6) в уравнение (4), считая газ на данном этапе внутри пузырька идеальным, для фазы сжатия получим следующее модифицированное уравнение Нолтинга–Непайраса (НН*):

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_h - p_m \sin\omega t + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} - (p_{gmin} + p_s)\left(\frac{R_m}{r}\right)^{3\gamma}\right) = 0. \qquad (8)$$

При расчете максимальной температуры T_{max} по этому уравнению получается зависимость T_{max} от температуры жидкости T_∞, соответствующая экспериментальным данным [1].

НЕИДЕАЛЬНОСТЬ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ

Проведенные нами численные расчеты показывают, что влияние неидеальности парогазовой смеси на динамику пузырька в фазе расширения пренебрежимо мало. Поэтому далее мы будем рассматривать только фазу сжатия кавитационного пузырька. Считая, что общее число молекул парогазовой смеси при сжатии, согласно (6), не изменяется, определим отношение R_m к радиусу b_1 шара, в котором молекулы внутри пузырька находятся в самой плотной упаковке. Суммарный объем молекул парогазовой смеси равен bn, где b – константа Ван-дер-Ваальса (для смеси газов $b = (\sum n_i b_i)/n$), причем n_i и b_i – число молей и константа Ван-дер-Ваальса i-го компонента), n – число молей парогазовой смеси в пузырьке; поэтому $b_1^3 = 3nb/4\pi$. Объем пузырька в момент наибольшего расширения можно определить из уравнения состояния идеального газа: $4\pi R_m^3/3 = nRT/p_{ад}$. Тогда

$$R_m/b_1 \approx \left[\frac{RT_\infty}{(p_{gmin} + p_s)b}\right]^{1/3}, \qquad (9)$$

где T_∞ – температура в пузырьке радиуса R_m, равная температуре жидкости. Если сначала пузырек находится при нормальных условиях ($p_{ад} = 1$ атм), согласно (9), после создания "бесконечно большого давления" такой воздушный пузырек в принципе не может сжаться по радиусу более чем в 8.8 раз. Наиболее сильно (в 32 раза при тех же условиях и при многопузырьковой кавитации) может сжиматься паровой пузырек ($p_{ад} = p_s =$ $= 0.025$ атм). Вместе с тем, согласно обычным уравнениям динамики пузырька, не учитывающим неидеальность парогазовой смеси, минимальный радиус пузырька может быть любым, и при "бесконечно большом" давлении в жидкости пузырек сжимается неограниченно.

Будем считать, что при "схлопывании" кавитационного пузырька давление парогазовой смеси удовлетворяет уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p_{gv} = RT/(V_m - b) - a/V_m^2, \qquad (10)$$

где T – средняя по объему пузырька температура парогазовой смеси, $V_m \equiv V/n$ (здесь V – объем кавитационного пузырька), $a/(V_m)^2$ – внутреннее давление парогазовой смеси, обусловленное силами притяжения между его молекулами, a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса. Численные оценки показали, что в процессе "схлопывания" кавитационного пузырька $a/(V_m)^2$ на много порядков меньше p_{gv}. Поэтому изотермы реальной парогазовой смеси внутри пузырька, так же как и изотермы идеального газа, являются гиперболами.

Уравнение адиабаты реальной парогазовой смеси можно записать в виде

$$p_{gv}(V_m - b)^{\gamma_{re}} = p_{ад} V_{m0}^{\gamma_{re}},$$

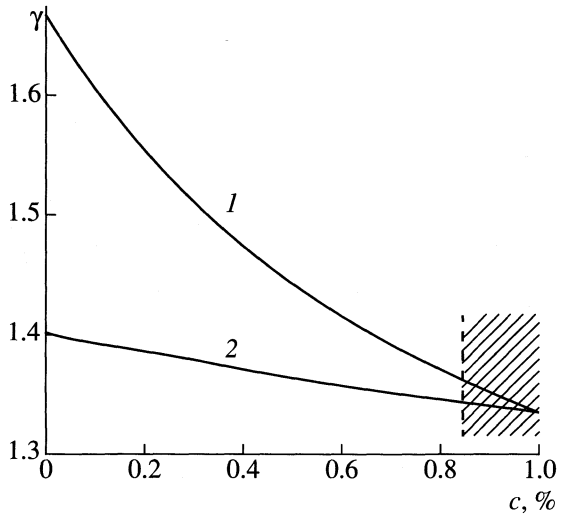


Рис. 1. Зависимость показателя адиабаты парогазовой смеси от процентного содержания пара, если газ – воздух (*1*) или аргон (*2*); заштрихована область, в которой возможно получение высоких экстремальных параметров при сжатии пузырька.

где V_{m0} – объем пузырька радиуса R_m (парогазовая смесь в пузырьке радиуса R_m считается идеальной), γ_{re} – показатель адиабаты реального газа, причем

$$\gamma_{re} = \gamma_{id} + 2apn/C_V RT^2, \qquad (11)$$

где C_V – удельная теплоемкость идеального газа при $V = \text{const}$, γ_{id} – показатель адиабаты идеального газа. Зависимость давления парогазовой смеси в кавитационном пузырьке зависит от его радиуса и определяется формулой

$$p_{gv}(r) = p_{ад}\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma_{re}}, \qquad (12)$$

а величина b_1 имеет тот же физический смысл, что и в формуле (9).

В работе [3] было получено следующее уравнение для изменения давления пара и газа в пузырьке при его сжатии, отличное от (12):

$$p_g + p_v = p_{gmin}\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma_{id}} + p_s, \qquad (13)$$

однако, в (13) не учитывались, во-первых, влияние неидеальности на показатель адиабаты, и, во-вторых, то, что в фазе сжатия пар в кавитационном пузырьке ведет себя так же, как и газ (см. (6)). Поэтому влияние неидеальности парогазовой смеси на динамику пузырька согласно (13) значительно меньше, чем по (12), и результаты оказываются завышенными.

ПОКАЗАТЕЛЬ АДИАБАТЫ ДЛЯ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ

Определим показатель адиабаты γ смеси из N газов. Внутренняя энергия одного моля парогазовой смеси в пузырьке равна

$$U_{вн} = C_V T = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i}{p_{ад}} \frac{l_i}{2} N_a kT = \frac{RT}{2p_{ад}} \sum_{i=1}^{N} p_i i_i,$$

где l_i – степень свободы молекул i-го газа, p_i – его парциальное давление, N_a – число Авогадро. Поскольку $\gamma = (C_V + R)/C_V$, подставляя выражение для показателя адиабаты i-го газа $\gamma_i = (l_i + 2)/l_i$ в последнюю формулу, получим

$$\gamma = 1 + \sum_{i=1}^{N} p_i / \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i}{\gamma_i - 1}. \qquad (14)$$

Если парогазовая смесь состоит только из двух компонентов: водяного пара и газа, то

$$\gamma = 1 + (p_s + p_{gmin})/\left(\frac{p_s}{\gamma_w - 1} + \frac{p_{gmin}}{\gamma_g - 1}\right), \qquad (15)$$

где γ_w – показатель адиабаты паров воды, γ_g – показатель адиабаты газа в пузырьке. Зависимость γ от процентного содержания газа представлена на рис. 1.

Эффективное расширение кавитационного пузырька соответствует случаю, когда $p_{gmin} \ll p_s$ (см. (7)). Эта область на рис. 1 заштрихована. Согласно (15),

$$\gamma \approx \gamma_w + \frac{p_{gmin}}{p_s} \frac{\gamma_w - 1}{\gamma_g - 1}(\gamma_g - \gamma_w). \qquad (16)$$

При $p_m > 1$ атм из (16) получим выражение для изменения γ в случае полной замены воздуха в пузырьке на благородный газ (например, Ar):

$$\Delta\gamma \equiv \gamma(\text{Ar}) - \gamma(\text{air}) \approx$$
$$\approx \frac{p_{gmin}}{p_s} \frac{(\gamma_w - 1)^2}{(\gamma_{air} - 1)(\gamma_{Ar} - 1)}(\gamma_{Ar} - \gamma_{air}) = \frac{p_{gmin}}{9p_s}. \qquad (17)$$

Анализ соотношений (16) и (17) показывает, что при сильном предварительном растяжении пузырька (см. (7)) в процессе его сжатия можно считать, что пузырек состоит в основном из пара и при сжатии пар ведет себя как обычный газ, с большой точностью $\gamma \approx \gamma_w$, влияние благородных газов на показатель адиабаты парогазовой смеси мало, поскольку значение $\Delta\gamma$ пропорционально не только малой разности показателей адиабаты воздуха и благородного газа, но и малому отношению парциальных давлений газа и пара.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ НН

Используя условие равновесия (12) вместо (6), получим уравнение динамики кавитационного пузырька при многопузырьковой кавитации с учетом неидеальности парогазовой смеси в пузырьке в фазе его сжатия:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_h - p_m \sin\omega t + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} - \right.$$
$$\left. - (p_{gmin} + p_s)\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma_{re}} \right) = 0. \qquad (18)$$

Все последующие формулы справедливы и для случая идеального газа внутри пузырька, если положить $b_1 = 0$ и $\gamma_{re} = \gamma_{id}$ (при этом получим модифицированное уравнение НН* (8)). В работе [14] показано, что кавитация в однопузырьковой камере существенно отличается от многопузырьковой кавитации, и для ее описания необходимо привлекать другие уравнения.

Точное решение дифференциального уравнения (18) можно получить только численными методами с помощью ЭВМ. Однако уравнение можно решить аналитически при амплитуде звукового давления $p_m > 1$ атм, если принять во внимание следующее.

1. Известно, что время сжатия кавитационного пузырька значительно меньше периода акустических колебаний (например, при 20 кГц – менее 2 и 50 мкс соответственно). Поэтому можно считать, что в течение всего времени "схлопывания" пузырька звуковое давление практически не изменяется и равно среднему звуковому давлению за время сжатия пузырька $\langle p_m \rangle$. Поскольку сжатие происходит в фазе, когда $\sin\omega t \sim 0$, величина $\langle p_m \rangle$ значительно меньше амплитуды звукового давления p_m.

2. В уравнении (18) для маловязких жидкостей (например, для воды) можно пренебречь влиянием вязкости и поверхностного натяжения.

3. Неидеальность парогазовой смеси в умеренных звуковых полях ($p_m < 10$ атм, при этом $\langle p_m \rangle < 3$ атм) мало влияет на показатель адиабаты γ. Заметим, что даже небольшое изменение показателя адиабаты может привести к значительному изменению параметров внутри кавитационного пузырька. Для определенности будем считать, что $C_V = 3R/2$. При объеме пузырька, значительно большем суммарного объема молекул парогазовой смеси $V_m \gg b$, используя (11), имеем

$$\Delta\gamma_{re} \equiv \gamma_{re} - \gamma_{id} \approx \frac{4a}{3p_{gv}(V_m - b)^2} \approx \frac{4a}{3p_{gv}V_m^2} < 0.01\gamma_{id}.$$

Численные оценки показывают, что если $\Delta\gamma \equiv \equiv (\gamma_{re} - \gamma_{id}) < 0.01\gamma_{id}$, влияние $\Delta\gamma$ мало – меньше 10–15%. При использовании уравнения (18) такое приближение при $p_m < 10$ атм остается справедливым и в момент максимального сжатия пузырька. Соответственно на любом этапе сжатия при $p_m < 10$ атм влиянием неидеальности на γ с высокой точностью можно пренебречь и считать, что

$$\gamma_{re} \approx \gamma_{id} \equiv \gamma.$$

Используя упомянутые факторы, уравнение (18) можно упростить:

$$\frac{d}{dt}(r^3\dot{r}^2) = \frac{2r^2\dot{r}}{\rho}\left[p_h + \langle p_m \rangle - p_{ад}\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma}\right]. \qquad (19)$$

Проинтегрируем левую часть от 0 до t, а правую – от R_m до r с начальным условием: $\dot{r} = 0$ и $r = R_m$ при $t = 0$. Тогда для скорости "схлопывания" кавитационного пузырька получим

$$\dot{r}^2 = \frac{2(p_h + \langle p_m \rangle)}{3\rho}\left[\left(\frac{R_m}{r}\right)^3 - 1\right] -$$
$$- \frac{2p_{ад}}{3(\gamma - 1)\rho}\left(\frac{R_m}{r}\right)^3\left[\left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma - 1} - 1\right]. \qquad (20)$$

С помощью (20) можно приближенно оценить параметры кавитационного пузырька при многопузырьковой кавитации в момент его наибольшего сжатия.

ПАРАМЕТРЫ ПУЗЫРЬКА В МОМЕНТ МАКСИМАЛЬНОГО СЖАТИЯ

Приравнивая $\dot{r}$ нулю и учитывая, что $(R_m/r_m) \gg \gg 1$, для минимального радиуса пузырька получим следующее выражение:

$$r_m = (b_1^3 + R_m^3/A^{1/(\gamma-1)})^{1/3}, \qquad (21)$$

причем величина A характеризует интенсивность звукового поля для идеального или неидеального газа:

$$A = 1 + \frac{p_h + \langle p_m \rangle}{p_{ад}}(\gamma - 1) \approx \frac{p_h + \langle p_m \rangle}{p_{gmin} + p_s}(\gamma - 1), \qquad (22)$$

где $p_{ад}$ определяется формулой (6). Согласно (21), при $A > R_m/b_1$ (R_m/b_1 определяется формулой (9)) неидеальность газа существенно влияет на минимальный радиус кавитационного пузырька. Физический смысл формулы (21) заключается в том, что к объему пузырька, определяемому по формулам для идеального газа, необходимо добавить суммарный объем молекул газа внутри пузырька. Из (9) и (22) следует, что параметр

$$\beta \equiv \frac{A}{R_m/b_1} = \frac{p_h + \langle p_m \rangle}{p_{ад}[RT_\infty/p_{ад}b]^{1/3}}(\gamma - 1) \qquad (23)$$

характеризует влияние неидеальности газа на динамику пузырька. При $\beta > 1$ неидеальность газа существенно влияет на минимальный радиус ка-

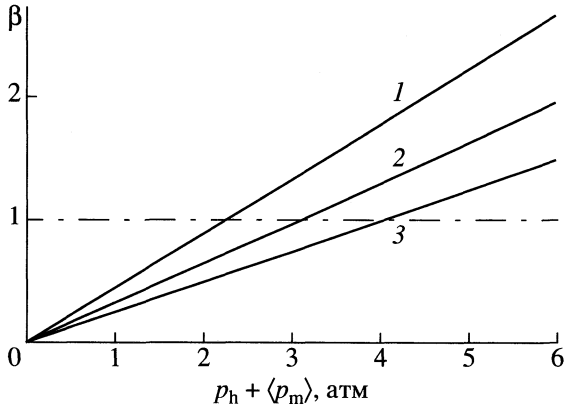


Рис. 2. Зависимости параметра β от суммы $(p_h + \langle p_m \rangle)$ при $p_{ад} = p_s = 0.025$ (*1*), 0.04 (*2*) и 0.06 атм (*3*) для парогазового пузырька в воде при $T_\infty = 300$ K и $\gamma = 4/3$.

витационного пузырька. Зависимость параметра β от суммы $(p_h + \langle p_m \rangle)$ при различных $p_{ад}$ для воздушного пузырька в воде при $T_\infty = 300$ K и $\gamma = 4/3$ представлена на рис. 2.

При эффективном растяжении, согласно (7) и (16), $\gamma \approx 4/3$. При этом параметр A линейно зависит от p_h и $\langle p_m \rangle$, и величина T_{max} практически не зависит от давления газа в пузырьке:

$$r_m = (b_1^3 + (R_m/A)^3)^{1/3} = b_1(1 + \beta^{-3})^{1/3}, \quad A = (p_h + \langle p_m \rangle)/3p_s. \tag{24}$$

Таким образом, без учета неидеальности парогазовой смеси при $\gamma \approx 4/3$ параметр A равен отношению R_m/r_m, и, когда параметр $\beta = 1$, $r_m = 2^{1/3}b_1 \approx b_1$.

Проводя аналогичные (19)–(22) выкладки для уравнения НН (4), для минимального радиуса и параметра A можно получить аналогичные выражения:

$$r_m = \frac{R_m}{A^{1/3(\gamma-1)}},$$

$$A = 1 + \frac{p_h + \langle p_m \rangle - p_s}{p_{gmin}}(\gamma - 1) \gg 1 + \frac{p_h + \langle p_m \rangle}{p_{gmin} + p_s}(\gamma - 1), \tag{25}$$

где p_{gmin} определяется формулой (6). Отметим, что параметр A, определенный из уравнения НН (4), описывается формулой (25) и значительно отличается от A из формулы (22), полученной на основе модифицированного уравнения НН* (8) и нового уравнения (18), как при сильном предварительном растяжении $p_{gmin} \ll p_s \ll p_h$. Таким образом, некорректная зависимость давления пара от радиуса пузырька (3) при сжатии приводит к сильному завышению параметра A и, следовательно, значительно более сильному сжатию пузырька, чем наблюдается экспериментально, и нереально высоким температурам и давлениям в пузырьке. Кроме того, поскольку $(p_h + \langle p_m \rangle) \gg p_s$, согласно уравнению НН (4), минимальный радиус, максимальные температура, давление и т.д. в пузырьке не зависят от p_s и соответственно от T_∞, что противоречит экспериментальным данным [1].

Для адиабатически "схлопывающегося" кавитационного пузырька его термодинамические па-

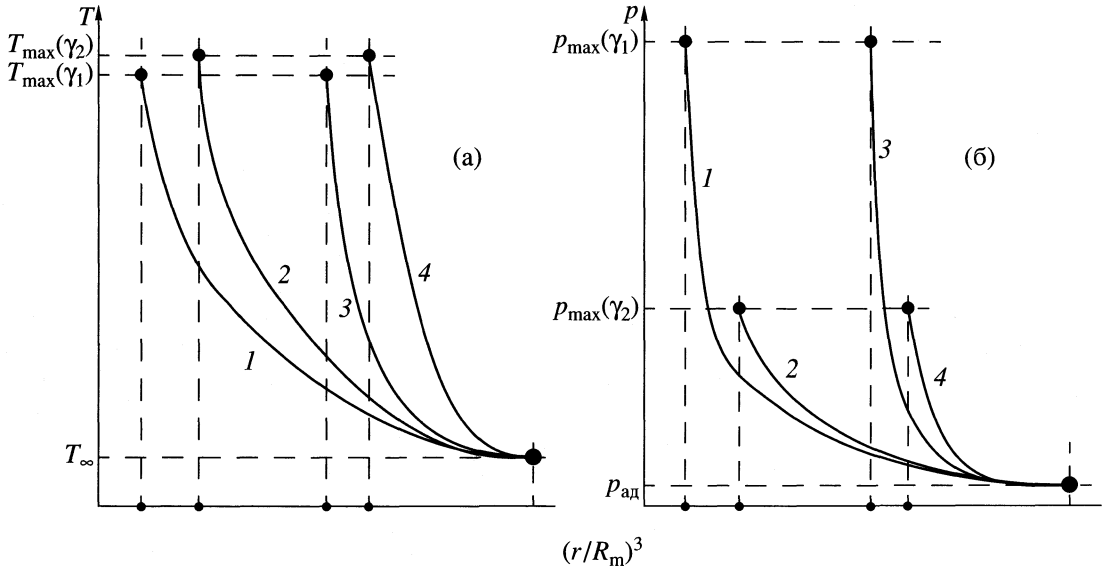


Рис. 3. Зависимости температуры (а) и давления (б) в сжимающемся кавитационном пузырьке от его безразмерного объема $(r/R_m)^3$ для идеального (*1*, *2*) и реального (*3*, *4*) газов при γ_1 (*1*, *3*) и γ_2 (*2*, *4*); $\gamma_1 < \gamma_2$ (без соблюдения масштаба).

раметры в момент наибольшего сжатия можно приближенно рассчитать по формулам

$$T_{max} = T_\infty\left(\frac{R_m^3}{r_m^3 - b_1^3}\right)^{\gamma-1} = AT_\infty, \quad (26)$$

$$p_{max} = p_{ад}\left(\frac{R_m^3}{r_m^3 - b_1^3}\right)^{\gamma} = A^{\gamma/(\gamma-1)}(p_{gmin} + p_s). \quad (27)$$

При $\langle p_m\rangle \ll p_h = 1$ атм в воде при $T_\infty = 300$ K и $\gamma = 4/3$ из (24) и (26), заведомо завышая результат, положим $p_{gmin} = 0$ и получим верхний предел для максимальной температуры: $T_{max} < 4000$ K. Дополнительный учет теплопроводности (уменьшение T_{max} вдвое [12, 13]), вязкости воды и т.д. приводит к тому, что даже при предварительном "бесконечно большом" растяжении реальная величина T_{max} не может превысить 2000 K.

Рассмотрим влияние инертных газов на максимальную температуру для кавитационного пузырька, содержащего аргон и воздух соответственно при $p_m > 1$ атм. Используя выражения (26) и (17), при $p_{gmin} \ll p_s$, получим

$$\frac{T_{max}(Ar) - T_{max}(air)}{T_{max}(air)} \approx \frac{\Delta\gamma}{\gamma_w - 1} \approx \frac{p_{gmin}}{3p_s} \ll 0.3.$$

Заметим, что при $\gamma \longrightarrow 1$ согласно (27) значение $p_{max} \longrightarrow \infty$, при $\gamma = 4/3$ показатель степени равен 4, при $\gamma = 5/3$ он равен 2.5. Таким образом, вопреки распространенному мнению, добавление инертных газов в кавитационный пузырек *практически не изменяет* T_{max} даже при полной замене воздуха аргоном. Максимальное давление при этом не увеличивается, а наоборот: резко уменьшается (см. рис. 3). Кажущийся парадокс (увеличение γ не изменяет T_{max} и уменьшает p_{max}, хотя в любой момент сжатия пузырька $p(r) \sim r^{-3\gamma}$ и $T(r) \sim r^{-3(\gamma-1)}$), объясняется тем, что рост γ значительно увеличивает минимальный радиус пузырька, т.е. уменьшается степень его сжатия для реальных и идеальных газов.

Таким образом, тепловая теория не может объяснить значительное увеличение интенсивности многопузырьковой сонолюминесценции (СЛ) при добавлении благородных газов. В то же время предположение об электрическом механизме СЛ [15–17] естественно объясняет усиление СЛ, так как при этом уменьшается потенциал ионизации или возбуждения парогазовой смеси в кавитационном пузырьке. То, что процессы испарения и конденсации в сжимающемся пузырьке не успевают происходить, значительно уменьшает A и соответственно T_{max} и еще сильнее p_{max}. На рис. 3 приведена качественная зависимость температуры и давления от безразмерного объема пузырька $(r/R_m)^3$ при его сжатии для случаев реального и идеального газа внутри кавитационного пузырька при двух значениях γ.

Согласно (22), (26) и (27), неидеальность парогазовой смеси в кавитационном пузырьке при адиабатическом сжатии и умеренных звуковых давлениях (меньше 10 атм) практически не влияет на A, T_{max} и p_{max}. Учет теплопередачи для идеального газа в кавитационном пузырьке [12,13] уменьшает T_{max} в ~2 раза, а p_{max} – на порядок, r_{min} (без учета неидеальности) увеличивает в 2 раза. Неидеальность газа в пузырьке может существенно увеличить теплообмен между пузырьком и жидкостью, так как на конечной стадии сжатия, когда температура в пузырьке наибольшая, средняя по времени площадь поверхности пузырька существенно увеличивается (см. (21)).

МАКСИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ СТЕНКИ ПУЗЫРЬКА

Для определения радиуса пузырька r^* в момент, когда скорость его стенки максимальна, продифференцируем формулу (20) по r и, приравнивая производную нулю, получим трансцендентное уравнение относительно r^*:

$$\frac{A}{\gamma} = \left(\frac{R_m^3}{(r^*)^3 - b_1^3}\right)^{\gamma-1}[1 + \delta(r^*)], \quad (28)$$

где введена функция

$$\delta(r^*) \equiv \frac{\gamma - 1}{\gamma[(r^*/b_1)^3 - 1]}.$$

Из формулы (28) для идеальной парогазовой смеси внутри пузырька (когда $b_1 = 0$ и $\delta = 0$) получим известное соотношение:

$$r_{id}^* = R_m(\gamma/A)^{1/3(\gamma-1)}. \quad (29)$$

Согласно (20) и (21), имеем $r^* > r_{id}^*$, причем отношение (r^*/r_{id}^*) увеличивается с ростом интенсивности звукового поля. При увеличении интенсивности звука $r_{id}^* \longrightarrow 0$, а $r^* \longrightarrow b_1$.

Определим $\dot r_{max}$ для идеальной парогазовой смеси в пузырьке из (29) и (20):

$$\dot r_{max}^{id} = \left[\frac{2(p_{gmin} + p_s)}{3\rho}\right]^{1/2}\left[\frac{p_h + \langle p_m\rangle}{3\gamma(p_{gmin} + p_s)}\right]^{\gamma/2(\gamma-1)}. \quad (30)$$

Из формулы (30), полученной из уравнения НН* (8), ясно, что с увеличением γ максимальная скорость убывает. Действительно, при $\gamma \longrightarrow 1$ имеем $\dot r_{max} \longrightarrow \infty$, при $\gamma = 4/3$ показатель степени после квадратных скобок равен 2, при $\gamma = 5/3$ он равен 5/4. Таким образом, добавление инертных газов в кавитационный пузырек уменьшает максимальную скорость его стенки. С помощью аналогичных выкладок из уравнения НН (4) для идеально-

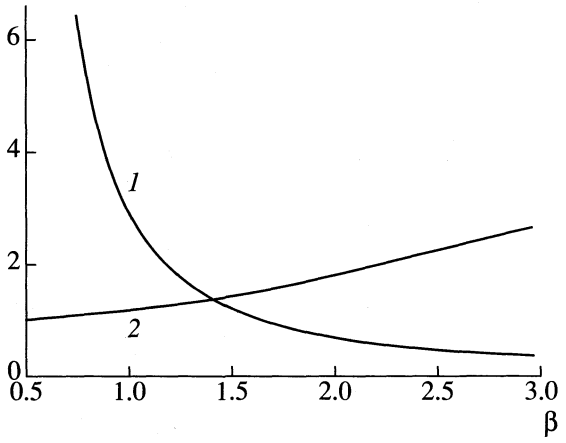


Рис. 4. Универсальные зависимости функции ψ (*1*) и $\dot{r}^{id}_{max}/\dot{r}_{max}$ (*2*) от параметра β согласно формулам (33) и (34).

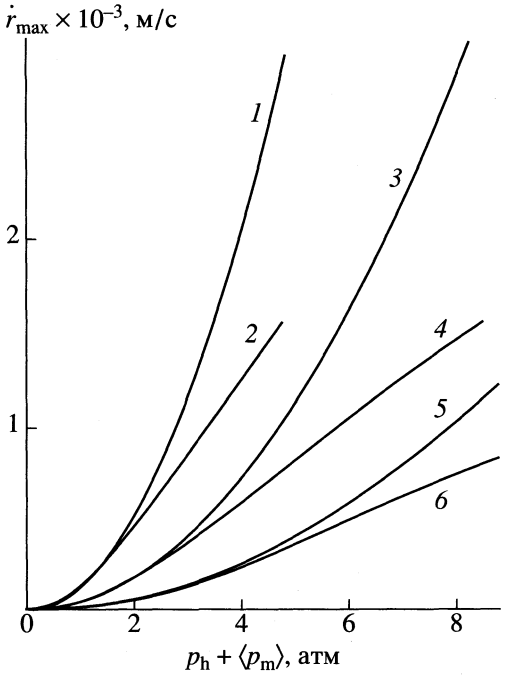


Рис. 5. Зависимости максимальной скорости $\dot{r}_{max}$ от суммы $(p_h + \langle p_m \rangle)$ при различных давлениях $p_{ад}$ парогазовой смеси в пузырьке в начальный момент его сжатия: *1*, *2* – 0.025; *3*, *4* – 0.05; *5*, *6* – 0.1 атм с учетом неидеальности (*2*, *4*, *6*) и без него (*1*, *3*, *5*).

го газа в пузырьке с условием на границе пузырька (3) можно получить похожую формулу:

$$\dot{r}^{id}_{max} = \left(\frac{2p_{gmin}}{3\rho}\right)^{1/2}\left[\frac{p_h + \langle p_m \rangle}{3\gamma p_{gmin}}\right]^{\gamma/2(\gamma-1)}, \qquad (31)$$

причем $\dot{r}^{id}_{max}$ из (31) оказывается значительно больше, чем $\dot{r}^{id}_{max}$ для идеальной парогазовой смеси в пузырьке согласно модифицированному уравнению НН* (8), которое приводит к формуле (30). Таким образом, некорректный учет зависимости давления пара от радиуса пузырька при его сжатии по уравнению НН (4) приводит к нереально высоким скоростям "схлопывания" пузырька; скорость по формуле (30) значительно меньше, чем при расчете по уравнению НН (4), но лучше согласуется с экспериментом [1].

Комбинируя уравнения (20) и (28), выразим максимальную скорость стенки пузырька с учетом неидеальности парогазовой смеси через параметр δ:

$$\left(\frac{\dot{r}^{id}_{max}}{\dot{r}_{max}}\right)^2 = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma-(1+\delta)^{-1}}\right)\times$$
$$\times\left[(1+\delta)^{1/(\gamma-1)} + \left(\frac{b_1}{R_m}\right)^3\left(\frac{A}{\gamma}\right)^{1/(\gamma-1)}\right]. \qquad (32)$$

Система уравнений (28) и (32) определяет $\dot{r}_{max}$ и показывает, как изменяется максимальная скорость стенки пузырька при учете неидеальности парогазовой смеси.

При эффективном расширении пузырька в воде независимо от сорта газа внутри него, с большой точностью $\gamma \approx 4/3$ (см. (7) и (16)), и формулы для определения $\dot{r}_{max}$ можно существенно упростить. Введем новую переменную $\psi \equiv [(r^*/b_1)^3 - 1]$, показывающую, насколько близко приближается радиус, при котором скорость стенки пузырька максимальна, к b_1, причем $\psi \longrightarrow \infty$ при $b_1 \longrightarrow 0$. При этом $\delta = 1/4\psi$, и уравнения (28) и (32) можно переписать в виде

$$\left(1 + \frac{1}{4\psi}\right)/\psi^{1/3} = 3\beta/4, \qquad (33)$$

$$\left(\frac{\dot{r}^{id}_{max}}{\dot{r}_{max}}\right)^2 = \left(\left(\frac{3\beta}{4}\right)^3(1+\psi)\right)/\left(4 - \frac{3}{1+(4\psi)^{-1}}\right), \qquad (34)$$

$$r^* = b_1(1+\psi)^{1/3}, \qquad (35)$$

где параметр β определяется формулой (23). Из формул (33) и (34) следует, что ψ и $(\dot{r}^{id}_{max}/\dot{r}_{max})$ являются функциями только одного параметра β, эти функции построены на рис. 4. На рис. 5 приведена зависимость максимальной скорости $\dot{r}_{max}$ и $\dot{r}^{id}_{max}$ (см. (30)) от суммы $(p_h + \langle p_m \rangle)$ при различных давлениях $p_{ад}$ парогазовой смеси в пузырьке в начальный момент его сжатия. Согласно рис. 5, при расчете по уравнению НН* (8) для идеальной парогазовой смеси, если $\dot{r}^{id}_{max} = c_0$ (скорости звука в невозмущенной жидкости, в воде $c_0 = 1500$ м/с), учет неидеальности уменьшает максимальную скорость в ~1.5 раза. Учет неидеальности умень-

шает $\dot{r}_{max}$ даже несколько больше, чем учет сжимаемости жидкости: согласно [18], учет сжимаемости жидкости по уравнению Кирквуда–Бете [10] при $\dot{r}^{id}_{max} = c_0$ (см. (30)) уменьшает максимальную скорость в ~1.4 раза, а по уравнениям, использующим квазиакустическое приближение (например, уравнение Келера [19]), $\dot{r}_{max}$ уменьшается в ~1.25 раза. Заметим, что $\dot{r}_{max} = c_0$ при $\dot{r}^{id}_{max} \sim$ $\sim (2–3)c_0$, т.е. неидеальность парогазовой смеси может существенно уменьшить максимальную скорость стенки кавитационного пузырька.

Учет конечности скоростей испарения и конденсации пара значительно увеличивает пределы применимости уравнений, не учитывающих сжимаемость жидкости. Из рис. 5 для воды при $T_\infty =$ $= 300$ K получим предел применимости уравнений, не учитывающих сжимаемость жидкости (при $p_{ад} \approx p_s = 0.025$ атм и $\dot{r}^{id}_{max} = 1500$ м/с): $(p_h +$ $+ \langle p_m \rangle) \le 3.3$ атм, что может наблюдаться только при звуковых давлениях $p_m > 10$ атм. Дополнительный учет неидеальности парогазовой смеси увеличивает этот предел в ~1.5 раза: $\dot{r}_{max} = c_0$ при $(p_h + \langle p_m \rangle) \le 4.8$ атм, т.е. при $p_m > 15$атм. Для уравнений, не учитывающих эти факторы, согласно уравнениям НН (4) и (31), при $p_{gmin} = 0$ имеем $\dot{r}^{id}_{max} \longrightarrow \infty$ при любом p_m.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ КИРКВУДА–БЕТЕ И КЕЛЕРА–МИКСИСА

Поправки к уравнениям динамики пузырька (учет неидеальности парогазовой смеси и рассмотрение пара как газа при сжатии пузырька) без труда переносятся и в уравнения, учитывающие сжимаемость жидкости (Кирквуда–Бете [10] и Келера [19]).

Модифицированное уравнение Кирквуда–Бете имеет вид

$$r\ddot{r}(1 - M) + 3(1 - M/3)(\dot{r})^2/2 - \\ -(1 + M)H - M(1 - M)r\partial H/\partial r = 0, \qquad (36)$$

где M – число Маха $M = \dot{r}/[c_0^2 + (n - 1)H]^{1/2}$; c_0 – скорость звука в невозмущенной жидкости, H – энтальпия на поверхности пузырька

$$H = \frac{L^{1/n_0}}{\alpha\rho_ж}[(p_{gv} - 2\sigma/r - 4\mu r/r + B)^\alpha - \\ -(p_h - p_m \sin\omega t + B)^\alpha],$$

здесь $\alpha = (n_0 - 1)/n_0$, константы L, B и n_0 – коэффициенты в уравнении состояния жидкости Тэта (для воды $L = 3001$ атм, $B = 3000$ атм, $n_0 = 7$), величина p_{gv} определяется формулами (3) и (6) для фазы растяжения и сжатия соответственно.

Модифицированное уравнение Келера–Миксиса может быть записано в виде

$$r\ddot{r}(1 - M) + \frac{3(1 - M/3)(\dot{r})^2}{2} = \\ = \frac{r}{\rho_ж c}\frac{d(p_{gv} - 2\sigma/r - 4\mu\dot{r}/r)}{dt} + \qquad (37)$$

$$+ \frac{1 + M}{\rho_ж}\left[p_{gv} - \frac{2\sigma}{r} - \frac{4\mu\dot{r}}{r} - [p_h - p_m \sin\omega(t + r/c)]\right].$$

Авторы благодарят фонд COPERNICUS (контракт ERB IC15-CT98-0808) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach, 1995. 543 p.
2. *Маргулис М.А., Максименко Н.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 656.
3. *Church C.* // J. Acoust. Soc. Amer. Suppl. 2. 1991. V. 89. P. 1862.
4. *Gaitan D.F., Crum C.C., Churh C.C., Roy R.A.* // J. Acoust. Soc. America. 1992. V.91. P. 3166.
5. *Barber B.P., Putterman S.J.* // Nature. 1991. V. 352. P. 318.
6. *Löfstedt R., Barber P.B., Putterman S.J.* // Phys. Fluids. A5. 1993.P. 2911.
7. *Маргулис М.А.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. С. 263.
8. *Plesset M.S.* Bubble Dynamics. Cavitation in Real fluids. N.Y., 1965.
9. *Флин Г.* Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. Т. 1Б. С. 7.
10. *Акуличев В.А.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберг. М.: Наука, 1968. С. 129.
11. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
12. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 159.
13. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Там же. 1981. Т. 55. С. 323.
14. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Там же. 2000. Т. 74. С. 875.
15. *Маргулис М.А.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 1885.
16. *Маргулис М.А.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 1497.
17. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 1890.
18. *Перник А.Д.* Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966.
19. *Keller J.B., Miksis M.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V. 68. P. 628.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 562–567

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.75 + 541.1

РАСЧЕТ СЖИМАЕМОСТИ И ВЯЗКОСТИ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

© 2001 г. Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров

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

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

Проведен расчет сжимаемости и сдвиговой вязкости гелия, водорода, азота, метана и диоксида углерода в широком диапазоне давлений. Для учета неидеальности указанных газов использована модифицированная модель решеточного газа, учитывающая собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты прямых корреляций ближнего порядка. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными для указанных газов. Обсуждены проблемы и перспективы использования решеточной модели как эффективного средства для быстрых и достаточно точных самосогласованных оценок равновесных и кинетических характеристик реальных газов.

Теоретическое определение термодинамических и кинетических характеристик реальных газов как в области существования экспериментальных данных, так и за ее пределами остается "постоянной" актуальной задачей вследствие естественной ограниченности диапазона и степени подробности экспериментального исследования. Это касается даже наиболее изученных газов, используемых в традиционных химических технологиях и многих технических приложениях при давлениях $p \leq 100$ МПа [1–7]. К настоящему времени разработаны различные теоретические концепции, позволяющие строить широкодиапазонные уравнения состояния, разные по точности, области применимости и практической целесообразности. Однако до сих пор не решена проблема построения уравнения состояния, справедливого как для умеренных, так и для высоких плотностей, сочетающего в себе точность и простоту расчетов и пригодность для практических приложений [8–12].

Современные численные методы статистической физики Монте-Карло и молекулярной динамики расчета свойств реальных газов позволяют получить достаточно точные результаты [13, 14], однако, они требуют больших затрат времени, что сдерживает их применение в решении оптимизационных задач организации процессов. Еще бóльшую проблему по сравнению с проблемой построения уравнений состояний составляет задача построения уравнений для расчета кинетических коэффициентов переноса в широких диапазонах изменения температур и давлений, в том числе, и в двухфазных областях.

Одним из теоретических подходов статистической физики конденсированных фаз, позволяющем, в принципе, удовлетворить требованиям быстродействия расчетов и обеспечения их точности, является модель решеточного газа [15–17]. Она учитывает собственный объем атомов и молекул и их взаимодействие между собой в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты прямых корреляций. Данная модель нашла широкое распространение при описании парожидкостного равновесия, растворов сложных молекул и полимеров, явления адсорбции на разных границах раздела фаз и поверхностно-активных веществ, мицелл, жидких кристаллов и разных кинетических процессов [17–20]. Принципиально важное значение имеет тот факт, что в отличие от других существующих моделей, только в данной модели обеспечивается самосогласованное описание равновесных и кинетических характеристик с помощью единого набора молекулярных параметров [17, 20].

Данная модель может быть применена и для расчетов равновесных и кинетических характеристик газообразной фазы, хотя ранее отмечалось [19], что ее применение уступает традиционным вириальным разложениям. Ситуация меняется, если использовать модифицированную модель решеточного газа, учитывающую сжимаемость решеточной структуры, а также концентрационную и температурную зависимости параметров межчастичных взаимодействий. Впервые такая модифицированная модель для описания газовой фазы была апробирована на примере атомов аргона [21]. Модифицированный вариант модели обеспечил в широком концентрационном интервале хорошее количественное согласие с экспериментальными данными для фактора сжимаемости и вязкости.

В данной работе аналогичный вариант модифицированной модели решеточного газа используется для расчета и анализа сжимаемости и сдвиговой вязкости в широком диапазоне давлений объемной фазы для следующих газов: He, H_2, N_2, CO_2 и CH_4. Проводится сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными и обсуждается перспектива применения данной модели.

МОДЕЛЬ

В модели решеточного газа [15–17] рассматриваемый объем системы V_b разбивается на совокупность элементарных объемов (ячеек) v_0, совпадающих по размеру с объемом молекул. Отношение $V_b/v_0 = N_{max}$ определяет число узлов решеточной структуры, которая характеризуется числом ближайших соседей z. Ячейка может быть занята молекулой A или свободна (занята вакансией V). При использовании решеточных моделей обычно применяют квазихимическое приближение парных взаимодействий частиц, учитывающее эффекты прямых корреляций. Будем характеризовать концентрацию флюида с помощью величины $\theta = N/N_{max} = v_0N/V_b$, которая представляет собой долю частиц N по отношению к локальному объему, плотно упакованному частицами V_b. Обозначим число узлов r-й координационной сферы узла через $z(r)$ ($z(1) \equiv z$). Расстояния между узлами будем измерять в номерах координационных сфер. Обозначим энергетический параметр взаимодействия (характеризующего среднюю энергию взаимодействия) частиц на расстоянии r через $\varepsilon(r)$, $1 \le r \le R$, R – радиус потенциала межчастичного взаимодействия. Используем модифицированный вариант решеточной теории, учитывающий парные взаимодействия на произвольных расстояниях и тройные взаимодействия ближайших частиц [17], а также сжимаемость решеточной структуры [22, 23].

Для сжимаемой решетки вместо решеточных параметров латерального взаимодействия $\varepsilon(r)$ необходимо использовать потенциалы межчастичных взаимодействий, являющиеся функциями от расстояния между молекулами. Для молекул флюида будем использовать потенциал Леннард-Джонса

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

где ε_0 – глубина потенциальной ямы, σ – параметр потенциала, отвечающий размеру твердой сферы частицы. Величина постоянной решетки λ определяется из условия минимума энергии Гиббса системы [22, 23]. Считая, что решеточная структура сохраняет свое подобие при произвольных плотностях флюида, получаем, что все значения $z(r)$ сохраняются теми же, что и для жесткой решетки, а расстояния между первыми и последующими соседями связаны соотношениями: $r = \lambda\eta_r$, где λ – расстояние между ближайшими соседями, η_r – числа подобия для разных расстояний r.

В работе использовалась решеточная структура $z = 6$ (которая дает наилучшее описание объемных критических параметров [16, 17, 24, 25]) и для четырех ближайших соседей $R = 4$ имеем $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = \sqrt{2}$, $\eta_3 = \sqrt{3}$, $\eta_4 = 2$. В простейшем случае искомое значение λ легко определяется в явном виде

$$\lambda = \sigma[2\Sigma_r z(r)\theta_{AA}(r)(\eta_r)^{-12}/\Sigma_r z(r)\theta_{AA}(r)(\eta_r)^{-6}]^{1/6}.$$

где $\theta_{AA}(r)$ – вероятность нахождения двух частиц на расстоянии r. Они определяются как $\theta_{AA}(r) = \theta t(r)$, $t(r) = 1–2(1 - \theta)/(1 + \delta(r)]$, $\delta(r) = [1 + 4\theta(1 - \theta)[\exp(\beta\varepsilon(r) - 1)]^{1/2}$, $\beta = 1/kT$ (k – константа Больцмана). В результате параметры латерального взаимодействия становятся функциями плотности флюида и (неявно) температуры системы $\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/\eta_r\lambda)^{12} - (\sigma/\eta_r\lambda)^6]$. Тройные взаимодействия учитывались в виде концентрационной зависимости парного потенциала для ближайших соседей [17, 26]: $\varepsilon(1|\theta) = \varepsilon(1)(1 - d_e\theta)$, где d_e – отношение вклада тройных взаимодействий к вкладу парных взаимодействий ближайших соседей. Полная температурная и концентрационная зависимость параметра межчастичного взаимодействия использовалась в виде:

$$\varepsilon(1|\theta) = \varepsilon(1)(1 - d_e\theta\delta_{1,r})(1 + u/T),$$

где $\delta_{1,r}$ – дельта-функция (равна единице для первой координационной сферы), u – температурный фактор зависимости энергетического параметра.

Уравнение состояния в решеточной модели записывается как [17]

$$\beta p v_0 = -\ln(1 - \theta) - \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{R} z(r)\ln[\theta_{vv}(r)/\theta_v], \quad (1)$$

где p – давление, $\theta_v = 1 - \theta$, и $\theta_{vv}(r) = 1 - 2\theta + \theta_{AA}(r)$, $\theta \equiv \theta_A$, $\beta = 1/kT$.

Для расчета коэффициента сдвиговой вязкости η используем выражение (оно получается на базе модели Эйринга [27] и ее модификации для неидеальных реакционных систем [22, 28]):

$$\eta = \eta_0/k_{ef}, \quad k_{ef} = U^{AV}(\rho)/\theta, \quad (2)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2}/\pi\sigma^2$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, σ – диаметр молекулы, k_{ef} – эффективная константа скорости перескока частиц; $U^{AV}(\rho)$ – средняя скорость перескока частицы на расстояние ρ (ρ – длина перескока частицы A из ячейки f в вакантную ячейку g), в

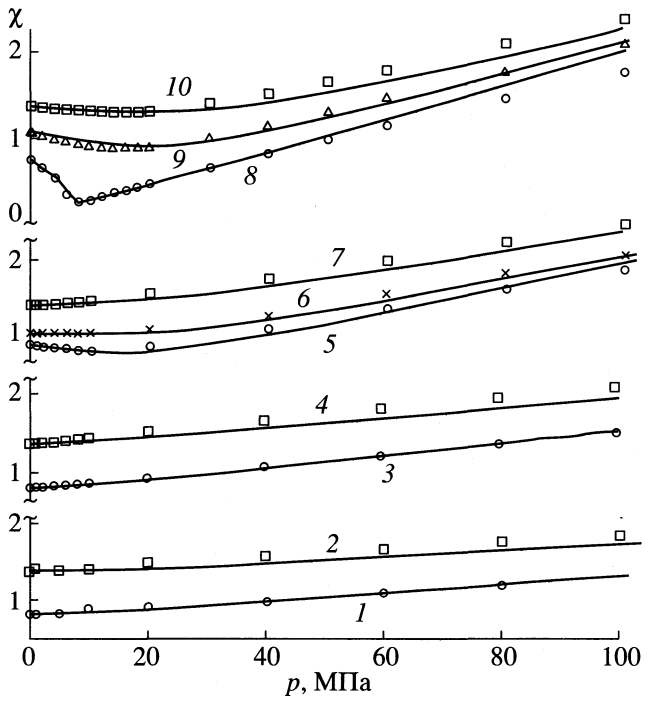


Рис. 1. Зависимости коэффициента сжимаемости χ некоторых газов от давления p; кривые – расчет, точки – эксперимент: гелий при 223 (*1*) и 373 K (*2*) [1, 4]; молекулярный водород при 223 (*3*) и 373 K (*4*) [1, 3]; молекулярный азот при 223 (*5*), 273 (*6*) и 373 K (*7*) [1, 5]; метан при 203 (*8*), 298 (*9*) и 373 K (*10*) [1, 6].

простейшем варианте теории она выражается как [17, 20]:

$$U_{fg}^{AV}(\rho) = [(8/\pi m\beta)^{1/2}/(4\rho)]\theta_{fg}^{AV}(\rho)T_{fg}^{AV}(\rho),$$

$$T_{fg}^{AV}(\rho) = \prod_{r=1}^{R}\prod_{\omega_r}^{\pi_r}\prod_{h}\sum_{j=A}^{V}\frac{\theta_{fh}^{Aj}(r_1)\theta_{gh}^{Vj}(r_2)}{\theta_f^A\theta_g^V\theta_h^j}\times \quad (3)$$

$$\times \exp\{\beta[\delta\varepsilon_{fh}^{Aj}(r_1) - \delta\varepsilon_{gh}^{Vj}(r_2)]\},$$

где функция T описывает влияние межмолекулярных взаимодействий на перескок мигрирующей частицы (см. подробнее [17, 20]); $\delta\varepsilon_{fg}^{ij}(r) = \varepsilon_{fg}^{*ij}(r) - \varepsilon_{fg}^{ij}(r)$, ε_{fg}^{*ij} – параметр взаимодействия активированного комплекса движущейся частицы с соседями.

При малых плотностях вязкость меняется линейно с изменением θ. Следует отметить изменение характера зависимости коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для разных плотностей. При малых плотностях величина $\eta \sim T^{1/2}$ [10], а при больших – имеем экспоненциальную зависимость от температуры, как и в традиционной модели Эйринга [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты сжимаемости и вязкости гелия, водорода, метана и азота проводились для рассматриваемых газов в диапазонах температур $T_c < T < 400$ K и давлений $p_c < p < 100$ МПа, в которых наиболее полно представлены экспериментальные результаты. Этот диапазон давлений и температур относится к надкритической области данных газов. Критические параметры рассматриваемых газов (температура T_c и давление p_c) приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены параметры потенциала Леннард-Джонса [29], принимаемые за номинальные при расчетах.

Результаты описания экспериментальных данных для гелия, водорода, метана и азота представлены на рис. 1 в виде зависимостей коэффициента сжимаемости $\chi = pV_b/(p_sV_s)$ от давления (индекс "*s*" означает стандартные условия: 1 атм и 0°C). Расчеты проведены для разных температур. Параметры модели (α_0, d_e) подбирались при наименьшей температуре и по кривым для более высоких температур определялся параметр u. На рис. 2 по-

Таблица 1. Критические величины рассматриваемых газов [29]

Молекула	T_c, K	p_c, МПа	V_c, см^3/моль	RT_c/p_cV_c	Молекула	T_c, K	p_c, МПа	V_c, см^3/моль	RT_c/p_cV_c
He	5.20	2.25	61.55	3.082	CO_2	304.16	72.83	94.23	3.639
H_2	33.20	12.80	69.68	3.055	CH_4	190.25	45.60	98.77	3.466
N_2	125.97	33.49	90.03	3.422					

Таблица 2. Параметры потенциала Леннард-Джонса и вязкость при стандартных условиях (T = 273.16K, p = 0.1 МПа) [29]

Молекула	M	σ, Å	ε/k, K	ε, ккал/моль	$\eta_{st} \times 10^4$, Па с
He	4	2.7 (2.63)	6.03 (6.03)	0.0204	0.1887
H_2	2.016	2.968 (2.92)	33.3 (37.02)	0.0665	0.0850
N_2	28.016	3.681 (3.72)	91.46 (95.9)	0.0746	0.1674
CO_2	44	3.996 (4.57)	190.0 (185)	0.3800	0.1380
CH_4	16.031	3.822 (3.81)	136.5 (142.7)	0.2972	0.1033

Примечание. В скобках указаны данные [10].

казаны безразмерные плотности молекул θ, отвечающие кривым рис. 1 в области давлений до 1000 атм.

На рис. 3 приведены полученные в работе зависимости коэффициента динамической вязкости от давления для гелия и водорода, а на рис. 4а кривые вязкости для молекул азота при двух температурах как функции давления. На рис. 4б представлены те же самые зависимости как функции плотности газовой фазы. За единицу амага выбрана плотность азота при стандартных условиях [1, 29]. Наконец, на рис. 5 показаны кривые сжимаемости для молекул CO_2 вблизи критической области. В табл. 3 дана сводка параметров, отвечающих представленным кривым. Величины диаметров частиц σ в табл. 3 подобраны так, чтобы совпадали теоретические и используемые экспериментальные значения вязкости при стандартных условиях. Параметр α* определялся по экспериментальным кривым зависимости вязкости от давления при неизменных параметрах, найденных из кривых сжимаемости на рис. 1 и вязкости при нулевых заполнениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины энергетических параметров леннард-джонсовских потенциалов при расчетах использовались в качестве базовых. Тем не менее, из-за достаточно сильного разброса в величинах экспериментальных данных часть параметров пришлось согласовывать между собой при нулевых заполнениях. Напомним, что в рамках модели решеточного газа все характеристики рассматриваемой системы в области идеального газа предполагаются известными. Сама модель ориентирована на экстраполяцию поведения этих характеристик в область больших концентраций молекул.

Данные рис. 1 показывают, что модель решеточного газа удовлетворительно отражает основные особенности коэффициента сжимаемости газов до 1000 атм для разных температур. Кривые рис. 2 иллюстрируют, как плотность газовой фазы для всех систем меняется в зависимости от давления в интервале до 1000 атм. Для наименее сжимаемого газа (гелия) эта область давлений отвечает менее 20% заполнения объема, для наиболее сжимаемого газа (метана) – заполнению до 98% объема. Модель также позволяет получить правильное описание вязкости в том же диапазоне давлений для атомов гелия и молекул водорода для двух температур (рис. 3).

При описании вязкости азота в интервале до 300 атм модель правильно описывает концентрационное поведение и пересечение кривых для двух температур, отличающихся между собой на 50 K (рис. 4). Те же вязкости как функция плотности не дают пересечения. Этот нетривиальный

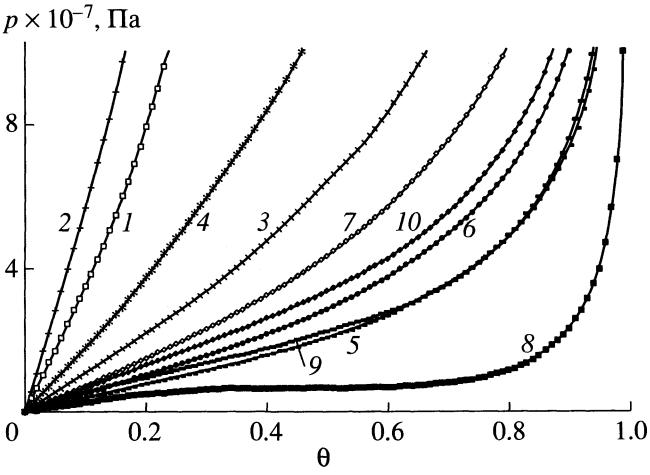


Рис. 2. Зависимости давлений от степени заполнений узлов решеточной модели, *1–10* – см. рис. 1.

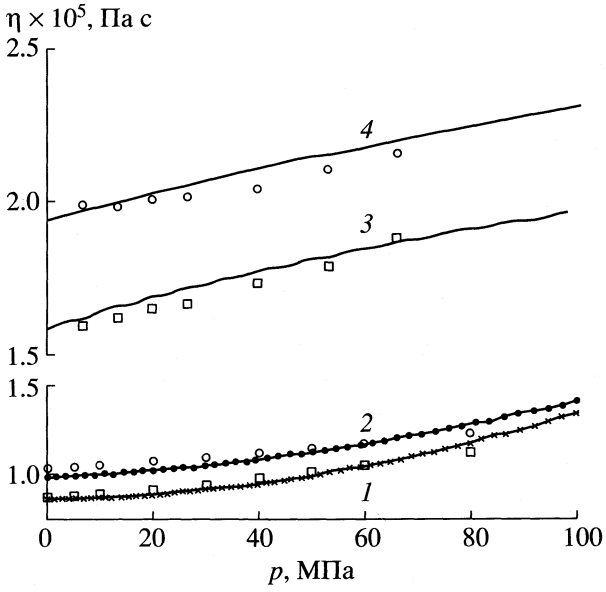


Рис. 3. Зависимости коэффициента динамической вязкости H_2 [1, 3] (*1*, *2*) и He [1, 4], (*3*, *4*) от давления *p* (кривые – расчет, точки – эксперимент) при различных температурах: *1* – 288, *2* – 373, *3* – 223, *4* – 298 K.

эффект при изменении температуры газа на относительно небольшую температуру (при достаточно "обычном" изменении плотности газа от давления в окрестности кривых 6 и 7 на рис. 1 и 2)

Таблица 3. Параметры модели, отвечающие кривым на рис. 1, 3–5

Молекула	α_0	σ	d_e	*u*, K	α*
He	1	2.6	20	223	0.45
H_2	0.6	2.75	0.5	288	1.9
N_2	1.25	3.7	0.5	500	0.85
CO_2	0.6	3.996	0	273	–
CH_4	0.6	3.758	0	300	1.0

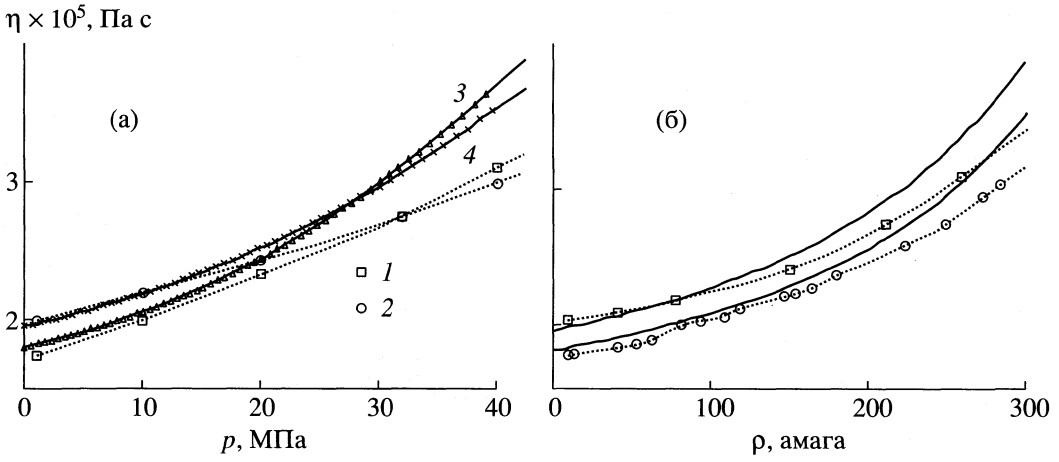


Рис. 4. Зависимости коэффициента динамической вязкости η молекулярного азота от давления *p* (а) и плотности ρ (б); *1* и *2* – эксперимент [1, 29] при 298 и 348 K соответственно, кривые *3* и *4* – расчет при тех же температурах.

не имеет своего описания в рамках вириальных уравнений [29]. Зависимости вязкости от давления и плотности (рис. 3) правильно качественно описываются данной моделью. При более высоких давлениях модель дает завышение относительно эксперимента. Вопрос о природе такого поведения остается пока открытым, так как эксперименты по сжимаемости и вязкости независимы друг от друга, и, возможно, их точности несопоставимы (чтобы решить этот вопрос необходимо привлечь для описания дополнительный независимый эксперимент, например, по теплоемкости). Кроме того, для данной системы получено $\alpha_0 > 1$, что также ставит вопрос о надежности эксперимента (согласно теории [30], величина $\alpha_0 \leq 1.0$, что выполняется для всех остальных исследованных систем).

Из рис. 5 следует, что даже вблизи критической области модель дает удовлетворительное описание поведения газовой фазы для надкритической температуры, и для подкритической температуры правильно описывает газовую фазу

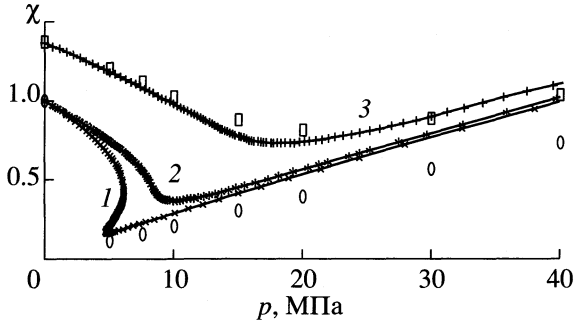


Рис. 5. Зависимости коэффициента сжимаемости χ углекислого газа от давления *p*.Точки – эксперимент [1, 2], кривые – расчет, *1* и *2* – 273, *3* – 373 K; $\alpha_0 = 1$ (*1*) и 0.6 (2).

(кривые *1* и *2*). (В области, где происходит процесс конденсации газа, кривая *1* имеет два значения плотности при фиксированном давлении.) Завышение кривых в двухфазной области совершенно естественно, так как конденсация не учитывалась в данном расчете. (Согласно [31], учет двухфазности состояний флюида при температурах ниже критической дает линейную зависимость сжимаемости, что полностью соответствует экспериментальным данным в интервале от 50 до 1000 атм [1, 2].)

Особо следует остановиться на результатах для атомов гелия. Полученное большое значение параметра d_e означает изменение характера взаимодействия между атомами гелия при определенном значении его концентрации на противоположный: притяжение атомов при малых плотностях сменяется их отталкиванием при увеличении концентрации. Этот факт находится в полном соответствии с известными данными о жидком гелии [32], в котором среднее расстояние между атомами составляет 4.44 Å, что значительно превышает размер ячейки, выбранной при малых плотностях порядка размера σ потенциала Леннард-Джонса. Поэтому, чтобы удовлетворить такому резкому изменению среднего расстояния между атомами гелия для разреженной и плотной фаз, параметры модели должны обеспечивать эффективное отталкивание ближайших атомов. Для молекул водорода, экспериментальные данные для которого относительно слабо отличаются от аналогичных величин для атомов гелия, тот же самый параметр имеет обычные значения (т.е. $0 < d_e < 1.0$, как, например, и для молекул азота), и смены характера взаимодействия (определяемого знаком энергетических параметров) не происходит.

Таким образом, несмотря на упрощения, модифицированная модель решеточного газа обеспечивает удовлетворительное согласие с экспери-

ментальными данными, и получаемые параметры модели имеют строгий физический смысл, в частности, учитывается специфика характера взаимодействия между частицами флюида.

Модель решеточного газа обладает существенными потенциальными возможностями по более точному описанию равновесных и кинетических свойств плотных (неидеальных) газов. В первую очередь, это связано с возможностью уточнения связи между потенциальными кривыми и значениями энергетических параметров [30, 33]. В наших расчетах использована наиболее простая форма связи, факторизующая температурную и концентрационные зависимости параметра ε, хотя между ними существует значительно более сложная связь [33]. Во-вторых, кластерный подход позволяет получить более строгие соотношения для учета вкладов тройных и/или многочастичных взаимодействий [17, 32]. И, наконец, учет скейлингового поведения термодинамических фукнций конденсированной фазы в околокритической области [34] также может существенно улучшить описание газовой фазы. Главный вопрос в совершенствовании указанных связей заключается в поиске компромисса между сохранением точности расчета и быстроты его реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 960 с.
2. *Вукалович М.П., Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 410 с.
3. *Ривкин С.Л.* Термодинамические свойства газов. Справочник. М.: Энергоатоиздат, 1987. 312 с.
4. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д.* Термодинамические свойства гелия. М.: Изд-во стандартов, 1984. 240 с.
5. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977 234 с.
6. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д.* Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1984. 197 с.
7. *Reid R.C., Sherwood T.K.* The properties of gases and liquids. (The restimation and correlation.) N.Y.; San Francisco; Toronto; L.; Sydny: McGraw-Hill Book Company, 1966.
8. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
9. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
10. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
11. *Ferziger J.H., Kaper H.G.* Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam; L.: North-Holland publisishing company, 1972.
12. *Соколова И.А.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во ИТВ РАН. 1992. № 2 (94). С. 36.
13. *Гривцов А.Г.* // Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 16.
14. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
15. *Fisher M.E.* The Nature of Critical Points. Boulder: Univer. Colorad Press, 1965.
16. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. N.Y.: McGraw-Hill Book Company Inc., 1956.
17. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе раздела газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
18. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
19. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
20. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990.V. 34. P. 1.
21. *Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4.
22. *Товбин Ю.К.* // Современная химическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 161.
23. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
24. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 587.
25. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 53. № 9. С. 3020.
26. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2711.
27. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
28. *Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. фи. химии. 1980. Т. 54. С. 3132.
29. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с.
30. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
31. *Товбин Ю.К., Кузнецова О.А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 426.
32. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
33. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
34. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 2254.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 568–572

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.34'73-31:537.31

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $LiCoO_2$

© 2001 г. В. В. Карелина, Д. Г. Келлерман, В. С. Горшков, И. А. Леонидов, М. В. Патракеев

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

Поступила в редакцию 17.01.2000 г.

Определены значения кислородной нестехиометрии и магнитной восприимчивости оксида $LiCoO_2$, указывающие на преобладание в структуре ионов Co^{2+} и кислородных вакансий. Измерениями электропроводности и термо-ЭДС в диапазоне 920–1170 K показано, что соединение $LiCoO_{2-\delta}$ является полупроводником p-типа. Распределение валентности кобальта рассчитано из данных термо-ЭДС с учетом баланса позиций и электронейтральности. Предположено, что три валентных состояния кобальта могут быть представлены константой равновесия процесса диспропорционирования: $2Co^{3+} = Co^{2+} + Co^{4+}$. Установлено, что образование кислородных вакансий не приводит к электронной проводимости n-типа. Сделан вывод о том, что причиной данного явления может быть локализация электронов на кобальтовых узлах и возникновение нейтральных комплексов типа $(Co^{I}_{Co} - V^{\cdot\cdot}_{O} - Co^{I}_{Co})$, практически не взаимодействующих между собой.

Сложный оксид $LiCoO_2$ со слоистой структурой, допускающей практически полную деинтеркалацию щелочного металла, привлекает внимание исследователей как перспективный катодный материал. Поэтому значительная часть публикаций посвящена изучению электрохимии данного соединения. Транспортные свойства $LiCoO_2$ менее изучены. В работе [1] показано, что электроперенос в этом соединении обусловлен наличием электронной проводимости *p*-типа. Авторы [1] рассмотрели термодинамику равновесия $LiCoO_2$ с газовой фазой на основе модели комплектной кислородной подрешетки и образования вакансий в подрешетке кобальта. С другой стороны, как было замечено в [2], возможно образование нестехиометрического $LiCoO_{2-\delta}$ даже при низких температурах. Образование кислородных вакансий сопровождается, как правило, понижением степени окисления переходного металла. Таким образом, остается не выясненным соотношение между концентрациями ионов кобальта разной валентности при изменении температуры и парциального давления кислорода.

В настоящей работе представлены результаты совместного исследования нестехиометрии, магнитных и электрических характеристик $LiCoO_2$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, а также идентифицированы основные процессы образования дефектов в этом оксиде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазный $LiCoO_2$ получали спеканием смеси Co_3O_4 и Li_2CO_3 на воздухе при 850°C в течение 25 ч с последующим медленным охлаждением. Контроль фазового состава осуществляли методом рентгеновского анализа с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 (CoK_α-излучение). По данным РФА, полученный оксид $LiCoO_2$ имел гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки: a = 2.814 Å, c = 14.039 Å. Для измерений высокотемпературной проводимости четырехзондовым методом и определения термо-ЭДС использовали прямоугольные керамические образцы 2 × 2 × 18 мм. Токовые и потенциальные электроды изготовлены из платины. Температурный градиент составлял ~10 K/см. Измеренную термо-ЭДС корректировали с учетом абсолютных значений термо-ЭДС платины. Измерения осуществляли в ячейке из стабилизированного диоксида циркония с униполярной проводимостью по кислороду [3]. Это устройство позволяло менять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцом. Электрические параметры измеряли с помощью универсального нановольтметра Solartron 7081. Термогравиметрическое исследование $LiCoO_2$ проводили на воздухе методом изотермических отжигов с последующей закалкой. Во внимание принимали только разновесные изменения массы, т.е. фиксируемые постоянные при T = const и p_{O_2} = 0.21 атм. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью магнетометра Quantun Desing (SQUID) в температурном интервале 4–300 K и методом Фарадея при 300–1000 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение $LiCoO_2$ сохраняет свою стабильность на воздухе до высоких температур. Термо-

графические исследования $LiCoO_2$ [4] показали, что разложение $LiCoO_2$ вследствие испарения LiO_2 из исходного соединения начинается при температуре выше 1220 K. Учитывая эти данные, мы ограничили наши термогравиметрические измерения температурой 1100 K. При проведении гравиметрического исследования $LiCoO_2$ в интервале 650–1100 K обнаружены заметные изменения массы образца. Их полная обратимость при многократном повторении циклов свидетельствует об исключительно кислородном обмене между газовой фазой и $LiCoO_2$. Процесс интеркаляции–деинтеркаляции описывается реакцией

$$LiCoO_2 = LiCoO_{2-\delta} + (\delta/2)O_2. \qquad (1)$$

Изменение кислородной нестехиометрии δ в зависимости от температуры отжига образца показано на рис. 1. Там же приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости $LiCoO_2$, практически повторяющая ход термогравиметрической кривой. Магнитная восприимчивость стехиометрического $LiCoO_2$ не должна зависеть от температуры в силу того, что трехвалентный кобальт, содержащийся в данном оксиде, находится в низкоспиновом состоянии $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3(e_g)^0$, и, следовательно, магнитный момент на нем равен нулю. Однако результаты магнетохимического исследования [2] свидетельствуют о том, что при повышении температуры в $LiCoO_2$ возникают парамагнитные центры. В работе [2] доказано, что такими центрами являются ионы двухвалентного кобальта в состоянии $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^2(e_g)^2$, образовавшиеся в результате частичного восстановления $LiCoO_2$ по реакции (1). Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается модифицированным законом Кюри–Вейсса, учитывающим экспоненциальное изменение числа парамагнитных центров типа Co^{I}_{Co} в $LiCoO_{2-\delta}$:

$$\chi \approx A_0 + 0.125A_1g^2\mu_0^2e^{-A_2/T}/T, \qquad (2)$$

где A_0 – температурно-независимый парамагнетизм; $A_1 = e^{\Delta S/k}$, $A_2 = \Delta H/k$. Энтропия (ΔS_d = = 60.5 Дж/(моль K)) и энтальпия (ΔH_d = 93.1 кДж/моль) процесса дефектообразования получены из анализа данных магнитной восприимчивости [2]. Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что основными дефектами в $LiCoO_2$ являются ионы $Co^{2+}(Co^{I}_{Co})$ и кислородные вакансии ($V_O^{\cdot\cdot}$).

Дополнительная информация о природе дефектов в оксиде $LiCoO_2$ нами получена при изучении его электрических характеристик в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. На рис. 2 и 3 показаны зависимости термо-ЭДС (α) и электропроводности (σ) $LiCoO_2$

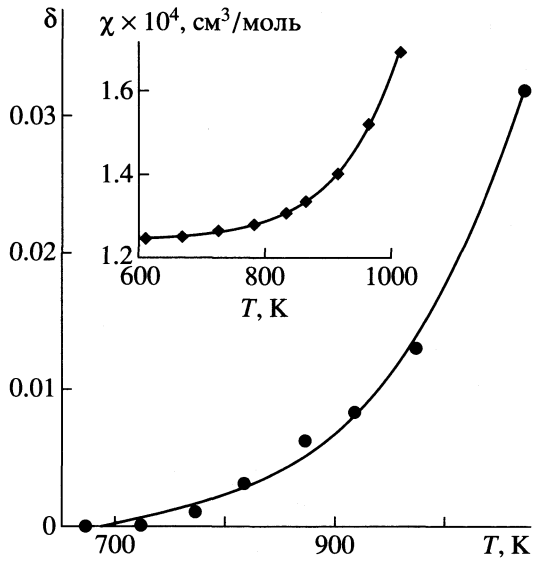


Рис. 1. Изменение нестехиометрии в $LiCoO_{2-\delta}$ в зависимости от температуры отжига образца и температурная зависимость магнитной восприимчивости $LiCoO_2$.

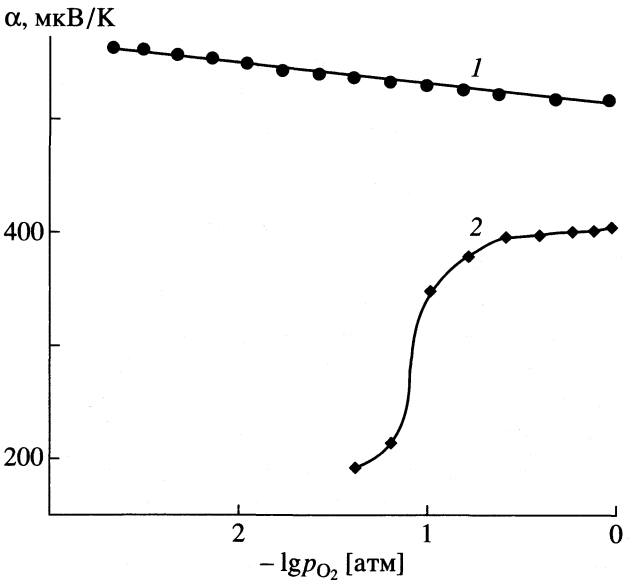


Рис. 2. Зависимости термо-ЭДС $LiCoO_2$ от парциального давления кислорода при 920 (*1*) и 1170 K (*2*).

от p_{O_2} при постоянных температурах. Общей особенностью данных зависимостей является резкое изменение электрических параметров при понижении парциального давления кислорода ниже определенной величины. При 1170 K таким значением является $p_{O_2} \times 10^{-1}$ атм, а при 920 K оно понижается до ~10^{-3} атм. Эти результаты показывают смещение границы стабильности $LiCoO_2$ в зависимости от температуры и давления кислоро-

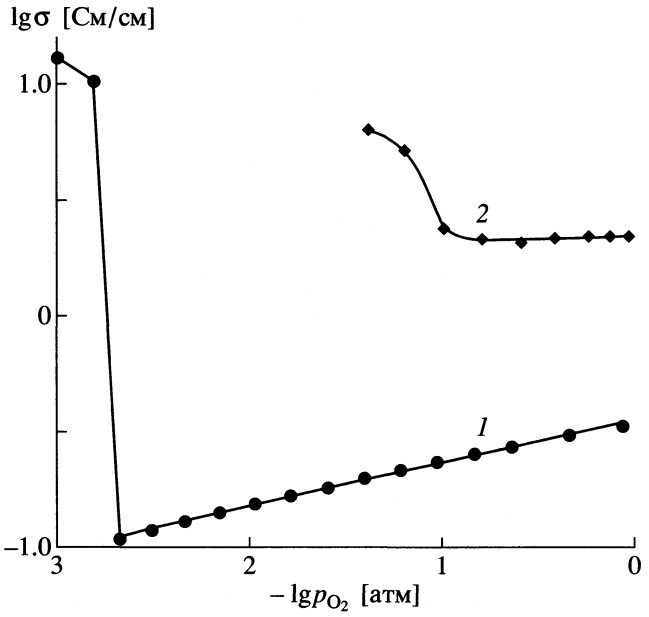


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности $LiCoO_2$ от парциального давления кислорода при 920 (*1*) и 1170 K (*2*).

да. Экстраполяция полученных значений позволяет оценить предельную температуру, до которой сохраняется устойчивость $LiCoO_2$ на воздухе. Она составляет ≈1250 K, что находится в согласии с результатами [4]. Выше этой температуры происходит испарение LiO_2 и РФА показывает наличие следов CoO.

Из сравнения кривых на рис. 3 в области стабильности $LiCoO_2$ видно, что при повышении температуры от 920 K до 1170 K проводимость увеличивается примерно на порядок, показывая полупроводниковый характер проводимости $LiCoO_2$. Термо-ЭДС $LiCoO_2$ в исследованных интервалах температур и давлений принимает только положительные значения (рис. 2) и свидетельствует о том, что носителями заряда являются дырки, связанные с образованием ионов Co^{4+}. Следовательно, в $LiCoO_{2-\delta}$ могут сосуществовать все три валентных состояния кобальта. В соответствии с этим, формульная единица может быть представлена как $Li^+Co_x^{2+}Co_y^{3+}Co_z^{4+}O_{2-\delta}^{2-}$.

Кислородная нестехиометрия (δ) и разновалентные состояния кобальта при $p_{O_2} = 0.21$ атм

T, K	x	y	z	δ
920	0.020	0.978	0.002	0.009
1170	0.106	0.884	0.010	0.048

Зависимость как проводимости, так и термо-ЭДС от парциального давления кислорода отражает изменения концентрации электронных носителей заряда. Так как термо-ЭДС имеет положительный знак, можно предположить, что электроны сильно локализованы на ионах кобальта и не участвуют в переносе заряда. Следовательно, выражение для термо-ЭДС может быть представлено в виде формулы Хейкеса:

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\frac{(l-c)}{c_h}, \qquad (3)$$

где k – константа Больцмана, e – абсолютное значение заряда электрона, $c = (n+p)/N$ и $c_h = p/N$, p – число дырок, n – число электронов, N – число доступных позиций. Выражение (3) можно переписать:

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\frac{y}{z}. \qquad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что уменьшение концентрации дырок при слабо изменяющейся концентрации Co^{3+} приводит к увеличению термо-ЭДС. Такое поведение p_{O_2} наблюдается при понижении p_{O_2} при 920 K. Из рис. 3 видно, что значения электропроводности подтверждают характер изменения концентрации носителей заряда от давления кислорода. Наши данные и ранее полученные результаты [1] показывают уменьшение дырочной проводимости при низких p_{O_2} в диапазоне 820–970 K. Рост проводимости и снижение термо-ЭДС при увеличении температуры свидетельствуют о том, что при этих условиях концентрация носителей заряда (дырок) повышается.

Используя значения термо-ЭДС и содержания кислорода, можно рассчитать концентрации всех трех валентных составляющих кобальта в $LiCoO_{2-\delta}$. Баланс позиций кобальта описывается простым соотношением:

$$x + y + z = 1. \qquad (5)$$

Условие электронейтральности с учетом номинальных зарядов имеет вид

$$1 + 2x + 3y + 4z = 2(1-\delta). \qquad (6)$$

Решая совместно равенства (5) и (6), получаем

$$y + 2z = 1 - 2\delta. \qquad (7)$$

Вычисленные концентрации ионов кобальта в формульной единице $LiCoO_{2-\delta}$ на воздухе при 920 и 1170 K приведены в таблице.

Полученные результаты убедительно подтверждают вывод о преобладании в $LiCoO_{2-\delta}$ ионов Co^{2+} по сравнению с ионами Co^{4+}. Концентрация ионов Co^{2+} не равна величине 2δ, а несколько ее превышает, следовательно, при рассмотрении

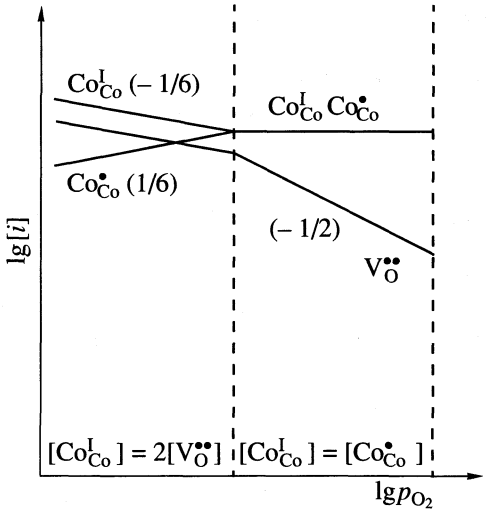


Рис. 4. Изотермические зависимости концентрации дефектов $LiCoO_2$ от давления кислорода.

реакций образования дефектов наряду с реакцией обмена кислородом между $LiCoO_2$ и газовой фазой дополнительно необходимо учитывать протекание диспропорционирования типа:

$$2Co^{3+} = Co^{2+} + Co^{4+}. \qquad (8)$$

Реакция термодинамического равновесия $LiCoO_2$ с кислородом газовой фазы может быть представлена несколькими квазихимическими уравнениями. По одному из вариантов вхождение кислорода в кристаллическую решетку может сопровождаться образованием вакансий в катионных подрешетках:

$$O_2 \longrightarrow 2O^{X}_{O} + V^{III}_{Co} + V^{I}_{Li} + 4h^{\bullet}. \qquad (9)$$

Близкий к этому варианту механизм дефектообразования рассмотрен в работе [1]. Отметим, что в указанной работе при написании реакции не соблюдается баланс узлов кристаллической решетки. Однако реакции с образованием вакансий в катионных подрешетках не могут объяснить наличия кислородной нестехиометрии, заметного количества ионов Co^{2+} и, как следствие, данных по магнитной восприимчивости. Поэтому предпочтительнее представляется следующий механизм равновесия $LiCoO_2$ с газовой фазой:

$$2Co^{X}_{Co} + O^{X}_{O} \longrightarrow V^{\bullet\bullet}_{O} + 2Co^{I}_{Co} + (1/2)O_2. \qquad (10)$$

Согласно этому процессу, доминирующими дефектами являются ионы двухвалентного кобальта и кислородные вакансии. Образование дырок (Co^{4+}) происходит по реакции, которую можно

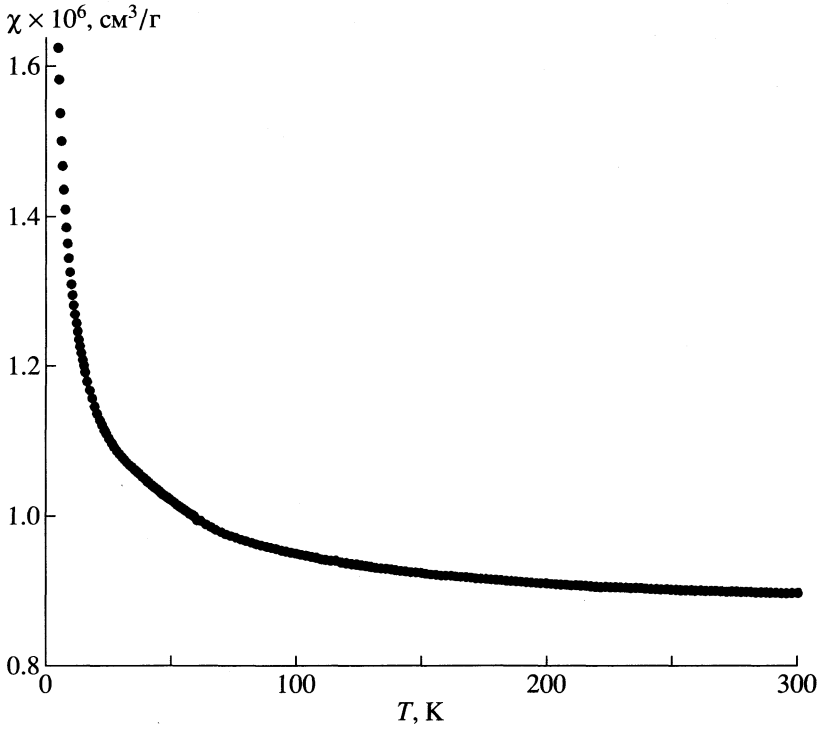


Рис. 5. Низкотемпературная часть политермы магнитной восприимчивости $LiCoO_2$.

представить в символике Крегера–Винка следующим образом:

$$2Co_{Co}^{X} \longrightarrow Co_{Co}^{\cdot} + Co_{Co}^{I}. \quad (11)$$

Используя константы равновесия реакций (10) и (11)

$$K_{10} = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}][Co_{Co}^{I}]^2}{[O_O^X][Co_{Co}^X]^2} p_{O_2}^{1/2}, \quad (12)$$

$$K_{11} = [Co_{Co}^{I}][Co_{Co}^{\cdot}]/[Co_{Co}^{X}]^2,$$

а также условие электронейтральности:

$$[Co_{Co}^{I}] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] + [Co_{Co}^{\cdot}] \quad (13)$$

и полагая, что мольные доли $[O_O^X]$ и $[Co_{Co}^X]$ не слишком меняются при постоянной температуре, несложно рассчитать изменения концентраций дефектов от давления кислорода при T = const (рис. 4). Можно видеть, что концентрация $Co_{Co}^{\cdot}$ в области доминирующих дефектов Co_{Co}^{I} и $V_O^{\cdot\cdot}$ растет с давлением кислорода как $p_{O_2}^{1/6}$, так же как происходит изменение дырочной проводимости при 920 K. Кислородная нестехиометрия изменяется по соотношению $\delta \sim p_{O_2}^{-1/6}$. Аналогичным образом она зависит от давления кислорода и в оксиде $NaCoO_2$ – структурном аналоге $LiCoO_2$ [5]. Таким образом, предложенная модель удовлетворительно описывает процессы разупорядочения и свойства $LiCoO_2$ при изменении парциального давления кислорода.

Образование кислородных вакансий не приводит к росту электронной проводимости *n*-типа. Мы предполагаем, что причиной данного явления может быть локализация электронов на кобальтовых узлах и возникновение нейтральных комплексов типа $(Co_{Co}^{I}–V_O^{\cdot\cdot}–Co_{Co}^{I})$. Комплексы между собой практически не взаимодействуют. Подтверждением этому могут служить данные по низкотемпературной магнитной восприимчивости $LiCoO_2$. Температурная зависимость восприимчивости (рис. 5) подчиняется закону Кюри–Вейсса $\chi = A_0 + C/(T - \Theta)$, где $A_0 = 8.62 \times 10^{-5}$ см^3/моль – температурно-независимая часть; $C = 6.60 \times \times 10^{-4}$ см^3 K/моль – константа Кюри, а $\Theta = = -5.52$ K – константа Вейсса. Величина и знак константы Вейсса отражают характер взаимодействия между парамагнитными центрами (Co_{Co}^{I}) и, судя по очень малому значению этого параметра, в случае $LiCoO_2$ такое взаимодействие практически отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32566а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carewska M., Scaccia S., Croce F. et al.* // Solid State Ionics. 1997. V. 93. P. 227.
2. *Горшков В.С., Келлерман Д.Г., Карелина В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1041.
3. *Патракеев М.В., Митберг Э.Б., Лахтин А.А. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 620.
4. *Antolini E., Ferretti M.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
5. *Molenda J., Delmas C., Dordor P., Stoklova A.* // Solid State Ionics. 1989. V. 12. P. 473.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 3, с. 573–576

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.539.1:541

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 27.04.2000 г.

На основании ранее развитого подхода к теории мономолекулярных реакций структурной изомеризации предложен наиболее вероятный механизм преобразования неразветвленных (линейных) изомерных форм ненасыщенных углеводородов в разветвленные. На примере состава C_8H_{10} показано, что такая изомерная перегруппировка должна идти через промежуточную стадию образования кольца с последующим его разрывом.

Хорошо известны трудности преобразования линейных (цепных) форм ненасыщенность органических соединений в разветвленные в результате мономолекулярных реакций структурной изомеризации. Обычно такие преобразования совершаются при участии специальным образом подобранных катализаторов. Структурно-изомерные преобразования сравнительно легко идут в тех случаях, когда линейная структура остается линейной и совершается как называемая миграция кратной связи. Это, в свою очередь, происходит тогда, когда в результате подходящих локализованных колебаний большой амплитуды (обертона низкочастотных скелетных колебаний) возникает такое сближение начального положения протона с областью "свободного" π-облака, что становится возможным "прыжок" протона в данную область с образованием новой CH-связи. Такой механизм рассмотрен в работе [1], где показано также, что структурно-изомерные преобразования неразветвленных ненасыщенных углеводородов можно расположить в некоторой последовательности, определяющей наиболее вероятное направление изомеризации. Можно считать, что процесс аналогичен процессу таутомерного перехода. Однако для совершения последнего изначально в силу особенностей геометрии системы выполняются условия близости областей возможной локализации протона. Его движения можно описывать тогда на основе модели сравнительно неширокой потенциальной ямы с двумя минимумами и с малым промежуточным барьером. Условия для переноса протона вдоль углеродной цепи в ненасыщенных соединениях при неизменности геометрии цепи не существуют (яма широкая и барьер высокий), и для их появления необходимо так изменить геометрию цепи, чтобы подходящая яма возникла. Это и происходит при достаточно сильном колебательном возмущении.

Согласно развиваемой в [1–3] концепции, изомер-изомерный переход возможен при резонансе состояний двух комбинирующих изомерных структур. В результате такого резонанса образуется связанное состояние и возникают квантовые биения между изомерами. Переход одного изомера в другой можно обнаружить либо спектрально, либо с помощью подходящей химической реакции. Для резонанса необходимо, во-первых, чтобы уровни энергии состояний изомеров были очень близки друг к другу (условия случайного вырождения) и, во-вторых, чтобы интегралы перекрывания S_e и S_v (электронных и колебательных собственных функций) были достаточно велики (больше 10^{-3}–10^{-4}, по нашим оценкам). Для линейно-линейных преобразований ненасыщенных углеводородов такие условия действительно выполняются (например, для пары метилацетилен–аллен $S_e = 0.23$, для пар $H_2C{=}C{=}CH{-}CH{=}C{=}CH_2$ и $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ величина $S_e \approx 10^{-4}$).

Обратимся теперь к разветвленным изомерам. Расчеты показывают, что в этом случае интеграл S_e падает на несколько порядков. Например, для пар $H_2C{=}C\,(C{\equiv}CH)_2$ и $H_2C{=}C{=}C{=}CHC{\equiv}CH$ интегралы меньше 10^{-7}. Очень малыми становятся и интегралы S_v, т.е. в таких изомерах сильно меняются формы нормальных колебаний. Проведенный нами анализ показывает, что, как правило, прямые изомер-изомерные переходы линейных структур в разветвленные запрещены. Такие переходы становятся, однако, возможными в два этапа. На первом этапе за счет изгиба цепи образуется кольцевая структура, причем такая, при которой кольцо возникает не за счет присоединения "головы" к "хвосту", а за счет связи "головы" с одним из промежуточных атомов, в результате чего получается кольцо с присоединенной группиров-

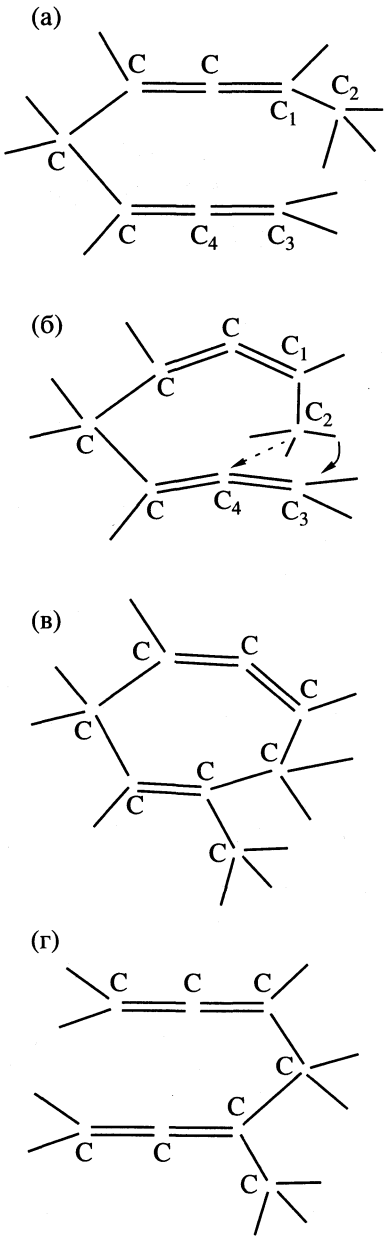


Рис. 1. Изомер-изомерные преобразования молекулы октатетраен-1,2,5,6. В исходной форме (а) все атомы углерода лежат в одной плоскости, за исключением атома C_2 в CH_3-группе, который находится над плоскостью. При высоковозбужденном обертоне нормального колебания с частотой (~150 $см^{-1}$) структура деформируется (б) и атом C_2 сближается с атомом C_4, при этом один из атомов Н группы CH_3 оказывается в области атома C_3 и "привязывается" к нему (см. стрелки на рисунке). Образуется кольцо (в), в дальнейшем способное к разрыву (г).

кой. На втором этапе происходит разрыв кольца с образованием разветвленной структуры. Разумеется, для сближения концевого участка цепи с одним из скелетных атомов необходимо иметь подходящую геометрию цепи. Хотя в любой линейной цепной молекуле существует низкочастотное колебание, отвечающее стоящей полуволне (например, в молекуле $H_3C–C\equiv C–C\equiv C–C\equiv C–C\equiv C–CH_3$ частота "полуволнового" изгибного колебания находится в области 60 $см^{-1}$), и поэтому энергии даже очень высоких обертонов не значительны, однако, вероятность возбуждения таких обертонов должна быть очень невелика.

Здесь необходимо сделать важное замечание. Казалось бы, что при столь низких частотах сравнительно легко "температурно" заселить даже уровни энергии обертонов с колебательными квантовыми числами $v > 10–15$. Однако в плотных средах при повышении температуры превалирующими могут оказаться процессы биомолекулярных химических реакций, а не мономолекулярных реакций изомеризации. Возбудить же десятый обертон оптическим воздействием трудно вследствие очень низкой вероятности перехода.

Положение принципиально меняется, если (что и бывает обычно в ненасыщенных углеводородах) в цепной структуре имеются несколько одиночных связей. Простые наглядные соображения показывают, что в данном случае за счет внутреннего вращения можно получить геометрические формы, близкие к кольцевым. Существенно, что при этом не требуется сильно менять геометрию типичных скелетных участков и, следовательно, затрачивать значительную энергию. Вероятность существования подходящих близких к кольцу форм будет определяться квадратом волновой функции задачи о внутренних вращениях с рядом вращательных степеней свободы. Полная теория таких движений и методы расчета приведены, например, в [4]. Можно поэтому считать, что возможность замыкания кольца или хотя бы приближение к кольцевой форме за счет внутренних вращений, допустимых для цепной молекулы, является необходимым условием дальнейшего образования разветвленной структуры.

Образование кольцевых структур становится возможным за счет высоковозбужденных обертонных колебаний низкочастотных нормальных, так как при исходных "почти кольцевых" цепных структурах замыкания в кольца не сопровождаются чрезмерными смещениями атомов. Подходящие нормальные колебания можно обнаружить, анализируя цепные и кольцевые формы, полученные средствами формальной генерации валентных структур, произведя расчеты частот и нормальных колебаний "подозрительных" структур и наблюдая анимационные изображения движений атомов при колебаниях. Таким приемом и программами [5, 6] мы уже воспользовались ранее [2]. В работе [2] были сформулированы и некоторые простые качественные правила, указывающие на рациональный путь поиска искомых

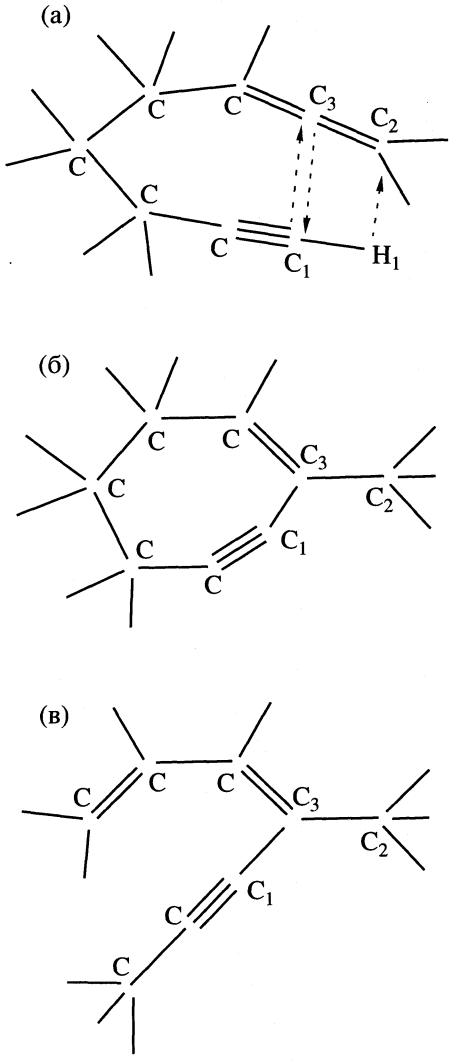


Рис. 2. Изомер-изомерные преобразования молекулы октадиен-1, 2-ин-7. При высоковозбужденных обертонах нормальных колебаний излома групп C=C=C и C≡C–H происходят сближения атомов C_1 и C_3 и переход атома H_1 к атому C_2 с образованием CH_3-группы. Исходная структура (а) превращается в напряженную кольцевую (б) и далее в разветвленную (в).

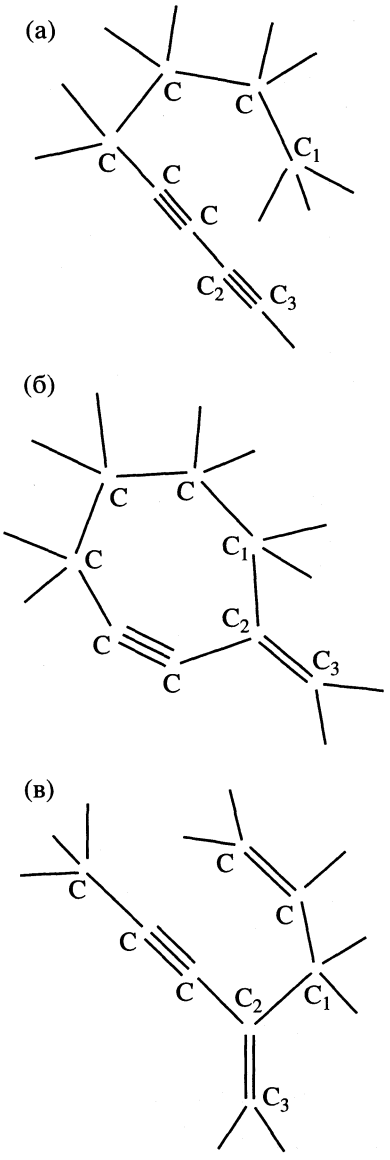


Рис. 3. Измер-изомерное преобразование молекулы октадиин-1,3. Исходная форма (а) превращается в кольцо (б) за счет сближения атомов C_1 и C_2 при высоковозбужденных деформационных колебаниях цепных участков. Одновременно один из протонов CH_3-группы захватывается атомом C_3. Последний этап – разрыв кольца с образованием разветвленной структуры (в).

преобразований. В данной работе мы поступали аналогичным образом.

Оказалось, например, что в соединении, показанном на рис. 1, при подходящей конформации такой, что цепь оказывается сильно скрученной, имеется низкочастотное крутильное колебание (~150 $см^{-1}$), в котором атом углерода концевой CH_3-группы движется в результате поворота ее вокруг оси C=C=C в сторону среднего атома алленовой противолежащей группировки. При этом вся цепь, состоящая из ближайших к группе CH_3 атомов углерода дополнительно изгибается, увеличивая общее смещение атома углерода CH_3-группы в направлении алленовой структуры. Одновременно концевой атом группы CH_2 алленовой структуры отклоняется от атома углерода группы CH_3, а средний атом углерода в алленовой цепи, наоборот, приближается к атому углерода элемента CH_3. Один из атомов водорода попадает в область CH_2 элемента алленовой цепи, превращая группу CH_2 в CH_3. Возникает "напряженное" кольцо, способное к разрыву с образованием разветвленной цепи.

Показанная на рис. 2 структура способна превращаться в кольцевую за счет образования связи между средними атомами углерода противолежа-

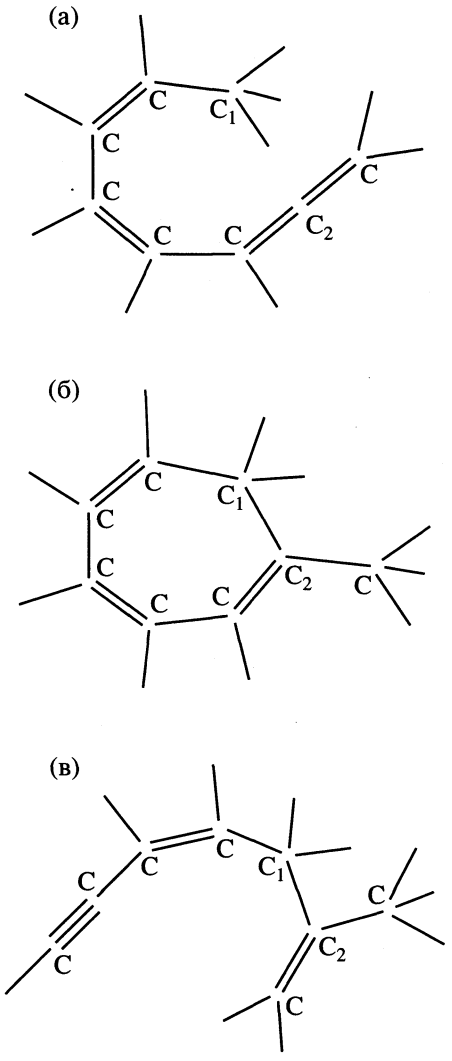


Рис. 4. Изомер-изомерное преобразование молекулы октатетраен-1,2,4,6. Исходная форма (а) превращается в кольцо (б) за счет сближения атомов C_1 и C_2 при обертонных деформационных колебаниях соответствующих цепных структур. Напряженное кольцо (б) способно к разрыву с образованием разветвленной структуры (в).

щих алленовой и ацетиленовой структур при сближении их в результате изломных колебаний группы –C≡C–C (~305 $см^{-1}$) или C=C=C (~314 $см^{-1}$). И в этом, и в другом случаях происходят сближения "нужных" атомов углерода. Не исключена возможность одновременного возбуждения обоих колебаний. Снова образуется напряженная кольцевая структура с последующим разрывом и появлением разветвления. Еще два примера показаны на рис. 3, 4.

Проведенное нами исследование довольно большого числа структур показало, что подходящие для появления разветвленных структур условия возникают не столь уже часто. Далеко не всякая исходная структура способна перейти в кольцевую. Необходимо преобразование в промежуточные подходящие линейные структуры, что требует нескольких шагов [2]. Поэтому их поиск сопровождается перебором большого числа вариантов, для чего желательна легкость проведения компьютерных экспериментов и наглядность представления колебательных движений атомов. Тем не менее, такой поиск вполне возможен и по времени оказывается гораздо более быстрым, чем, например, поиск при обычном подходе седловых точек на потенциальной многомерной поверхности.

Таким образом, как и в работах [1–3], можно сделать заключение о том, что фактически, все реакции структурной изомеризации определяются возможностью образования за счет внутренних движений (вращений и высоковозбужденных колебаний) выгодных условий переноса одного или двух протонов из одной области в другую с участием "свободной" π-АО или замыкания таких АО с образованием новой одиночной связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gribov L.A., Maslov I.V.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
2. *Грибов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 84.
3. *Грибов Л.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 290.
4. *Gribov L.A., Orville-Thomas W.J.* Theory and methods of calculation of molecular spectra. Chichester; N.Y.: John Wiley and Sons, 1988. 636 p.
5. *Moldtsov S.G.* // MATH. 1998. V. 3. P. 157.
6. Light Elucidation of Vibrations. Описание программ и инструкция пользователю / Под ред. Л.А. Грибова. М.: Инлан, 1995. 185 с.