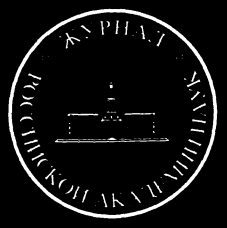
ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 6

Июнь 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 № 6 2001 Июнь

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: 119991 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 6, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Масс-спектрометрическое исследование состава и термохимических свойств компонентов насыщенного пара трихлорида гадолиния
И. В. Хасаншин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, В. Б. Моталов 967

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Взаимодействие этиленгликоля и кислорода с поверхностью медного катализатора
А. А. Князева, О. В. Водянкина, Л. Н. Курина 974

Роль промотирующих мод и реорганизации реагентов при туннелировании H-атомов в системе флуорен–акридин
Л. И. Трахтенберг, А. А. Фокеев, С. П. Долин 978

Каталитические свойства системы Fe_2O_3–CuO в окислении аммиака
Н. И. Захарченко 985

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Низкотемпературная диффузия, растворимость и взаимодействие гелия с ионами в катионодефектных кристаллах бромида калия
А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, А. Н. Жиганов, К. А. Некрасов 991

Критические явления в системах вода–неэлектролиты
В. М. Валяшко, М. А. Урусова 996

Термодинамика кислотно-основных равновесий в растворах D,L-α-аланил-D,L-α-аланина
Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина, В. П. Васильев 1007

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения констант изотопного равновесия. Пирит
В. Б. Поляков, С. Д. Минеев, В. М. Гуревич, Д. А. Храмов, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина 1012

Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения констант изотопного равновесия. Гематит
В. Б. Поляков, С. Д. Минеев, В. М. Гуревич, Д. А. Храмов, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина 1017

Полуэмпирический метод расчета динамической вязкости бинарных растворителей
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1022

Деформация релятивистских атомных и молекулярных функций в сильном магнитном поле
Г. Б. Дейнека 1025

Исследование взаимодействия α-химотрипсина с 18-краун-6-эфиром в органических растворителях методом спектроскопии комбинационного рассеяния
Н. Н. Брандт, И. К. Сакодынская, А. Ю. Чикишев 1033

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изотермы и теплоты адсорбции бензола, воды и ацетонитрила на силикалите при 291–333 K
Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова 1039

Тепловые эффекты сорбции и десорбции молекулярного кислорода на окисленной углеродной поверхности
В. Б. Копылов 1045

Квантово-химическое исследование адсорбции пиридина на поверхности заряженного ртутного электрода
Л. Ю. Манько, В. П. Барабанов 1049

О теплоемкостях адсорбированного вещества
А. А. Лопаткин 1053

Магнитоактивные графиты для сорбции углеводородов нефти
В. Н. Горшенев, А. А. Овчинников, Ю. Н. Новиков 1058

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности удерживания замещенных *о*-бензохинонов в высокоэффективной жидкостной хроматографии
Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, Н. О. Дружков, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин 1063

Очистка иттербия от лютеция с помощью сорбционно-хроматографического метода
Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева, В. М. Гелис, И. Р. Барабанов, В. И. Гуренцов, В. Н. Корноухов, Е. А. Янович 1068

Влияние краун-эфира на селективность смешанных экстрагентов на основе трибутилфосфата
Я. И. Коренман, А. Т. Алымова, И. В. Ватутина 1072

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Спектральные характеристики гемина и *о*-дианизидина, гидратированных в мицеллярных системах
Г. П. Пирумян, А. Р. Саркисян, Н. М. Бейлерян, Р. М. Давыдов 1077

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрическая релаксация и вязкоупругие свойства жидкокристаллических фаз *п*-алкоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилинов
В. А. Емельянов, А. С. Лагунов, Г. И. Фирсов 1082

Определение анизотропии локального поля и параметра порядка 4-алкил-4'-алкокситоланов по рефрактометрическим данным
В. В. Беляев 1088

Критическая концентрация мицеллообразования в водно-солевых смесях додецилсульфатов одно- и двухвалентных металлов
Л. В. Мокрушина, Н. А. Смирнова, М. В. Алексеева, У. Мессов 1095

Моделирование первичной пассивации металлов
Ю. А. Попов 1099

Анализ основных принципов систематизации современных моделей пассивного состояния металлов
Ю. А. Попов, С. Саха 1105

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О корреляции между энергиями Гиббса и средними орбитальными электроотрицательностями для реакций взаимодействия оксидов
Л. М. Витинг, Е. Г. Аввакумов 1115

Расчеты энергии решетки фторидных твердых растворов со структурой флюорита
Н. И. Сорокин 1118

Влияние термической обработки полиэтиленгликоля, модифицированного ацетилацетонатом европия, на его хроматографические свойства
Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко 1120

Субсолидусные диаграммы состояния систем Yb–Mn–O и Lu–Mn–O
Л. Б. Ведмидь, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков 1122

Температурная зависимость давления насыщенного пара бинарных растворов хлорид редкоземельного металла–хлорид марганца, железа и кобальта
Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко, Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов 1125

Термодинамика необратимого структурного превращения
в перовскитоподобных слоистых Li-фазах Раддлесдена–Поппера
Л. А. Резницкий 1129

Межмолекулярные взаимодействия в системе
полиметилметакрилат–трифторацетаты серебра, меди и неодима
Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. Г. Гарбер, М. А. Гавриленко 1132

Влияние трифторацетатов металлов на термодеструкцию полиметилметакрилата
Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. С. Еремина, Н. Г. Гарбер 1135

Реологическое уравнение состояния дисперсных систем
Г. Р. Аллахвердов, Ю. Ю. Столяров, Г. А. Григорьев, Т. А. Матковская 1138

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дифференциальный автоматический калориметр титрования
Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин 1140

ДИСКУССИИ

Квантово-химическая теория переноса энергии
электронного возбуждения в молекулярных системах
В. Я. Артюхов, Г. В. Майер 1143

ХРОНИКА

Владимир Всеволодович Громов (к 70-летию со дня рождения) 1151

Contents

Vol. 75, No. 6, 2001

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Mass Spectrometric Study of the Composition and Thermochemical Properties of Saturated Vapor Components over Gadolinium Trichloride
I. V. Khasanshin, L. S. Kudin, A. M. Pogrebnoi, and V. B. Motalov 967

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Interaction of Ethylene Glycol and Oxygen with the Surface of a Copper Catalyst
A. A. Knyazeva, O. V. Vodyankina, and L. N. Kurina 974

The Role Played by Promoting Modes and Reorganization of Reagents in Tunneling of H Atoms in the Fluorene–Acridine System
L. I. Trakhtenberg, A. A. Fokeev, and S. P. Dolin 978

The Catalytic Properties of the Fe_2O_3–CuO System in the Oxidation of Ammonia
N. I. Zakharchenko 985

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Low-Temperature Diffusion, Solubility, and Interaction of Helium in Potassium Bromide Crystals with Cation Defects
A. Ya. Kupryazhkin, A. G. Dudorov, A. N. Zhiganov, and K. A. Nekrasov 991

Critical Phenomena in Water–Nonelectrolyte Systems
V. M. Valyashko and M. A. Urusova 996

Thermodynamics of Acid-Base Equilibria in Solutions of D,L-α-Alanyl-D,L-α-Alanine
G. G. Gorboletova, L. A. Kochergina, and V. P. Vasil'ev 1007

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Use of Mössbauer Spectroscopy and Calorimetry for Determining Isotopic Equilibrium Constants. Pyrite
V. B. Polyakov, S. D. Mineev, V. M. Gurevich, D. A. Khramov, K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, and L. N. Golushina 1012

The Use of Mössbauer Spectroscopy and Calorimetry for Determining Isotopic Equilibrium Constants. Hematite
V. B. Polyakov, S. D. Mineev, V. M. Gurevich, D. A. Khramov, K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, and L. N. Golushina 1017

A Semiempirical Method for Calculating the Dynamic Viscosity of Binary Solvents
E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per 1022

Distortions of Relativistic Atomic and Molecular Functions in a Strong Magnetic Field
G. B. Deineka 1025

A Study of Interaction between α-Chymotrypsin and 18-Crown-6 in Organic Solvents by Raman Spectroscopy
N. N. Brandt, I. K. Sakodynskaya, and A. Yu. Chikishev 1033

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Isotherms and Heats of Adsorption of Benzene, Water, and Acetonitrile on Silicalit at 291–333 K
B. V. Kuznetsov and T. A. Rakhmanova 1039

Heat Effects of Molecular Oxygen Sorption and Desorption on an Oxidized Carbon Surface
V. B. Kopylov 1045

A Quantum-Chemical Study of Pyridine Adsorption on the Surface of a Charged Mercury Electrode
L. Yu. Man'ko and V. P. Barabanov 1049

The Heat Capacity of Adsorbed Substances
A. A. Lopatkin 1053

Magnetically Active Graphites for Sorption of Petroleum Hydrocarbons
V. N. Gorshenev, A. A. Ovchinnikov, and Yu. N. Novikov 1058

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Regularities in the Retention of Substituted *o*-Benzoquinones in High-Performance Liquid Chromatography
N. P. Makarenko, T. I. Kulikova, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov, and Ya. I. Yashin 1063

Purification of Ytterbium from Lutecium by Sorption Chromatography
L. A. Firsova, E. A. Chuveleva, V. M. Gelis, I. R. Barabanov, V. I. Gurentsov, V. N. Kornoukhov, and E. A. Yanovich 1068

The Effect of Crown Ether on the Selectivity of Mixed Extractants on the Basis of Tributyl Phosphate
Ya. I. Korenman, A. T. Alymova, and I. V. Vatutina 1072

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Spectral Properties of Hemin and *o*-Dianisidine Hydrated in Micellar Systems
G. P. Pirumyan, A. R. Sarkisyan, N. M. Beileryan, and R. M. Davydov 1077

OTHER PROBLEMS OF PHYSISCAL CHEMISTRY

Dielectric Relaxation and Viscoelastic Properties of Mesomorphic Phases of *p*-Alkoxybenzylidene-*p*-*n*-Butylanilines
V. A. Emel'yanov, A. S. Lagunov, and G. I. Firsov 1082

Determination of the Local Field Anisotropy and Order Parameter for 4-Alkyl-4'-Alkoxytolans from Refractometric Data
V. V. Belyaev 1088

Critical Concentration of Micellization in Aqueous–Salt Mixtures of Dodecyl Sulfates of Univalent and Bivalent Metals
L. V. Mokrushina, N. A. Smirnova, M. V. Alekseeva, and U. Messoff 1095

Modeling of the Primary Passivation of Metals
Yu. A. Popov 1099

An Analysis of Basic Principles for Systematizing Modern Models of the Passive State of Metals
Yu. A. Popov and S. Sakha 1105

SHORT COMMUNICATIONS

Correlation between the Gibbs Energies and the Average Orbital Electronegativities for the Reactions between Oxides
L. M. Viting† *and E. G. Avvakumov* 1115

Calculations of the Lattice Energy of Fluoride Solid Solutions with Fluorite Structure
N. I. Sorokin 1118

Effect of Thermal Treatment of Poly(ethylene glycol) Modified with Europium Acetylacetonate on Its Chromatographic Properties
Yu. G. Slizhov and M. A. Gavrilenko 1120

Subsolidus Phase Diagrams of the Yb–Mn–O and Lu–Mn–O Systems
L. B. Vedmid', S. G. Titova, and Yu. V. Golikov 1122

Temperature Dependence of the Saturation Vapor Pressure of Binary Solutions of Rare-Earth Metal Chlorides with Manganese, Iron, or Cobalt Chlorides
E. B. Kritskaya, N. B. Kostenko, B. P. Burylev, and L. P. Moisov 1125

Thermodynamics of Irreversible Structural Transformation in Raddlesden–Popper Perovskite-like Layered Li-containing Phases
L. A. Reznitskii 1129

Intermolecular Interactions in Poly(methyl methacrylate) Modified with Silver, Copper, or Neodymium Trifluoroacetates
G. M. Mokrousov, N. A. Gavrilenko, N. G. Garber, and M. A. Gavrilenko 1132

Effect of Metal Trifluoroacetates on the Thermal Decomposition of Poly(methyl methacrylate)
G. M. Mokrousov, N. A. Gavrilenko, N. S. Eremina, and N. G. Garber 1135

A Rheological Equation of State for Disperse Systems
G. R. Allakhverdov, Yu. Yu. Stolyarov, G. A. Grigor'ev, and T. A. Matkovskaya 1138

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

A Differential Automatic Titration Calorimeter
N. Sh. Lebedeva, K. V. Mikhailovskii, and A. I. V'yugin 1140

DISCUSSIONS

Quantum-Chemical Theory of Electronic Excitation Energy Transfer in Molecular Systems
V. Ya. Artyukhov and G. V. Maier 1143

CHRONICLE

Vladimir Vsevolodovich Gromov (On the 70th Birthday) 1151

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 967–973

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТРИХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

© 2001 г. И. В. Хасаншин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, В. Б. Моталов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав насыщенного пара над трихлоридом гадолиния в интервале температур 888–1127 K. Нейтральные компоненты представлены молекулами $GdCl_3$, Gd_2Cl_6 и Gd_3Cl_9. Определены парциальные давления компонентов пара и по методике II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации ($\Delta_s H°$(298 K), кДж/моль) в виде мономерных $GdCl_3$ (294 ± 5), димерных Gd_2Cl_6 (385 ± 10) и тримерных Gd_3Cl_9 (441 ± 35) молекул. Ионная составляющая пара представлена ионами Cl^- и ионными ассоциатами $Cl^-(GdCl_3)_n$ (n = 1–4, 6). Измерены константы равновесия гетерогенных ионно-молекулярных реакций $Cl^-(GdCl_3)_n$ = $= GdCl_4^- + (n-1)[GdCl_3]$ (n = 2–4, 6). Определены энтальпии реакций, на основе которых рассчитаны энтальпии образования ($\Delta_f H°$(298 K), кДж/моль) газообразных ионов: $GdCl_4^-$ (–1248 ± 15), $Gd_2Cl_7^-$ (–2168 ± 35), $Gd_3Cl_{10}^-$ (–3028 ± 40), $Gd_4Cl_{13}^-$ (–4141 ± 50), $Gd_6Cl_{19}^-$ (–6172 ± 65).

Проведенные нами исследования трихлоридов диспрозия [1], лютеция [2], гольмия [3] и тербия [4] показали, что в насыщенных парах над указанными соединениями, кроме мономерных молекул $LnCl_3$, присутствуют молекулярные $(LnCl_3)_n$ и ионные $Cl^-(LnCl_3)_n$ ассоциаты. Наибольшая степень ассоциированности пара отмечена у трихлорида лютеция, для которого обнаружены ассоциаты вплоть до n = 6.

Данная работа продолжает серию систематических исследований процессов испарения трихлоридов лантанидов с целью получения информации о составе и парциальных давлениях компонентов насыщенного пара, уточнения энтальпии сублимации/испарения в виде мономерных молекул и определения термохимических характеристик молекулярных и ионных ассоциатов для трихлорида гадолиния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре секторного типа МИ-1201 (∠90 град, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Комбинированный источник ионов, работающий в режимах электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ), позволял в одном эксперименте исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. Подробно методика эксперимента изложена в [1].

Испарение препарата[1] производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.28 мм^2), равным ~400.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные компоненты пара. В насыщенном паре над трихлоридом гадолиния в масс-спектре ЭУ в интервале температур 888–1127 K зарегистрированы ионы Gd^+ (21.4), $GdCl^+$ (14.5), $GdCl_2^+$ (100), $GdCl_3^+$ (13.4), $Gd_2Cl_5^+$ (4.9), $Gd_3Cl_8^+$ (0.05). В скобках указаны интенсивности ионных токов, соответствующие 1055 K и энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

На основе анализа форм кривых эффективности ионизации, энергий появления ионов Gd^+ (21.5), $GdCl^+$ (16.1), $GdCl_2^+$ (11.7), $GdCl_3^+$ (11.4), $Gd_2Cl_5^+$ (11.8 эВ), определенных методом линейной экстраполяции с погрешностью ±0.5 эВ, и температурных зависимостей ионных токов (рис. 1):

$$\ln IT = -10^3 A/T + B \qquad (1)$$

[1] Трихлорид гадолиния чистоты 99.99% был любезно предоставлен проф. М. Миллером (Институт неорганической химии и металлургии редких элементов Вроцлавского технологического университета, Польша).

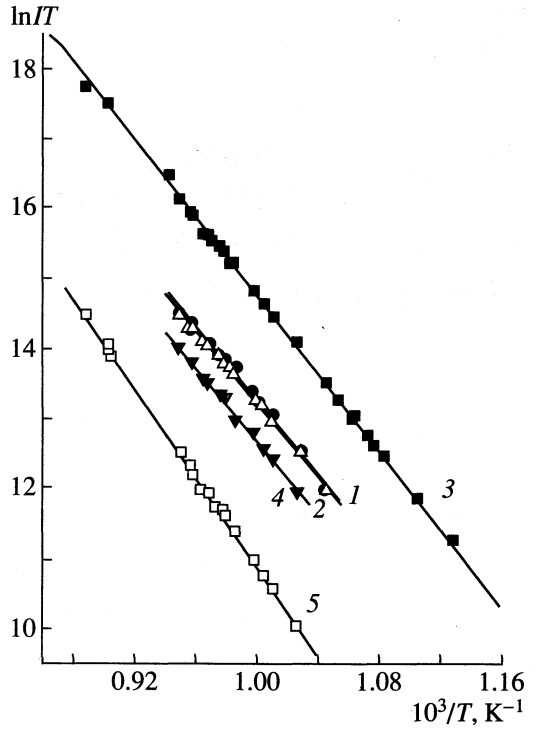


Рис. 1. Температурные зависимости ионных токов Gd^+ (*1*), $GdCl^+$ (*2*), $GdCl_2^+$ (*3*), $GdCl_3^+$ (*4*) и $Gd_2Cl_5^+$ (*5*).

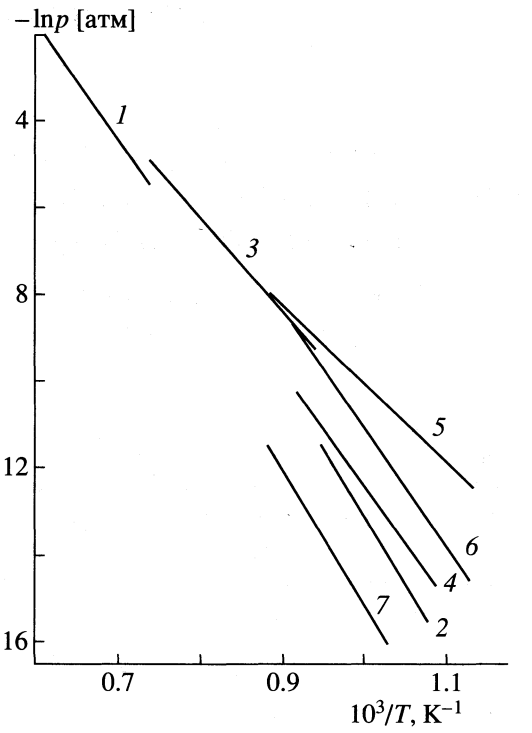


Рис. 2. Температурные зависимости давления пара по данным: *1* – [6], *2* – [7], *3* – [8], *4* – [9], *5* – [10], *6* и *7* – наши результаты для моно- и димера соответственно.

(значения *A* и *B* приведены в табл. 1) сделан вывод о том, что молекулярными предшественниками ионов Gd^+, $GdCl^+$, $GdCl_2^+$ и $GdCl_3^+$ являются мономеры $GdCl_3$, а ионы $Gd_2Cl_5^+$ и $Gd_3Cl_8^+$ образуются в результате диссоциативной ионизации соответственно димерных Gd_2Cl_6 и тримерных Gd_3Cl_9 молекул.

Парциальные давления нейтральных компонентов пара (p) определены по стандартной масс-спектрометрической методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma}\sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i},$$

где K – константа чувствительности прибора (определена по давлению серебра и RbCl [5]), T – температура ячейки, σ - полное сечение ионизации соответствующей молекулы, рассчитанное на основе сечений ионизации атомов σ_i по выражению $\sigma = 0.75\Sigma\sigma_i$, [5], $\Sigma I_i/a_i\gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из данной молекулы, γ – коэффициент ионно-электронной эмиссии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона), a_i – природная распространенность i-го изотопа.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1)

Ион	*A*	*B*
Gd^+	26.03 ± 1.45	39.28 ± 1.44
$GdCl^+$	25.69 ± 0.74	38.91 ± 0.75
$CdCl_2^+$	27.80 ± 0.35	42.55 ± 0.36
$CdCl_3^+$	25.86 ± 0.92	38.54 ± 0.90
$Gd_2Cl_5^+$	31.90 ± 0.60	42.78 ± 0.62

Температурные зависимости парциальных давлений (p_i, атм) моно- и димерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\ln p(GdCl_3) = -(27.80 \pm 0.60) \times 10^3/T + (16.69 \pm 1.49) \quad (888 - 1127K), \tag{2}$$

$$\ln p(Gd_2Cl_6) = -(31.99 \pm 1.20) \times 10^3/T + (16.83 \pm 1.97) \quad (975 - 1127K). \tag{3}$$

Приведена общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, сечениях ионизации молекул, температуре, а также статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

На рис. 2 парциальные давления компонентов насыщенного пара над трихлоридом гадолиния приведены вместе с данными [6–10] по общему давлению пара. Видно, что результаты разных

Таблица 2. Термодинамические функции $-(G°(T) - H°(0))/T$, Дж/(моль K) (I) и $H°(T) - H°(0)$, кДж/моль (II)

T, K	I	II	I	II	I	II	I	II
	$[GdCl_3]$ [11]		$GdCl_3$ (D_{3h})		Gd_2Cl_6		Gd_3Cl_9	
298.15	84.74	19.88	306.06	19.29	456.38	39.59	571.70	57.01
800	163.53	72.89	375.66	60.16	603.11	129.11	788.12	193.82
900	175.71	125.75	384.57	68.42	622.25	147.24	816.90	221.74
1000	190.43	139.70	392.61	76.68	639.58	165.41	843.04	249.73
1100	203.74	153.65	399.95	84.96	655.42	183.60	866.98	277.76
1200	215.89	167.60	406.69	93.24	670.00	201.80	889.05	305.84
	$GdCl_4^-$		$Gd_2Cl_7^-$		$Gd_3Cl_{10}^-$		$Gd_4Cl_{13}^-$	
298.15	323.48	23.88	491.02	42.77	620.52	63.98	704.42	82.75
800	411.17	76.74	650.93	141.75	860.60	213.33	1018.44	280.78
900	422.54	87.45	671.96	161.89	892.25	243.74	1060.13	321.08
1000	432.83	98.18	691.03	182.08	920.97	274.22	1097.97	361.46
1100	442.23	108.93	708.47	202.30	947.24	304.75	1132.61	401.91
1200	450.88	119.69	724.54	222.55	971.45	335.32	1164.55	442.40

Примечание. Значения $-(G°(T) - H°(0))/T$ для ионов $Gd_6Cl_{19}^-$ составили 1471.5 и 1517.1 Дж/(моль K) при 1000 и 1100 K соответственно, $H°(298\ K) - H°(0) = 121.20$ кДж/моль. Статистический вес g основного электронного состояния молекулы $GdCl_3$ и иона $GdCl_4^-$ принят равным статистическому весу основного электронного состояния иона Gd^{3+} ($g = 8$ [12]). Электронный вклад в термодинамические функции молекулярных и ионных ассоциатов рассчитывался как $nR\ln g$, где n – степень ассоциации. Вклад в термодинамические функции возбужденных электронных состояний не учитывался.

$GdCl_3$: D_{3h} [13]; r(Gd–Cl) = 2.45 Å; частоты нормальных колебаний ν ($см^{-1}$) 300, 61, 306(2), 89(2) [14].

Gd_2Cl_6: D_{2h}; r_b(Gd–Cl) = 2.63 Å (мостиковая связь, $r_b = 1.075r$(Gd–Cl) [15]), r_t(Gd–Cl) = 2.45 Å (концевая связь), $\angle(Cl_t–Gd–Cl_t) = 112°$, $\angle(Cl_b–Gd–Cl_b) = 76°$ (приняты равным углам в Al_2Cl_6 [5]); частоты колебаний 343, 260, 105, 57, 21, 247, 88, 359, 163, 15, 361, 108, 252, 84, 39, 319, 229, 68 (оценены экстраполяцией зависимости ν_i от массы молекулы в ряду Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6, In_2Cl_6 [5]).

Gd_3Cl_9: D_{3h}; r_b(Gd–Cl) = 2.63 Å, r_t(Gd–Cl) = 2.45 Å, $\angle(Cl_b–Gd–Cl_b) = 110°$, $\angle(Gd–Cl_b–Gd) = 130°$; частоты колебаний 400(6), 350(4), 250(4), 100(6), 70(4), 50(2), 30(2), 10(2). В скобках приведено число одинаковых частот.

$GdCl_4^-$: T_d; r(Gd–Cl) = 2.45 Å, частоты колебаний оценены по аналогии с $LaCl_4^-$ [16] и приняты равными 333(3), 68(2), 340, 99(3).

$Gd_2Cl_7^-$: D_{3d}; r_b(Gd–Cl) = 2.63, r_t(Gd–Cl) = 2.45 Å, $\angle(Cl_t–Gd–Cl_t) = 112°$, $\angle(Cl_b–Gd–Cl_b) = 76°$; частоты колебаний оценены по аналогии с $La_2Cl_7^-$ [16] и приняты равными 463, 378(4), 341(2), 148(3), 113(5), 62(3), 20(2). Здесь и далее в скобках приведено число одинаковых частот. Для иона $Gd_2Cl_7^-$ предполагалось наличие заторможенного внутреннего вращения. Барьер внутреннего вращения принят равным 2 кДж/моль, как в ионе $Al_2F_7^-$ [17]. Составляющие термодинамических функций, связанные с заторможенным вращением, вычислены по [18].

$Gd_3Cl_{10}^-$: D_{3h}; r_b(Gd–Cl) = 2.63, r_t(Gd–Cl) = 2.45 Å, $\angle(Cl_b–Gd–Cl_b) = 100°$, $\angle(Gd–Cl_b–Gd) = 130°$; частоты колебаний 400(6), 350(3), 300(2), 250(3), 110(5), 75(5), 50(3), 30(4), 10(2).

$Gd_4Cl_{13}^-$: D_{4h}; r_b(Gd–Cl) = 2.63, r_t(Gd–Cl) = 2.45 Å, $\angle(Cl_b–Gd–Cl_b) = 100°$, $\angle(Gd–Cl_b–Gd) = 170°$; частоты колебаний 400(8), 350(3), 300, 200(9), 110(12), 75(5), 40(3), 20(2), 10(2).

Погрешности в функциях энергии Гиббса ±10 ($GdCl_3$), ±15 ($GdCl_4^-$), ±25 (Gd_2Cl_6), ±30 ($Gd_2Cl_7^-$), ±35 (Gd_3Cl_9, $Gd_3Cl_{10}^-$), ±50 ($Gd_4Cl_{13}^-$), ±65 ($Gd_6Cl_{19}^-$) Дж/(моль K) оценены по методике, предложенной в [5].

авторов заметно отличаются друг от друга; при 1000 K различие достигает приблизительно двух порядков. Наши результаты согласуются с данными [8] и попадают в интервал значений, полученных авторами [7, 9] и [10].

Энтальпии сублимации трихлорида гадолиния в виде моно- и димерных молекул определены по методике обработки экспериментальных данных с использованием II и III законов термодинамики. Энтальпия сублимации в виде тримерных молекул рассчитана по III закону. Энтальпии сублимации трихлорида гадолиния в виде ди- и тримерных молекул определены нами впервые. Для вычислений использованы термодинамические функции газообразных молекул $GdCl_3$, Gd_2Cl_6 и Gd_3Cl_9, рассчитанные в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор (ЖРГО), и трихлорида гадолиния в конденсированном состоянии [$GdCl_3$] из банка данных Термоцентра им. В.П. Глушко РАН [11] (табл. 2). Расчеты энтальпии и энтропии сублимации в виде мономерных молекул вы-

Таблица 3. Экспериментальные данные (T, K; ln$p$ [атм]) и результаты расчета энтальпий сублимации (кДж/моль) $GdCl_3$ в виде моно-, ди- и тримерных молекул по III закону термодинамики

№	T, K	$-\ln p$	$\Delta_s H°(0\ K)$	№	T, K	$-\ln p$	$\Delta_s H°(0\ K)$
			$[GdCl_3] = GdCl_3$				
1	1019	10.84	296.76	15	958	12.52	296.03
2	1032	10.47	296.39	16	951	12.77	296.23
3	1039	10.38	297.19	17	944	13.02	296.41
4	1047	10.09	296.58	18	941	13.02	295.74
5	1056	9.91	296.81	19	934	13.26	295.82
6	1046	10.13	296.66	20	926	13.56	296.15
7	1034	10.41	296.46	21	907	14.19	295.92
8	1027	10.58	296.33	22	888	14.77	295.19
9	1024	10.66	296.19	23	931	13.42	296.45
10	1017	10.82	295.93	24	934	13.29	296.03
11	1004	11.19	296.24	25	1063	9.56	295.40
12	998	11.40	296.55	26	1109	8.52	295.64
13	991	11.58	296.35	27	1127	8.30	297.18
14	975	11.96	295.62				
			$2[GdCl_3] = Gd_2Cl_6$				
1	1032	14.54	388.05	9	1017	14.91	387.15
2	1039	14.31	387.87	10	1004	15.29	386.97
3	1047	14.09	388.19	11	998	15.52	387.28
4	1056	13.76	387.42	12	991	15.74	387.18
5	1046	13.97	386.79	13	975	16.27	386.98
6	1034	14.32	386.76	14	1108	12.41	388.21
7	1027	14.57	387.06	15	1110	12.33	387.79
8	1024	14.64	386.72	16	1109	12.27	387.13
				17	1127	11.80	386.92
			$3[GdCl_3] = Gd_3Cl_9$				
1	1063	17.08	429.00	4	1127	16.60	439.25
2	1108	16.93	438.10	5	1055	19.09	444.58
3	1109	17.39	422.47				

Примечание. Для моно- и димеров приведены результаты обработки для одной из серий измерений. Средние значения $\Delta_s H°(0\ K)$ = = 296.2, 387.3 и 437.2 кДж/моль, $\Delta_s H°(298\ K)$ = 295.6, 387.2 и 441.6 кДж/моль для моно-, ди- и тримеров соответственно.

полнены с использованием термодинамических функций для двух возможных геометрических конфигураций молекулы $GdCl_3$, относящихся к точечным группам симметрии D_{3h} и C_{3v}. В случае плоской структуры (D_{3h}) наблюдается лучшее согласие величин, полученных двумя независимыми методами, что находится в соответствии с выводами авторов [13] о плоском строении молекулы $GdCl_3$. Исходные экспериментальные данные и результаты их обработки приведены в табл. 3, 4.

В табл. 4 представлены результаты расчетов энтальпии и энтропии сублимации в виде мономерных молекул вместе с имеющимися литературными данными. Видно, что величины $\Delta_s H°(298\ K)$ и $\Delta_s S°(T)$, определенные нами двумя методами, хорошо согласуются между собой как внутри каждой серии, так и между отдельными сериями. Энтальпии сублимации, полученные по III закону по данным [6–10], не противоречат друг другу и согласуются с нашими результатами. Однако согласие величин, рассчитанных по II и III законам, наблюдается только в [6, 7, 9].

Ионные компоненты пара. В масс-спектре ТЭ в интервале 1094–1123 K впервые идентифициро-

Таблица 4. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль K)) сублимации трихлорида гадолиния в виде моно-, ди- и тримерных молекул (N – число измерений)

Серия	T, K	N	$T_{ср}$, K	$\Delta_s H°(T_{ср})$	$\Delta_s S°(T_{ср})$	$\Delta_s H°$(298 K)	$\Delta_s H°$(298 K)	$\Delta_s S°(T_{ср})$
			II закон				III закон	
$[GdCl_3] = GdCl_3$								
1	1008–1092	12	1048	230 ± 15	134 ± 14	295 ± 15	296 ± 10	133 ± 10
2	968–1039	12	1004	227 ± 11	132 ± 11	290 ± 11	297 ± 10	131 ± 10
3	888–1127	27	1030	230 ± 3	132 ± 3	294 ± 3	296 ± 10	132 ± 10
[6]	1369–1603	18	1476	230 ± 8	122 ± 5	319 ± 8	309 ± 10	112 ± 10
[7]	938–1044	17	997	264 ± 15	155 ± 15	326 ± 15	305 ± 10	134 ± 10
[8]	958–1288	4	1105	187 ± 49	98 ± 44	256 ± 49	295 ± 10	128 ± 10
[9]	933–1073		1001	222 ± 11	119 ± 11	285 ± 16	311 ± 10	134 ± 10
[10]	900–1100		996	152	68	214	286 ± 10	134 ± 10
$2[GdCl_3] = Gd_2Cl_6$								
1	975–1127	17	1042	265 ± 6	136 ± 6	383 ± 6	390 ± 25	141 ± 25
2	975–1072	23	1036	277 ± 14	144 ± 14	394 ± 14	387 ± 25	141 ± 25
$3[GdCl_3] = Gd_3Cl_9$								
1	1055–1127	5					441 ± 35	

Для значений, определенных по II закону, приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу; для значений, вычисленных по III закону, приведена предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в температуре, давлении, функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу. В качестве рекомендуемых приняты средневзвешенные величины $\Delta_s H°$(298 K) = 294 ± 5, 385 ± 10 и 441 ± 35 кДж/моль для моно-, ди- и тримеров соответственно.
Данные [6–10] пересчитаны с учетом принятых в настоящей работе термодинамических функций.
Температурная зависимость давления в работе [10] представлена в виде уравнения без указания погрешностей.

ваны отрицательные ионы Cl^- (0.2), $GdCl_4^-$ (100), $Gd_2Cl_7^-$ (23.7), $Gd_3Cl_{10}^-$ (1.3), $Gd_4Cl_{13}^-$ (1.0) и $Gd_6Cl_{19}^-$ (0.4) с относительными интенсивностями ионных токов, указанными в скобках (T = 1105 K). Положительные ионы Gd^+ и $GdCl^+$ регистрировались на пределе чувствительности прибора. С целью определения энтальпий образования зарегистрированных ионов изучены следующие гетерофазные ионно-молекулярные равновесия:

$$Cl^-(GdCl_3)_n = GdCl_4^- + (n-1)[GdCl_3], \quad n = 2\text{–}4, 6. \qquad (4)$$

На основе измеренных в режиме ТЭ интенсивностей ионных токов рассчитаны константы равновесия реакций (4), и по III закону определены их энтальпии (табл. 5). Необходимые для вычислений термодинамические функции ионов $GdCl_4^-$, $Gd_2Cl_7^-$, $Gd_3Cl_{10}^-$ и $Gd_4Cl_{13}^-$ рассчитаны в приближении ЖРГО (табл. 2). Термодинамические функции ионов $Gd_6Cl_{19}^-$ оценены экстраполяцией функций ионов в ряду Cl^-, $GdCl_4^-$, $Gd_2Cl_7^-$, $Gd_3Cl_{10}^-$, $Gd_4Cl_{13}^-$; термодинамические функции Cl^- взяты из [5].

При исследовании трихлорида гадолиния нам не удалось исключить регистрацию неравновесных ионов Cl^- [19], эмитируемых с наружной поверхности эффузионной ячейки. Поэтому не представлялось возможным выполнить расчет энтальпии реакции

$$GdCl_4^- = Cl^- + [GdCl_3] \qquad (5)$$

и, следовательно, определить на ее основе энтальпию образования иона $GdCl_4^-$. В работе [19] предложено определять энтальпии образования ионов $LnCl_4^-$ (Ln – лантанид) на основе обменных ионно-молекулярных реакций без участия ионов хлора. С целью определения энтальпии образования $GdCl_4^-$

Таблица 5. Экспериментальные данные (T, K; $\ln K°$) и результаты расчетов энтальпий ионно-молекулярных реакций по III закону термодинамики

№	T, K	$\ln K°$	$-\Delta_r H°(0)$	№	T, K	$\ln K°$	$-\Delta_r H°(0)$
	$Gd_2Cl_7^- = GdCl_4^- + [GdCl_3]$				$Gd_3Cl_{10}^- = GdCl_4^- + 2[GdCl_3]$		
1	1053	2.094	86.7	1	1087	3.003	135.3
2	1087	1.774	84.7	2	1092	2.895	134.4
3	1092	1.955	86.4	3	1100	2.957	135.2
4	1100	1.814	85.3	4	1092	3.064	135.9
5	1092	1.729	84.4	5	1081	2.990	135.0
6	1081	1.838	85.1	6	1062	3.419	138.4
7	1062	2.128	87.2	7	1108	3.053	136.2
8	1065	2.208	88.0	8	1095	3.114	136.5
9	1108	1.797	85.4	9	1063	3.339	137.7
10	1095	2.089	87.7	10	1093	3.139	136.7
11	1063	1.993	86.0	11	1101	3.184	137.3
12	1063	1.645	83.0	12	1105	3.800	143.0
13	1093	1.729	84.4	Среднее			136.8 (130.2)
14	1101	1.436	81.9		$Gd_6Cl_{19}^- = GdCl_4^- + 5[GdCl_3]$		
15	1123	1.941	87.0	1	1101	5.199	109.2
Среднее			85.6 (84.6)	2	1105	4.636	103.2
	$Gd_4Cl_{13}^- = GdCl_4^- + 3[GdCl_3]$			Среднее			106.2 (104.1)
1	1087	2.686	113.5		$GdCl_4^- + TmCl_3 = TmCl_4^- + GdCl_3$		
2	1100	2.907	114.9	1	1091	0.245	2.7
3	1063	3.083	118.2	2	1108	0.842	8.3
4	1093	3.592	121.4	Среднее			5.5 (5.5)
5	1101	3.110	116.7				
6	1105	2.854	114.1				
Среднее			116.5 (115.7)				

Примечание. В скобках приведены значения $\Delta_r H°$(298 K).

была исследована обменная реакция

$$GdCl_4^- + TmCl_3 = TmCl_4^- + GdCl_3 \qquad (6)$$

над бинарной системой $GdCl_3$–$TmCl_3$. Результаты расчетов по III закону приведены в табл. 5.

Таблица 6. Энтальпии образования газообразных молекул и ионов, кДж/моль

Молекула	$-\Delta_f H°$(298 K)	Ион	$-\Delta_f H°$(298 K)
$GdCl_3$	711 ± 5	$GdCl_4^-$	1248 ± 15
Gd_2Cl_6	1626 ± 10	$Gd_2Cl_7^-$	2168 ± 35
Gd_3Cl_9	2575 ± 35	$Gd_3Cl_{10}^-$	3028 ± 40
		$Gd_4Cl_{13}^-$	4141 ± 50
		$Gd_6Cl_{19}^-$	6172 ± 65

Энтальпии образования газообразных молекул и ионов (табл. 6) определены на основании принятых энтальпий сублимации, энтальпий ионно-молекулярных реакций (4), (6) и энтальпий образования $\Delta_f H°(GdCl_3, к, 298 K) = -1005.4 \pm 1.5$ [20] и $\Delta_f H°(Cl^-, г, 298 K) = -233.67$ кДж/моль [5], $\Delta_f H°(TmCl_3, г, 298 K) = -697 \pm 6$ [21], $\Delta_f H°(TmCl_4^-, г, 298 K) = -1240 \pm 16$ [21]. Отметим, что полученная нами энтальпия образования газообразной молекулы $GdCl_3$ хорошо согласуется с величиной -704 ± 7 кДж/моль [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.

2. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. P. 1536.
3. *Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 566.
4. *Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М.* // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 966.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
6. *Дудчик Г.П., Поляченок О.Г., Новиков Г.И.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 11. С. 3165.
7. *Myers C.E., Hannay M.H.* // J. Less-Common Metals. 1980. V. 70. № 1. P. 15.
8. *Moriarty J.L.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. Pt 1. V. 8. № 3. P. 422.
9. *Евсеева Г.В., Зенкевич А.В.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. № 1. С. 89.
10. *Dienstbach F., Blachnik R.* // Z. anorg. allg. Chem. 1978. B. 442. S. 135.
11. *Иориш В.С.* // Термодинамические функции трихлорида гадолиния в конденсированном состоянии. Банк данных. ИВТАНТЕРМО-96.
12. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* // The rare-earth elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington, 1978. 411 p.
13. *Adamo C., Maldivi P.*// J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6812.
14. *Засорин Е.З.* Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 37 с.
15. *Краснов К.С., Соломоник В.Г., Морозов Е.В.* // Теплофизика высоких температур. 1972. Т. 10. № 4. С. 760.
16. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2880.
17. *Гусаров А.В.* Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
18. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 420 с.
19. *Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 987.
20. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Вып. 8. М.: ВИНИТИ, 1965–1981.
21. *Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б.* // Теплофизика высоких температур. В печати.
22. *Сапегин А.М., Балуев А.В., Чаркин О.П.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 974–977

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2001 г. А. А. Князева, О. В. Водянкина, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

Методами температурно-программированной десорбции и температурно-программированной реакции изучено превращение этиленгликоля на восстановленной и окисленной поверхности медного катализатора. Показано, что на чистой поверхности меди происходит дегидрирование этиленгликоля с образованием глиоксаля и водорода; на окисленной поверхности меди образуются две формы атомарно-адсорбированного кислорода: O_α и O_β; на O_α-центрах происходит диссоциативная адсорбция этиленгликоля с образованием побочных продуктов – формальдегида и CO_2, а на O_β-центрах – селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль.

Глиоксаль – ценный продукт органического синтеза – находит разнообразное промышленное применение: для получения поликонденсационных материалов, лекарственных препаратов, используется текстильной, бумажной и другими отраслями промышленности [1]. Наиболее перспективным и экологически безопасным способом получения глиоксаля является каталитическое парциальное окисление этиленгликоля на медных, серебряных и двухслойном медно-серебряном катализаторе [2, 3]. Исследование закономерностей превращения этиленгликоля на поверхности медных и серебряных катализаторов позволит выявить причины различной реакционной способности металлических систем в процессе синтеза глиоксаля. Ранее [4] проведено изучение взаимодействия этиленгликоля и кислорода с поверхностью массивного серебряного катализатора в условиях предкатализа.

Данная работа посвящена изучению поверхностных закономерностей процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль на массивном медном катализаторе методами температурно-программируемой десорбции (ТПД) и температурно-программируемой реакции (ТПР) с целью детализации механизма образования глиоксаля и других продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование превращений этиленгликоля на поверхности меди проводились на проточной термодесорбционной установке с хроматографическим анализом продуктов ТПР при размораживании ловушки с жидким азотом по методике [4]. Образец массивного медного катализатора получен электролизом раствора $CuNO_3$ [5]. Предварительно катализатор восстанавливался 1 ч при 673 K в токе гелия, содержащем 10 об. % водорода.

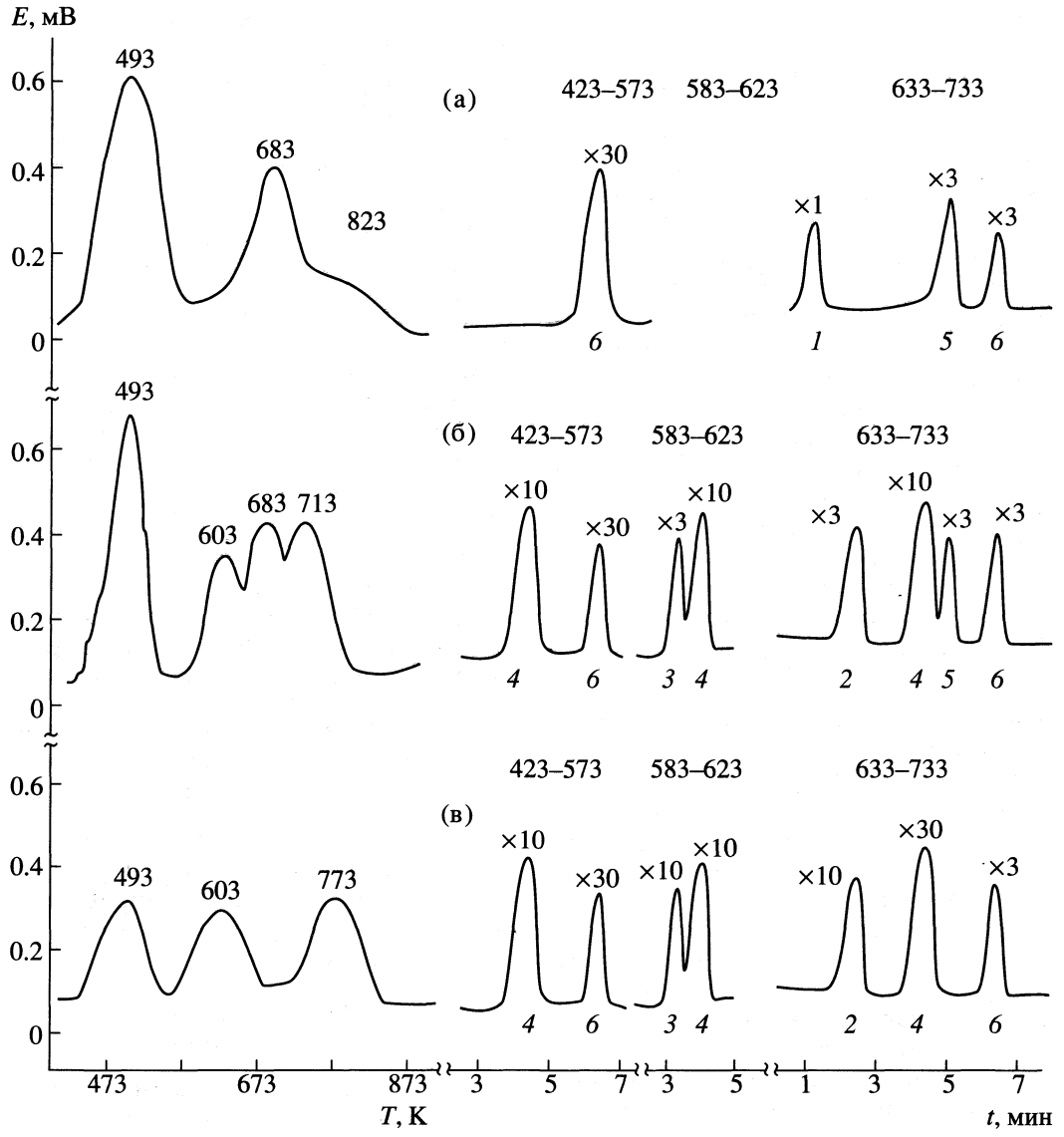
Адсорбция этиленгликоля (ЭГ) проводилась на неокисленной и окисленной поверхности меди ($T_{адс}$ = 453 K). При проведении ТПР-экспериментов на окисленной поверхности образца предадсорбция кислорода осуществлялась при 573 K, время обработки поверхности кислородом 5 мин. Спектры ТПД получены при изменении температуры от 293 до 873 K, скорость нагрева образца 12 K/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ТПД-спектр этиленгликоля ($T_{адс}$(ЭГ) = 453 K) на поверхности неокисленного медного катализатора содержит три пика с T_{max} = 523, 683, 823 K (рисунок, а). Анализ продуктов ТПД показал, что в интервале 433–573 K с поверхности меди десорбируется этиленгликоль, а с 630 K в продуктах появляются глиоксаль и водород.

ТПД-пик с T_{max} газовыделения 493 K связан с обратимой формой адсорбции этиленгликоля. Присутствие в ТПД-спектре высокотемпературных пиков с T_{max} = 683, 823 K, а также обнаруженные продукты (рисунок, а) позволяют сделать вывод, что на поверхности неокисленного медного катализатора уже при $T_{адс}$(ЭГ) = 453 K наблюдается хемосорбция и превращение этиленгликоля. Следует отметить, что на поверхности неокисленного серебра, в отличие от меди, при $T_{адс}$(ЭГ) = 453 K этиленгликоль адсорбируется обратимо без превращения в продукты реакции [4].

Состав продуктов ТПД-спектра позволяет говорить о том, что на поверхности неокисленного медного катализатора происходит превращение



Спектры температурно-программированной десорбции этиленгликоля на неокисленной (а) и окисленной (б, в) поверхности Cu-катализатора. $T_{адс}$(ЭГ) = 453 K, обработка кислородом при T = 573 K (б) с последующим прогревом в токе гелия до 873 K (в).

Хроматографический анализ продуктов десорбции: водород (*1*), CO_2 (*2*), формальдегид (*3*), вода (*4*), глиоксаль (*5*), этиленгликоль (*6*).

этиленгликоля в соответствии с [6]

$$HOCH_2CH_2OH\ (г) \longrightarrow HOCH_2CH_2OH\ (адс.), \quad (1)$$

$$HOCH_2CH_2OH\ (адс.) \longrightarrow HOCH_2CH_2O\ (адс.) + H\ (адс.), \quad (2)$$

$$HOCH_2CH_2O\ (адс.) \longrightarrow OCH_2CH_2O\ (адс.) + H\ (адс.), \quad (3)$$

$$HOCH_2CH_2OH\ (адс.) \longrightarrow HOCH_2CH_2OH\ (г). \quad (4)$$

При увеличении температуры до 600–700 K промежуточное соединение дегидрируется с образованием глиоксаля и водорода

$$OCH_2CH_2O\ (адс.) \longrightarrow O{=}CHCH_2O\ (адс.) + H\ (адс.), \quad (5)$$

$$O{=}CHCH_2O\ (адс.) \longrightarrow O{=}CHCH{=}O\ (г) + H\ (адс.), \quad (6)$$

$$H\ (адс.) + H\ (адс.) \longrightarrow H_2\ (г). \quad (7)$$

В области температур 733–873 K происходит десорбция этиленгликоля

$$OCH_2CH_2O\ (адс.) + H\ (адс.) \longrightarrow HOCH_2CH_2O\ (адс.), \quad (8)$$

$$HOCH_2CH_2O\ (адс.) + H\ (адс.) \longrightarrow HOCH_2CH_2OH\ (адс.), \quad (9)$$

$$HOCH_2CH_2OH\ (адс.) \longrightarrow HOCH_2CH_2OH\ (г). \quad (10)$$

Обработка поверхности меди кислородом резко меняет десорбционную картину (рисунок, б). ТПД-спектр при $T_{адс}(O_2) = 573$ K и $T_{адс}(ЭГ) = 453$ K содержит четыре пика: пик с $T_{max} = 493$ K связан преимущественно с десорбцией адсорбированной воды, при 603 в продуктах появляется формальдегид, при 683 – глиоксаль, при 713 K десорбируется главным образом CO_2. Отсутствие водорода в продуктах десорбции может быть связано либо с его дальнейшим окислением до воды, либо с параллельно протекающим гетерогенным образованием глиоксаля и воды по окислительному маршруту в присутствии адсорбированного кислорода на поверхности меди. Взаимодействие ЭГ с окисленной поверхностью серебра в подобных условиях приводит к селективному образованию глиоксаля по реакции дегидрирования [4].

Образование побочных продуктов (формальдегида и диоксида углерода) – пики с $T_{max} = 603$ (формальдегид), 713 K (CO_2) (рисунок, б) – связано с тем, что часть этиленгликоля адсорбируется на поверхности окисленного медного катализатора диссоциативно с разрывом связи C–C в молекуле. Таким образом, в отличие от серебра, на кислородсодержащих центрах поверхности которого происходит образование глиоксаля по двум параллельным маршрутам: дегидрирование и окисление [4], предварительная обработка кислородом медного катализатора приводит к падению общей селективности процесса образования глиоксаля за счет образования побочных продуктов.

При проведении ТПР-исследований, несмотря на непродолжительную обработку поверхности меди кислородом, наблюдалось появление черного оксида меди(II), легко исчезающего при восстановлении водород-гелиевой смесью. В отличие от серебра, медный катализатор даже при невысоких температурах ~298K заметно окисляется кислородом воздуха с образованием оксида меди(II), температура разложения которого 1073 K [7]. Падение селективности процесса образования глиоксаля при окислении этиленгликоля на медном катализаторе в условиях ТПР может быть связано с образованием оксида меди(II), на поверхности которого этиленгликоль адсорбируется диссоциативно с образованием побочных продуктов: формальдегида и CO_2 [6].

В работе [8] при исследовании механизма окисления метанола в формальдегид на медной поликристаллической фольге было предположено, что образование формиатных центров типа HCOO (адс.), ответственных за образование CO_2 на поверхности меди, происходит с участием не только оксида меди, но и адсорбированной формы атомарного кислорода. Данная форма образуется в результате диффузии растворенного кислорода из решетки к поверхности (O_α-форма). Растворимость атомарного кислорода в меди по данным [9] составляет 4.5×10^{-4} мас. %.

Для проверки данного предположения проведен ТПР-эксперимент в следующих условиях: поверхность образца была обработана кислородом при 573 K в течение 5 мин и затем прогрета до 873 K с целью удаления адсорбированного кислорода с поверхности и его растворения в объеме решетки меди. Далее образец охлажден в потоке гелия и обработан этиленгликолем при $T_{адс}(ЭГ) = 453$ K. Полученный ТПР-спектр представлен на рисунке, в, он содержит три пика с $T_{max} = 493$, 603 и 773 K. Согласно анализу продуктов ТПР в области температур 433–573 K наблюдается десорбция этиленгликоля и воды, 583–623 K – в продуктах появляется формальдегид, при 673–733 K – CO_2.

Согласно [8] после обработки кислородом при 573 K на поверхности медного образца возможно существование следующих форм кислорода:

1) O_β – атомарная адсорбированная форма, появляющаяся на поверхности меди в результате адсорбции кислорода из газовой фазы, ответственная за формирование центров алкокси-типа (RO) при окислении спиртов,

2) O_{sub} – атомарный кислород, растворенный в приповерхностных слоях меди,

3) O_α – атомарная адсорбированная форма, образующаяся при диффузии растворенного в решетке меди атомарного кислорода (O_{sub}) из объема к поверхности,

4) Cu_2O – оксид меди(I), образующийся в результате взаимодействия атомарно-адсорбированного кислорода O_β с поверхностью катализатора.

В проведенном эксперименте (рисунок, в) прогрев образца до 873 K после адсорбции кислорода приводит к тому, что весь адсорбированный кислород O_β переходит в O_α-форму и Cu_2O. При дальнейшем взаимодействии этиленгликоля с адсорбированным кислородом O_α наблюдается образование побочных продуктов – формальдегида и CO_2. Таким образом, адсорбция этиленгликоля на O_β-центрах адсорбированного кислорода и Cu_2O приводит к диссоциации молекулы спирта по C–C-связи с образованием побочных продуктов – формальдегида и CO_2. На O_β-центрах атомарно-адсорбированного кислорода происходит селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mattioda G., Metivier B., Guette J.P.* // Chemtech. 1983. V. 13. № 8. P. 478.
2. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др.* // Хим. пром. 1997. № 12. С. 802.
3. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Изатулина Г.А., Аркатова Л.А.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 12. С. 2006.
4. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н., Изатулина Г.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.
5. *Анциферов В.Н., Камелин В.В., Кичигин В.И., Кощеев О.П.* Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 1997. С. 187.
6. *Browker M., Madix R.J.* // Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 549.
7. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 392.
8. *Werner H., Herein D., Schulz G., Wild U., Schlogl R.* // Catal. Lett. V. 49. 1997. P. 109.
9. *Сучков Д.И.* Медь и ее сплавы. М.: Металлургия, 1967. С. 248.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 978–984

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.117+541.15

РОЛЬ ПРОМОТИРУЮЩИХ МОД И РЕОРГАНИЗАЦИИ РЕАГЕНТОВ ПРИ ТУННЕЛИРОВАНИИ Н-АТОМОВ В СИСТЕМЕ ФЛУОРЕН–АКРИДИН

© 2001 г. Л. И. Трахтенберг, А. А. Фокеев, С. П. Долин

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

Поступила в редакцию 22.05.2000 г.

Проведен расчет профилей поверхности потенциальной энергии для переноса атома водорода в системе флуорен–акридин. Показано, что существует оптимальная конфигурация реагентов, при которой потенциальный барьер химических реакций минимален. Вычислена величина происходящей при этом реорганизации реагентов. Проанализировано влияние различных промотирующих колебаний (трансляционных, либрационных и внутримолекулярных) на величину и температурную зависимость константы скорости.

К настоящему времени известно довольно большое число химических реакций с неаррениусовской кинетикой (см., например, монографии [1–3]). Особый интерес представляют реакции с переносом атома водорода, которые в достаточно широкой области температур идут по туннельному механизму. Именно с наличием туннелирования обычно и связывают отклонение кинетики этих реакций от аррениусовской [1].

Современные расчеты зависимости константы скорости туннелирования от температуры базируются либо на модифицированной теории безызлучательных переходов [1, 3–6], либо на инстантонном приближении [2, 7]. Для таких расчетов в любом случае необходимо знание многомерной поверхности потенциальной энергии изучаемой реакции. При этом должны быть также учтены различные промотирующие движения, которые меняют потенциальный барьер, преодолеваемый туннелирующей частицей. Так для реакции сравнительно небольших молекул, например для переноса атома водорода от молекул спирта к метильному радикалу [8–10], промотирующими являются трансляционные межмолекулярные колебания [4]. Вместе с тем для реакций в более сложных системах, таких как система флуорен–акридин, следует принимать во внимание более широкий набор промотирующих мод. Для указанной реакции промотирующими колебаниями должны быть трансляционная и либрационная межмолекулярные моды, а также две внутримолекулярные моды флуорена. Эти меняющие туннельное расстояние моды являются достаточно мягкими, чтобы возбуждаться в исследованном интервале температур. Такие колебания влияют и на температурную зависимость, и на абсолютную величину константы скорости.

Другое важное уточнение – учет реорганизации реагентов, поскольку в результате переноса атома водорода происходят заметные изменения расстояний между атомами и валентных углов между связями в молекулах акридина и флуорена. Это также влияет на абсолютную величину константы скорости.

Экспериментально сенсибилизированная реакция переноса атома водорода в кристалле флуорена, допированного акридином, изучена весьма подробно [11–14]; константа скорости реакции измерена в широком интервале температур (1.4–300 K). Ранее эта реакция неоднократно изучалась и теоретически (см. [5] и ссылки в ней), однако, при ее анализе учитывалась только одна эффективная промотирующая мода, а вопросы, связанные с реорганизацией реагентов, не рассматривались совсем. Поэтому важной задачей является выяснение влияния указанных факторов – различных промотирующих колебаний и реорганизации реагентов – на константу скорости и на ее температурную зависимость.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Выражение для константы скорости туннелирования в рамках модифицированной теории безызлучательных переходов имеет вид [1, 4]

$$k = \nu \exp\left[-J(R_0) + \frac{J_R'^2}{4}\sum_l \delta_l^2 (\partial R/\partial \varphi_l)^2 \mathrm{cth}\frac{\hbar\Omega_l}{2k_B T} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\sum_l (\Delta q_l)^2\right],$$

$$J(R) = 2S(R) = \quad (1)$$

$$= (2/\hbar)\int dx\{2m_H[U(x, R) - E(R)]\}^{1/2},$$

$$\delta_l^2 = \hbar/I_l\Omega_l, \quad J'_R = \partial J/\partial R_{CN}.$$

Здесь ν – частотный фактор, типичное значение которого 10^{-14} с$^{-1}$; R – расстояние, а R_0 – равновесное расстояние между реагентами; $\hbar S(R)$ – абсолютная величина квазиклассического действия; φ_l и Ω_l – координаты промотирующих колебаний и соответствующие им частоты; R_{CN} – расстояние между атомами C и N, между которыми происходит перенос атома водорода; Δq_l – изменения равновесных значений нормальных внутримолекулярных координат при переходе, m_H – масса, а $E_H(R)$ и $U(x, R)$ – полная энергия и потенциальная энергия атома водорода в подбарьерной области, по которой проводится интегрирование; x – координата атома водорода, совершающего переход, I_l – момент инерции для ориентационных промотирующих колебаний реагентов (внутри- и межмолекулярных) или приведенная масса для трансляционных колебаний, T – температура.

В формуле (1) учтено, что в результате реакции происходит значительное выделение энергии, и конечное состояние принадлежит внутримолекулярному квазинепрерывному спектру. Поэтому, как показано в [1], можно проводить усреднение вероятности перехода по межмолекулярным колебаниям. Кроме того, энергия кванта реорганизующихся внутримолекулярных колебаний заметно выше k_BT, по этой причине в данном случае можно ограничиться только вкладом нулевых колебаний (последний член в показателе экспоненты).

Выражение для константы скорости получено в двойном адиабатическом приближении [1, 15]. Атом водорода как бы ожидает, чтобы тяжелая подсистема (молекулы флуорена и акридина и, в первую очередь, атомы углерода флуорена и азота акридина) заняла некоторое оптимальное положение (см. ниже). Затем происходит мгновенный перенос атома водорода. Критерием применимости такого подхода является соотношение [6, 16]:

$$(2\pi/d\omega_0)(2U_0/m_H)^{1/2} \gg 1. \quad (2)$$

Здесь U_0 и d – высота и ширина потенциального барьера, преодолеваемого атомом водорода, ω_0 – характерная частота промотирующих или реорганизующихся колебаний.

Из формулы (1) следует, что абсолютная величина и температурная зависимость константы скорости реакции в системе флуорен-акридин во многом определяются параметрами J, J', $\partial R/\partial\varphi_i$, Δq_j, которые можно рассчитать, зная поверхность потенциальной энергии, строение и взаимное расположение молекул. Отметим, что при достаточно высоких температурах константа скорости начинает зависеть [1, 4] и от второй производной (J'') квазиклассического действия. В частности, эта величина входит в определение энергии активации для реакции переноса атома водорода [1].

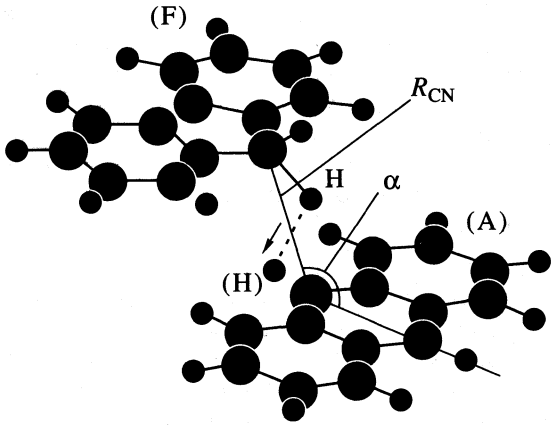


Рис. 1. Схема реакции переноса атома водорода от флуорена (F) к акридину (A). Молекулы находятся в оптимальной для протекания реакции начальной конфигурации (R_{CN} = 3.45 Å, α = 108.5°). Стрелкой указано направление перехода водорода. Пунктиром показан отрезок, соединяющий положения атома водорода до и после перехода. (Потенциальные кривые рис. 2, 4 получены при перемещении атома водорода вдоль этого направления.)

Таким образом, задача данной работы – проведение расчета параметров реакционной системы и оценка вклада различных промотирующих колебаний и реорганизации реагентов в абсолютную величину и температурную зависимость константы скорости.

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

В соответствии с поставленной задачей были построены профили потенциальной энергии для переноса атома H в системе флуорен–акридин (рис. 1). Расчеты потенциальных кривых на этом этапе проводились без учета окружения, поскольку отличие внутренней геометрии указанной реакционной пары для всех точек двумерной (в координатах R_{CN} и x) поверхности потенциальной энергии, найденной с учетом и без учета кристаллического окружения, оказалось незначительным [17].

Как и ранее [18], расчеты потенциальных кривых были выполнены на полуэмпирическом уровне в рамках метода PM3 [19] с использованием ограниченной и неограниченной хартри-фоковских схем (ОХФ и НХФ соответственно), поскольку преимущества той или иной схемы для указанной системы априори указать затрудни-

тельно. Для сопоставлений в этом же приближении были проведены расчеты электронного строения, геометрии, а также колебательных частот и силовых постоянных для изолированных реагентов и продуктов реакции в различных состояниях, что позволило проверить пригодность полуэмпирического способа расчета для указанной реакционной системы.

Расчеты электронного строения молекул флуорена и акридина в их основных синглетных (S_0) состояниях вполне реалистично передают геометрию молекул в соответствующих молекулярных кристаллах [20–22]. Найденные различия в индивидуальных длинах связей и валентных углах по сравнению с экспериментальными не превышают 0.03 Å и 4 град (средние отклонения этих параметров составляют ~0.01 Å и ~2 град). При этом результаты расчетов, полученные с использованием обеих схем (ОХФ и НХФ), достаточно близки. Обе схемы также качественно правильно описывают увеличение энергии синглет-триплетного (S_0–T) возбуждения при переходе от флуорена к акридину [23], почти точно в случае НХФ (≈1 эВ). В то же время абсолютные значения энергии S_0–T-расщепления передаются обеими схемами с меньшей точностью, особенно в случае НХФ, где они заметно занижены.

Из сопоставления рассчитанных частот нормальных колебаний и силовых постоянных для флуорена с экспериментальными данными для кристаллической и газовой фаз [24, 25], а также с результатами неэмпирического расчета [26], следует, что обе схемы разумно описывают колебательный спектр во всем интервале частот, завышая последние в среднем на ≈5%. Вместе с тем, воспроизводя низкочастотную область спектра, обе схемы (особенно ОХФ) систематически завышают (до ≈10%) частоты в диапазоне 1400–1600 $см^{-1}$. Заметное уменьшение рассчитанных частот колебаний при переходе от ОХФ к НХФ имеет место и для акридина.

Расчеты изолированных продуктов реакции (радикалов [F]–CH и [A]–NH) показали, что в результате переноса атома H изменения геометрии молекулы флуорена по сравнению с исходным S_0-состоянием вследствие изменения координационного числа или гибридизации атома C3 в циклопентадиеновом фрагменте) фактически сводятся к укорочению длин связей C1(C2)–C3 (на 0.05–0.07 Å). Изменения других геометрических параметров носят второстепенный характер. Поэтому энергию реорганизации флуорена можно просто оценить как энергию, связанную с укорочением указанных связей C–C. В случае акридина изменения геометрии по сравнению с исходным S_0-состоянием имеют более сложный характер. Помимо удлинения связей C1(C2)–N (на ≈0.05 Å) в результате присоединения атома H, происходит реорганизация всего C-скелета. При этом более длинные связи C–C укорачиваются, а более короткие – сокращаются (в пределах ≈0.02 Å), так что имевшее место в S_0-состоянии чередование "длинных" и "коротких" связей C–C меняет свой характер на обратный. Следовательно, в энергию реорганизации в данном случае должны давать "вклады" смещения всех атомов акридина. Указанные особенности реорганизации молекул флуорена и акридина обе схемы описывают сходным образом.

Заметим, что поскольку S_0–T-расщепление для акридина заметно меньше, чем для флуорена, то переход в триплетное состояние объединенной системы затрагивает в основном (если не полностью) молекулу акридина. Кроме того, переход флуорена в триплетное состояние почти не меняет длин связей C1(C2)–C3. Ситуация в акридине иная: как следует из расчетов в рамках обеих использованных схем, S_0–T-переход здесь сопровождается удлинением связей C1(C2)–N (на 0.03–0.04 Å) и изменениями C-скелета, когда "длинные" связи укорачиваются, а "короткие" – удлиняются. Другими словами, S_0–T-переход у акридина "подготавливает" геометрию этой молекулы к присоединению атома H.

Это существенно в двух отношениях. Во-первых, удлинение связей C–N в акридине в T-состоянии и сохранение связей C–C(H_2) во флуорене (даже если его T-поляризация в объединенной системе велика) приводит к эффективному сокращению межатомного расстояния R_{CN}. Кроме того, переход акридина в триплетное состояние способствует понижению его энергии реорганизации, поскольку геометрия молекулы в этом состоянии заметно ближе к геометрии продукта реакции.

Геометрия указанной реакционной пары, которая была использована при построении потенциальных кривых, взята из рентгеноструктурных данных для кристалла флуорена [20–22]. Следует иметь в виду, что молекула флуорена и акридина близки по размерам и форме, поэтому при допировании акридин почти не искажает решетку флуорена, и реакция протекает при условиях, близких к идеальному кристаллу. В пользу этого свидетельствует и экспоненциальная кинетика переноса атома водорода в данной системе, что выполняется для мономолекулярных реакций и реакций в идеальных кристаллах. Поэтому воспользуемся результатами работы [17], где построена модель кристалла флуорена с примесной молекулой акридина. Молекулы флуорена и акридина располагались в параллельных плоскостях, в основном состоянии R_{CN} = 3.46 Å, α = 109° (рис. 1).

Реакционный центр флуорен – акридин представлен на рис. 1. Использованная в расчетах траектория переноса атома H показана стрелкой. Отметим, что согласно [17, 18] траектория, соот-

ветствующая минимальной энергии, отличается от прямолинейной. Однако поскольку энергетические различия невелики [18], мы ограничились линейной траекторией. Расчет профилей потенциальной энергии переноса атома H выполнен при фиксированных положениях центров инерции молекул, при этом геометрия молекулы флуорена в реакционном центре соответствовали ее геометрии в основном состоянии, а геометрия акридина отвечала геометрии ее триплетного состояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Как уже отмечалось, анализ реакции выполнен в рамках двойного адиабатического приближения [1, 4], согласно которому, для наиболее выгодного перехода атома водорода имеется оптимальное положение молекул реакционной системы, при котором потенциальный барьер реакции или (точнее) мнимое действие системы при преодолении барьера минимально. Для нахождения оптимального положения воспользуемся выражением для константы скорости перехода (1) и ограничимся для простоты суммой первого и третьего членов в показателе экспоненты, а влияние температуры (второе слагаемое) учтем позднее.

Это оправдано, так как значение параметра J'_R, входящего во второй член, зависит от небольших смещений составляющих молекулы атомов гораздо слабее, чем величина мнимого действия. Поэтому поиск минимума можно проводить без учета второго слагаемого в показателе экспоненты, который ответствен за температурную зависимость константы скорости. Попутно отметим, что точность расчета параметра J'_R (как разностной величины) оказывается существенно выше точности расчета мнимого действия (как величины интегральной) и очень слабо зависит от абсолютной величины потенциального барьера. В этом случае удается уменьшить систематические ошибки, связанные с приближенным характером расчета поверхности потенциальной энергии.

Определение оптимальной конфигурации реагентов. Запишем сумму указанных выше слагаемых:

$$S_0(R_n, R_m) = \Sigma_n M_n \omega_n (R_n(i) - R_n)^2/2\hbar + \\ + \Sigma_m M_m \omega_m (R_m(i) - R_m)^2/2\hbar + J(R_n, R_m), \qquad (3)$$

$$R_n \in R_n(i),\ R_n(f), \quad R_m \in R_m(i),\ R_m(f).$$

Здесь $R_{n,m}$, $M_{n,m}$ и $\omega_{n,m}$ – координаты, массы и частоты колебаний атомов в молекулах; индекс n нумерует атомы, составляющие молекулу акридина, а m – флуорена; $R_{n,m}(i, f)$ – координаты атомов в молекулах акридина и флуорена в начальном и конечном состояниях. Минимум функционала S_0 можно найти из уравнений

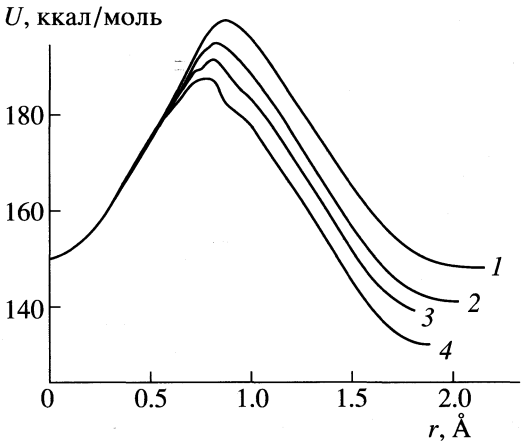


Рис. 2. Профили поверхности потенциальной энергии, рассчитанные методами ОХФ (*1*, *2*) и НХФ (*3*, *4*), соответствующие геометрии реагентов (*1*, *3*) и в оптимальной для протекания реакции конфигурации (*2*, *4*): молекула флуорена отвечает исходному, а акридина – конечному состоянию.

$$\partial S_0/\partial R_n = 0, \quad \partial S_0/\partial R_m = 0.$$

Решение этих уравнений дает следующие значения для координат атомов:

$$R_m^* = R_m(i), \quad R_n^* = R_n(f). \qquad (4)$$

Полученный результат соответствует результатам расчета геометрии реагентов и продуктов реакции. Для молекулы флуорена отсутствие атома водорода приводит к "втягиванию" атома углерода в молекулу и, следовательно, к увеличению R_{CN} и S_0. Отсюда сразу следует первое равенство из соотношений (4), так как оптимальное состояние для молекулы флуорена – начальное. Относительно второго равенства (4) ясно, что когда атом водорода находится возле атома азота, происходит "вытягивание" последнего из молекулы акридина, и величины R_{CN} и S_0 уменьшаются. Этому условию соответствует конечное состояние молекулы акридина, или иначе: оптимальным для реакции будет состояние, когда произойдет реорганизация молекулы акридина. Соответствующий условиям (4) виртуальный потенциальный барьер (профили потенциальной энергии представлены на рис. 2), при котором происходит перенос атома водорода, заметно меньше исходного (на 4.9 и 3.8 ккал/моль для ОХФ и НХФ методов соответственно). При этом параметры, определяющие изменения взаимного расположения реагентов при возбуждении молекулы акридина, несколько меняются (см. рис. 1): R_{CN} = 3.45 Å, α = 108.5°.

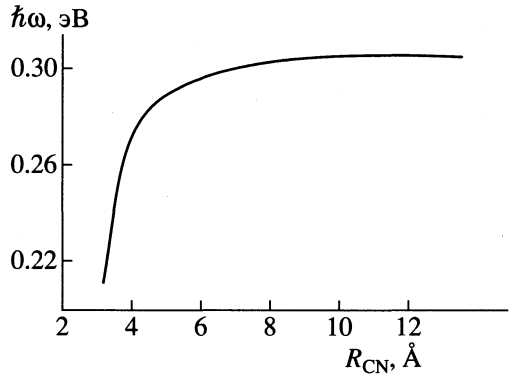


Рис. 3. Зависимость частоты валентного колебания C–H молекулы флуорена от расстояния R_{CN}.

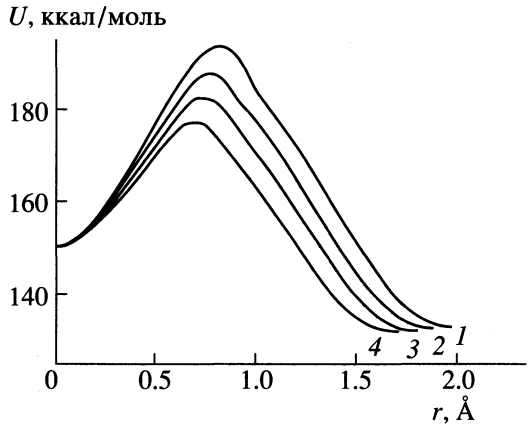


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии для переноса атома водорода при постоянном угле α и разных значениях расстояния R_{CN}: *1* – 3.55, *2* – 3.45 (кристаллографическое расстояние), *3* – 3.35, *4* – 3.25 Å.

Оценим энергию реорганизации молекулы акридина, соответствующую третьему слагаемому в показателе экспоненты (1). Выше было показано, что при образовании связи N–H происходит смещение всех атомов молекулы акридина. Сумма квадратов их смещений составляет ~0.009 Å^2. Переходя к безразмерным величинам, получим, что в интервале частот колебаний атомов от 600 до 1800 см$^{-1}$ слагаемое, описывающее реорганизацию молекулы акридина, меняется от 1 до 3.

Расчет величины мнимого действия. Для нахождения функции $J(R)$ следует построить профиль потенциальной энергии для переноса атома водорода при различных расстояниях между атомами C и N. При этом необходимо учитывать, что частота валентных колебаний соответствующего атома водорода в молекуле флуорена будет меняться при изменении расстояния между реагентами. Эту зависимость можно рассчитать, исходя из квазиклассического условия квантования уровней:

$$\pi/2 = (2/\hbar)\int_0^a dr[2m(U(R,r) - E'(R))]^{1/2},$$

$$\omega(R) = 2E'(R).$$

Здесь $E'(R)$ – энергия нулевых валентных колебаний атома водорода, a – левая граница потенциального барьера, разделяющая классически доступную и квантовую подбарьерную области движения атома водорода, r – координата атома водорода, совершающего переход. Результаты вычисления частоты представлены на рис. 3; предельное значение $\hbar\omega(\infty) = 0.31$ эВ, что соответствует частоте колебаний C–H-связи (характеристические частоты C–H-связи для этого типа соединений лежат в интервале 2900–3100 см$^{-1}$ [26]). Следует иметь в виду, что энергия атома водорода, совершающего переход, определяется не только валентным колебанием C–H-связи, но и другими колебаниями с участием данного атома водорода, например, либрационным. Используя зависимости частоты и профиля потенциальной энергии туннелирующего H-атома от расстояния между атомами C и N (рис. 4), можно получить функцию $J(R)$, с помощью которой нетрудно найти параметр $J'_R = 70$ Å^{-1}.

Роль различных колебательных мод. Исходя из формулы (1), с использованием параметра J'_R можно оценить роль различных колебательных мод в температурной зависимости константы скорости туннелирования (второй член в показателе экспоненты). Нетрудно видеть, что парциальный вклад каждой моды определяется ее частотой, амплитудой нулевых колебаний (δ_i) и ее проекцией на направление C...N. Эта величина будет большой для колебаний, которым соответствуют относительно малые частоты и приведенные массы (моменты инерции). Кроме того, колебание должно быть активным в изменении расстояния C...N, что определяется параметром $\partial R/\partial\varphi_l$.

Анализ показал, что среди множества внутри- и межмолекулярных колебаний в данной системе, указанным выше условиям удовлетворяют четыре: трансляционное (точная частота которого не известна) и либрационное (125 см$^{-1}$) межмолекулярные колебания и две внутримолекулярные моды флуорена (95 и 238 см$^{-1}$). Для построения температурной зависимости константы скорости туннельного переноса атома водорода в системе флуорен–акридин проведем следующее рассмотрение.

Дисперсионные соотношения, дебаевская частота и амплитуда трансляционных межмолекулярных колебаний в изучаемом кристалле неизвестны. Кроме того, кристалл флуорена имеет сильную анизотропию, что приводит к зависимости амплитуды нулевых колебаний от направления. Это следует из того, что при гидростатическом сжатии кристалла флуорена величина деформации зависит от направления, причем максимальная деформация происходит не в оптимальном для протекания реакции направлении [27]. Поэтому для оценки мы будем использовать значения дебаевской частоты нафталина и антрацена, близких по своему строению к рассматриваемому кристаллу, а относительное трансляционное колебание будем рассматривать в направлении C...N с параметрами: $\delta_T = 4.2 \times 10^{-2}$ Å, $\partial R/\partial\varphi_T = 1$, $\Omega_T = 130$ см$^{-1}$. Результаты расчета температурной зависимости константы скорости с этими параметрами представлены на рис. 5 (кривая *1*).

Аналогичные параметры для локальных либрационных колебаний флуорена и акридина имеют приблизительно одинаковые значения: $\delta_L \partial R/\partial\varphi_L = 4.0 \times 10^{-2}$ Å, $\Omega_L = 127$ см$^{-1}$. При этом необходимо учитывать, что либрационные колебания способствуют сближению реакционных центров лишь в ограниченном интервале углов [1]. Дальнейшее увеличение амплитуды колебаний не приводят к увеличению константы скорости. Другими словами, в выражении для константы скорости (1) необходимо учитывать квадратичный член разложения действия $J(R)$:

$$\partial^2 J/\partial\varphi^2 = J'_R(\partial R/\partial\varphi^2)_{\varphi=0} + J''_R(\partial R/\partial\varphi)^2_{\varphi=0}.$$

Вследствие малости величины J''_R ($\cong 8.47$ Å^{-2}) можно ограничится учетом только первого члена. В этом случае выражение для константы скорости для области классических промотирующих колебаний имеет вид

$$k \sim \exp\left[\frac{1}{2}\sum_{j=\text{A, F}} \frac{(J'_R)^2(\partial R_{\text{CN}}/\partial\varphi_j)^2 k_{\text{B}}T}{\hbar\Omega_L/\delta^2_{\varphi j} + J'_R(\partial^2 R_{\text{CN}}/\partial\varphi_j^2)_{\varphi=0}k_{\text{B}}T}\right].$$

Это выражение следует сшить с формулой (1), в результате получаем вклад ориентационных колебаний в температурную зависимость константы скорости (рис. 5, кривая *2*). Видно, что в области высоких температур кривая начинает изменяться в соответствии с аррениусовской зависимостью.

Параметры, характеризующие парциальный вклад в температурную зависимость от мягких внутримолекулярных мод, можно получить, используя данные [27] при 95 и 238 см$^{-1}$: $\delta_{95} = 2.4 \times 10^{-2}$, $\partial R/\partial\varphi_{95} = 0.7$; $\delta_{238} = 5.2 \times 10^{-2}$, $\partial R/\partial\varphi_{238} = 0.43$. Этим параметрам соответствуют кривые *3* и *4* на рис. 5. Отметим, что при относительно малой роли внутримолекулярной моды 238 см$^{-1}$ в температурной зависимости ее нулевые колебания дают существенный вклад в абсолютную величину константы скорости.

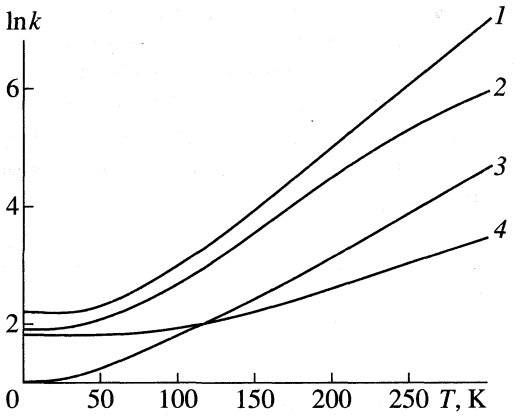


Рис. 5. Парциальные вклады промотирующих мод в температурную зависимость константы скорости: *1* – трансляционное колебание, *2* – либрационное колебание, *3* и *4* – внутримолекулярные моды 95 и 238 см$^{-1}$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет профилей поверхности потенциальной энергии реакции переноса атома водорода от флуорена к акридину показал, что существует оптимальная для протекания реакции конфигурация реагентов. Потенциальный барьер в результате перестройки молекулы акридина уменьшается, и параметр J, определяющий константу скорости без учета промотирующих колебаний, равен 45.6. При этом в показателе экспоненты (1) появляется слагаемое $\sum_i (\Delta q_i)^2/2 \sim 2$, описывающее реорганизацию акридина и результирующее значение $J^* = J + \sum_i (\Delta q_i)^2/2 \approx 47.6$. В то же время, при исходной конфигурации реагентов эта величина была бы равна 51.7. Таким образом, эффект от учета реорганизации реагентов дает множитель $\sim e^4$.

Температурная зависимость и абсолютная величина константы скорости определяются четырьмя промотирующими модами рис. 5. Следует, однако, иметь в виду, что расчеты динамики внутримолекулярных колебаний, на основе которых проводились оценки, были выполнены для изолированных молекул. Межмолекулярные колебания также ограничены упаковкой кристалла. Вместе с тем влияние упаковки может оказаться существенным, особенно в области температур, где важна роль ангармонизма и фазовых перехо-

дов. Указанные факторы необходимо учитывать при определении влияния промотирующих колебаний, однако, это возможно только в результате ab initio моделирования реакционной системы.

Авторы признательны М.А. Кожушнеру и В.А. Тихомирову за полезные обсуждения результатов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33277).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunnelling Phenomena in Chemical Physics. N.Y.: Gordon and Breach Science Publ., 1989.
2. *Benserskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A.* Chemical Dynamics at Low Temperatures. N.Y.: John Wiley Sons, 1994.
3. *Grigoriev E.I., Trakhtenberg L.I.* Radiation–Chemical Processes in Solid Phase: Theory and Application. L.: Tokio; N.Y.: CRC Press Inc., 1996.
4. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya.* // Chem. Phys. 1982. V. 69. P. 121.
5. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L.* // Ibid. 1998. V. 232. P. 175.
6. *Иванов Г.К., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* // Изв. АН. 1999. С. 1906.
7. *Siebrand W., Smedarchina Z., Zgierski M.Z., Fernandes-Ramos A.* // Int. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 18. P. 5.
8. *Hudson L., Shiotany M., Williams F.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 48. P. 193.
9. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5823.
10. *Le Roy R.J., Murai H., Williams F.J.* // Ibid. 1980. V. 102. P. 2325.
11. *Prass B., Colpa J.P., Stehlik D.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 191.
12. *Prass B., Colpa J.P., Stehlik D.* // Chem. Phys. 1989. V. 136. P. 187.
13. *Prass B., Stehlik D., Chan I.Y. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. S. 498.
14. *Chan I.Y., Hallock A.J., Prass B., Stehlik D.* // J. Phys. Chem. A. 1999. 103, 344.
15. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники. Сер. Физическая химия, кинетика. М.: ВИНИТИ: 1973. Т. 2.
16. *Иванов Г.К., Кожушнер М.А.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 1096.
17. *Тихомиров В.А., Судаков А.В., Базилевский М.В., Трахтенберг Л.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 332.
18. *Фломенблит В.Ш., Михейкин И.Д., Трахтенберг Л.И.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. С. 922.
19. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
20. *Gerkin R.E., Lundsteldt A.P., Repart W.J.* // Acta Crystallogr. 1984. V. C40. P. 1892.
21. *Belsky V.K., Zavodnik V.E., Vozzhennikov V.M.* // Ibid. 1984. V. C40. P. 1210.
22. *Phillips D.C., Ahmed F.R., Barnes W.H.* // Ibid. 1960. V. 13. P. 305.
23. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
24. *Witt K.* // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. P. 1115.
25. *Bree A., Zwarich I.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 912.
26. *Cuff L., Kertesz M.J.* // Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12231.
27. *Chan I.Y., Dernis M.S., Wong C.M., Stehlik D.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 985–990

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Fe_2O_3–CuO В ОКИСЛЕНИИ АММИАКА

© 2001 г. Н. И. Захарченко

Государственный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.

Исследованы каталитические свойства системы Fe_2O_3–CuO для окисления аммиака в высокотемпературной области. Показано влияние фазового состава системы на физико-химические и каталитические свойства катализаторов. Определены оптимальные параметры процесса окисления аммиака на феррите меди, кинетические характеристики реакции. Рассмотрены причины дезактивации ферритного катализатора при 1273–1323 K.

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота(II) является основной промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Высокая стоимость, дефицитность и безвозвратные потери в технологических процессах промышленных катализаторов (сплавов платины, родия и палладия) выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых катализаторов (НК). Оксид железа(III) является одной из перспективных основ НК и применяется в промышленности в качестве компонента второй ступени комбинированной системы для окисления аммиака [1, 2]. С целью сохранения высокой активности и селективности по оксиду азота(II), повышения термической и химической устойчивости оксида железа(III) применяют различные модифицирующие добавки, в частности, оксиды металлов [1–7]. Данные о катализаторах для окисления аммиака являются эмпирическими, так как современная теория катализа не позволяет однозначно прогнозировать комплекс свойств катализаторов различных составов, способов приготовления, химической предыстории. Накопление данных по каталитическим свойствам систем представляет как практический, так и теоретический интерес для разработки научно обоснованных методов создания катализаторов с заданными свойствами.

Оксид меди(II) (CuO) применяется в качестве модифицирующей добавки железооксидсодержащих катализаторов, но система Fe_2O_3–CuO в широком диапазоне составов исследована не была [1, 3–5, 7]. Настоящая работа посвящена исследованиям каталитических свойств системы Fe_2O_3–CuO для окисления аммиака.

Катализатор готовили термическим разложением на воздухе смесей гидратированных нитратов железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) квалификации ч. д. а., взятых в расчетном соотношении по методике [8]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И с использованием FeK_α-излучения. В табл. 1 приведен фазовый состав исследованной каталитической системы.

Измеренные по низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанные по уравнению БЭТ удельные поверхности катализаторов (s) приведены в табл. 2. Селективность катализаторов по NO(S_{NO}) определялась на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром 2×10^{-2} м по методике [9]. Высота слоя гранул катализатора размером $(2–3) \times 10^{-3}$ м составляла $(4–12) \times 10^{-2}$ м, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси (АВС) – около 10 об. %, время контактирования 7.04×10^{-2} с, т.е. оптимальное, согласно ранее полученным данным [4], давление 0.101 МПа. Температура испытаний соответствовала максимальной селективности однокомпонентного железооксидного катализатора – 1053 K [8]. Состав продуктов реакций окисления аммиака и термического разложения оксида азота(II) на катали-

Таблица 1. Фазовый состав каталитической системы Fe_2O_3–CuO

CuO, мас. %	Фазовый состав	Кристаллическая структура	Период решетки, нм
0	α-Fe_2O_3	тригональная, тип α-Al_2O_3	$a = 0.5430$
0–33.1	α-Fe_2O_3 + + $CuFe_2O_4$	–	–
33.2	$CuFe_2O_4$	тетрагональная искаженная, тип $MgAl_2O_4$	$a = 0.8242$ $c = 0.8681$ $c/a = 1.05$
33.3–99.9	$CuFe_2O_4$ + + CuO	–	–
100.0	CuO	моноклинная, тип CuO	$a = 0.4684$ $b = 0.3423$ $c = 0.5129$

Таблица 2. Свойства каталитической системы Fe_2O_3–CuO

CuO, мас. %	s, м^2/г	S_{NO}, %	$N_{NH_3} \times 10^{-3}$, м^3/(ч м^2)	P, отн. %
0	5.9	94.7	6.50	0.30
5.0	5.8	94.2	6.39	0.32
10.0	5.7	93.9	6.28	0.33
20.0	5.6	93.3	6.17	0.35
27.0	5.5	93.0	6.06	0.37
33.2	5.4	92.8	5.95	0.39
35.0	5.3	91.3	5.84	0.42
40.0	5.0	86.2	5.51	0.49
45.0	4.7	81.5	5.18	0.57
50.0	4.4	77.7	4.85	0.65
60.0	3.9	70.0	4.30	0.77
65.0	3.7	66.8	4.07	0.83
70.0	3.5	63.3	3.86	0.88
80.0	3.1	57.5	3.42	1.01
90.0	2.8	52.2	3.08	1.09
95.0	2.7	49.8	2.97	1.13
100.0	2.6	48.0	2.86	1.18

Обозначения: s – удельная поверхность катализаторов, S_{NO} – селективность катализаторов по NO ($\tau = 7.04 \times 10^{-2}$ с), N_{NH_3} – предельная нагрузка катализаторов по аммиаку, P – "проскок" аммиака в критических условиях "затухания" катализаторов.

заторах определяли хроматографически по известной методике [10], анализируя газовую смесь на содержание в ней NH_3, O_2, N_2, NO, N_2O до и после катализаторов. Порог чувствительности используемого метода анализа составлял по NH_3 – 3.0×10^{-3}, по NO – 3.5×10^{-3}, по O_2, N_2 и N_2O – 5.0×10^{-3} об. %.

Предельная нагрузка катализаторов по аммиаку определялась по методике [3], состоящей в увеличении нагрузки катализатора до критического состояния "затухания", т.е. нарушения теплового баланса катализатора при переходе реакции из диффузионной в кинетическую область.

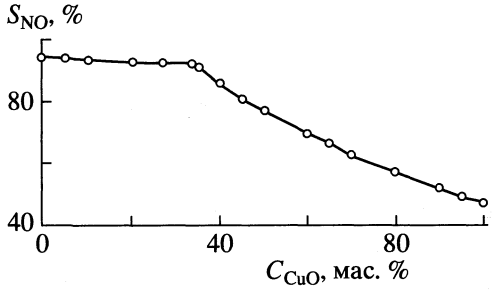


Рис. 1. Зависимость селективности катализаторов по оксиду азота(II) (S_{NO}, %) от состава системы Fe_2O_3–CuO.

На рис. 1 и в табл. 2 представлены результаты исследования каталитических свойств системы Fe_2O_3–CuO. В продуктах реакции окисления аммиака на исследованных катализаторах обнаружены только два соединения азота: N_2 и NO, "проскок" аммиака (P) после катализаторов не обнаружен. Таким образом, общая конверсия исходного вещества составляет 100.0%, в каталитическом процессе изменяется только соотношение между количеством оксида азота(II) и молекулярного азота, т.е. изменяется селективность катализаторов по NO (или же по азоту). Термическая диссоциация NO может приводить к уменьшению наблюдаемой селективности катализаторов по оксиду азота(II)

$$2NO = N_2 + O_2. \quad (1)$$

Экспериментальные данные о степени термической диссоциации оксида азота(II) на катализаторах данной системы показаны в табл. 3. При данной температуре испытаний и оптимальном времени контактирования (7.04×10^{-2} с) термически диссоциирует от 0.5 до 1.0% оксида азота(II). Термическая диссоциация NO приводит к снижению селективности по оксиду азота(II) для железооксидного катализатора на 0.9, для оксида меди(II) – на 0.2 и для феррита меди – на 0.8%. При увеличении линейной скорости реагентов, т.е. уменьшении времени контактирования до 1.2×10^{-3} с (критические условия "затухания" катализатора) термическая диссоциация оксида азота(II) не обнаружена, что согласуется с данными исследований для других НК окисления аммиака [1].

В диапазоне концентраций оксида меди до 33.2 мас. % оксид железа(III) со структурой гематита (α-Fe_2O_3) (линии рентгенограмм с межплоскостными расстояниями 0.3680, 0.2690, 0.2510, 0.2204, 0.1844, 0.1693, 0.1482, 0.1452 нм) сосуществует с ферритом меди ($CuFe_2O_4$) (основные линии рентгенограмм с межплоскостными расстояниями 0.295, 0.253, 0.242, 0.210, 0.1702, 0.1593, 0.1492, 0.1083 нм) в виде смеси двух соединений. При стехиометрическом соотношении компонентов Fe_2O_3 : CuO = 1 : 1 (33.24 мас. % CuO) образуется феррит меди со структурой, согласно данным рентгеноструктурного анализа, шпинели со степенью обращенности 86% $Cu^{2+}_{0.14}Fe^{3+}_{0.86}[Cu^{2+}_{0.86}Fe^{3+}_{1.14}]O_4$. Селективность феррита меди (92.8%) и его удельная поверхность (5.4 м^2/г) незначительно уступают аналогичным характеристикам для α-Fe_2O_3 (94.7% и 5.9 м^2/г соответственно). Увеличение концентрации феррита меди в частной системе α-Fe_2O_3–$CuFe_2O_4$ приводит к незначительному монотонному снижению селективности катализаторов по оксиду азота(II).

В диапазоне концентрации оксида меди 33.2–99.9 мас. % феррит меди сосуществует с фазой оксида меди(II) в виде смеси двух соединений. Селективность оксида меди(II) (48.0%) и его удельная поверхность (2.6 $м^2/г$) существенно уступают аналогичным характеристикам для феррита меди. Увеличение содержания оксида меди в частной системе $CuFe_2O_4$–CuO приводит к монотонному снижению селективности катализаторов по оксиду азоту(II). Таким образом, селективность системы зависит от состава, в частности, от количественного соотношения между ферритной фазой ($CuFe_2O_4$) и одной из оксидных фаз (Fe_2O_3 или CuO) двухкомпонентного катализатора.

Высокотемпературное окисление аммиака на катализаторах протекает по двум параллельным направлениям [1, 11].

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O, \quad (2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O. \quad (3)$$

Протекание реакций по редокс-механизму [11] определяет закономерную связь между селективностью и прочностью связи хемосорбированного кислорода с катализаторами [11, 12]. Мерой прочности связи кислорода с катализатором может служить теплота хемосорбции [11, 12]. Для катализаторов определенной природы существуют оптимальные значения энергии связи кислорода с поверхностью соединений для получения максимальной селективности по оксиду азота(II) [11–13]. Отклонение от оптимальных значений энергии связи кислорода приводит к снижению селективности катализаторов по NO и увеличению селективности по N_2. Энергии связи поверхностного кислорода соединений определены из температурной зависимости давления кислорода, находящегося в термодинамическом равновесии с кислородом поверхности соединений [14],

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3 - 143.5$$

(окисленное состояние поверхности катализаторов),

$$CuFe_2O_4 - 130.2, \quad CuO - 85.6 \text{ кДж/моль } O_2.$$

Энергия связи кислорода с поверхностью гематита несколько превосходит аналогичную характеристику для феррита меди (143.5 и 130.2 кДж/моль O_2 соответственно). При образовании продукта более глубокого окисления аммиака, т.е. оксида азота(II), разрывается большее количество связей кислород-катализатор, чем при образовании молекулярного азота, т.е. с увеличением энергии связи адсорбированного кислорода селективность катализатора по NO уменьшается [11, 13], что и наблюдается для $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. Низкие значения энергии связи кислород-катализатор (как у оксида меди) увеличивают вероятность непосредственного взаимодействия аммиака с поверхностью оксида железа [15, 16], т.е. приводят к снижению селективности по оксиду азота(II) за счет (3).

Таблица 3. Степень разложения NO (R_{NO}) на катализаторах системы Fe_2O_2–CuO при 1053 K

C_{CuO}, мас. %	R_{NO}, %
0 ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$)	1.0
16.0 ($\alpha\text{-}Fe_2O_3 + CuFe_2O_4$)	0.9
33.2 ($CuFe_2O_4$)	0.8
70.0 ($CuFe_2O_4$ + CuO)	0.7
100.0 (CuO)	0.5

Примечание. Состав газовой смеси: NO – 9.5; N_2 – 71.3; O_2 – 4.6; H_2O (пар) – 14.6 об. %, время контактирования – 7.04×10^{-2} с.

Предельная нагрузка катализаторов по аммиаку (N_{NH_3} (табл. 2) увеличивается с ростом их удельной поверхности: самая высокая – для оксида железа(III) (6.50×10^3), а самая низкая – для оксида меди(II) (2.86×10^3 $м^3$ $NH_3/(ч\ м^2)$). Феррит меди незначительно уступает по величине предельной нагрузки (5.95×10^3 $м^3$ $NH_3/(ч\ м^2)$) оксиду железа(III), так как их удельные поверхности различаются несущественно. Величина предельной нагрузки зависит от скорости химической реакции на поверхности, которая, в свою очередь, определяется химическим составом катализатора. Величина предельной нагрузки характеризует активность катализаторов, их максимальную производительность [1, 17]. При критических условиях проведения процесса ($\tau = 1.2 \times 10^{-3}$ с) последовательная реакция разложения оксида азота(II) по схеме (1) не наблюдается (табл. 3), но часть непрореагировавшего аммиака обнаружена после катализатора, т.е. имеет место "проскок" аммиака (табл. 2). С увеличением удельной поверхности катализаторов "проскок" аммиака уменьшается, что согласуется с более высокой активностью таких катализаторов. Максимальный "проскок" аммиака наблюдается у оксида меди(II) (1.18%), а минимальный – у оксида железа(III) (0.30%); феррит меди в этом отношении приближается к оксиду железа – "проскок" аммиака составляет 0.39%. Каталитические свойства феррита меди, как высокоактивного и селективного индивидуального компонента системы Fe_2O_3–CuO ранее не исследовались [1, 3, 5, 7].

Зависимость селективности от времени контактирования (рис. 2) свидетельствует о кинетически сложном механизме протекания реакции окисления аммиака [1, 4] на феррите меди. При времени контактирования $\tau < 1.0 \times 10^{-2}$ с, резкое снижение селективности катализатора связано с протеканием побочной реакции дефиксации азота [1, 18]

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O. \quad (4)$$

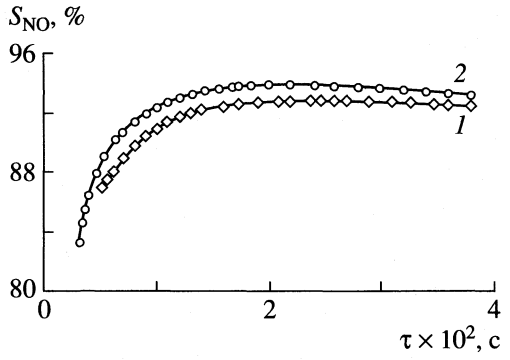


Рис. 2. Зависимости селективности феррита меди по NO (S_{NO}, %) от времени контактирования $\tau \times 10^2$ с (раб. усл.) при 1023 K. Линейная скорость АВС: *1* – 0.72, *2* – 1.12 м/с.

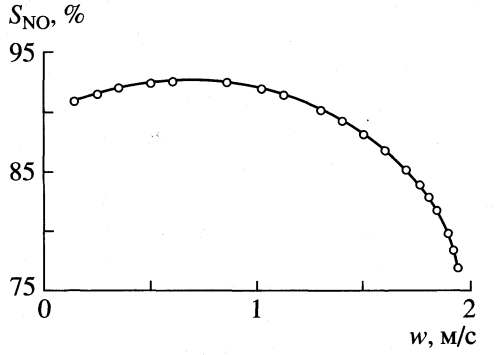


Рис. 3. Зависимость селективности феррита меди от линейной скорости АВС (w) при $\tau = 2.48 \times 10^{-2}$ с и T = = 1023 K (раб. усл.).

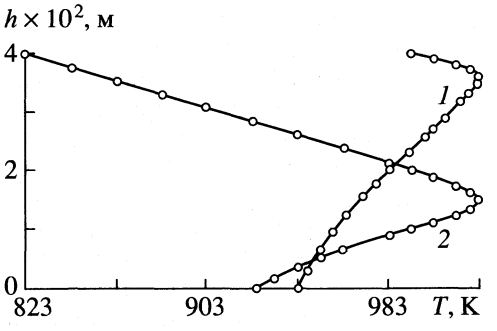


Рис. 4. Распределение температуры по высоте слоя катализатора при температуре испытания 1023 K; w = = 0.72 (*1*) и 1.80 м/с (*2*).

Медленное снижение селективности (при $\tau > 3.2 \times \times 10^{-2}$ с) обусловлено, в основном, реакцией диссоциации NO по схеме (1) [1]. Оптимальное время контактирования на феррите меди составляет 7.04×10^{-2} с (н. у.) или же 2.48×10^{-2} с (раб. усл.) при линейной скорости АВС 0.19 м/с (н. у.) или же 0.72 м/с (раб. усл.).

Влияние линейной скорости реагентов на селективность катализатора (рис. 3) свидетельствует о внешнедиффузионном механизме протекания процесса [1, 3, 4, 7], когда скорость реакции лимитируется диффузией аммиака из ядра потока к поверхности феррита меди. Оптимальное значение линейной скорости АВС для феррита меди составляет 0.72 м/с (раб. усл.). Увеличение линейной скорости реагентов сопровождается перемещением "горячей зоны" к концу слоя катализатора, т.е. приводит к понижению температуры его "лобового" слоя (рис. 4). Так при w = 1.80 м/с температура "лобового" слоя катализатора падает до 823 K, что способствует протеканию побочных реакций, в частности, скорость дефиксации азота по уравнению (4) максимальная при 673–873 K [1, 18]. Кроме того, низкая температура "лобового" слоя, в котором реакция окисления аммиака протекает наиболее интенсивно, благоприятствует параллельному процессу (3), приводящему к снижению селективности феррита меди по NO. Низкие значения линейной скорости АВС способствуют, согласно [1], протеканию побочной реакции диссоциации NO, приводящей к медленному снижению селективности катализатора по оксиду азота(II), так как скорость распада NO при 1053 K невысокая [1, 19]. Увеличение линейной скорости реагентов до критических значений ($\tau = 1.2 \times 10^{-3}$ с) приводит к "затуханию" катализатора, т.е. нарушению теплового баланса процесса вследствие резкого возрастания тепловых потерь.

Кинетические характеристики реакции определяли, используя значения T "зажигания" и "затухания" таблетки феррита меди, т.е. температуры в критических точках. Для расчета скорости реакции использовали методику определения температурных границ внешнедиффузионной области с применением эффекта "затухания" таблетки катализатора при снижении температуры АВС [20]. Температуру поверхности катализатора измеряли термопарой ТПП-2, запрессованной в таблетку снизу по ходу АВС. Для исключения потерь тепла между таблеткой и стенками реактора располагался слой гранул феррита меди с размером зерна $(2.0–3.0) \times 10^{-3}$ м. Данные о кинетических параметрах процесса вычислены по уравнению, предложенному Бубеном [21] и решенному для двух скоростей реакции при постоянной концентрации кислорода,

$$(1 + a)^2[1 + (m - 1)a/b] - a/\varepsilon(1 - a/b) = 0, \quad (5)$$

где

$$a = T/T_0 - 1, \quad b = Q\beta C_0/\alpha T_0, \quad \varepsilon = RT_0/E,$$

m – порядок реакции по аммиаку; T – температура поверхности катализатора в критической точке, K; T_0 – температура АВС; C_0 – концентрация аммиака в потоке; α и β – коэффициенты массо- и

теплоотдачи соответственно; Q – тепловой эффект реакции; E – энергия активации реакции. Коэффициенты α и β вычислены по известным уравнениям [22].

Кинетические параметры процесса окисления аммиака на феррите меди следующие: температура зажигания катализатора – 544 K, концентрация аммиака в АВС – 10.0 об. %, E – 10.92 кДж/моль, m – 0.24, максимальная селективность катализатора по NO (1023 K) – 92.8%.

Исследования зависимости селективности катализатора от времени работы свидетельствуют о высокой стабильности феррита меди при 1023–1223 K. Селективность феррита меди при температурах 1073 и 1173 K уменьшается на 0.4 и 0.5% соответственно (160 ч работы). Селективность же оксида железа(III) при 1173 K снижается на 6.7% после 93 ч [8]. Увеличение температуры процесса до 1273–1323 K приводит к дезактивации катализатора под влиянием повышенной температуры и реакционной среды – снижение селективности катализатора составляет 3.0% за 160 ч работы при 1323 K (табл. 4). Рентгенограммы поверхностного слоя катализатора после работы при 1323 K содержат как линии феррита меди, так и слабые линии с межплоскостными расстояниями 0.285, 0.251, 0.223, 0.1666, 0.1511, 0.1436, 0.1339, 0.1295, 0.1253, 0.1118 нм, характерные для ромбоэдрической фазы $CuFeO_2$ [23].

Шпинельная фаза представляет собой твердый раствор магнетита (Fe_3O_4) в феррите меди(II) $Cu^{2+}_{1-x}Fe^{2+}_xFe^{3+}_2O_4$, причем соединение $CuFeO_2$ находится в системе в виде смеси с твердым раствором указанного типа. Селективность феррита меди(I) составляет 87.0 (1173) и 84.5% (1223 K), т.е. несущественно отличаются от селективности $CuFe_2O_4$ при аналогичных условиях. Следовательно, феррит меди(I), образующийся при фазовых превращениях катализатора, мало влияет на селективность каталитической системы $CuFe_2O_4$–$CuFeO_2$. Магнетит, согласно [8], подавляет селективность катализатора, т.е. является малоактивной фазой (селективность Fe_3O_4 составляет 7.0% при 1073 K). Фазовые превращения катализатора при повышенной температуре связаны с окислительно-восстановительным механизмом протекания реакции окисления аммиака [1, 5,11] и хорошо согласуются с данными термодинамических расчетов. В частности, при $T \geq 1273$ K ($p_{O_2} = 0.021$ МПа) высока вероятность превращения феррита меди по схеме [24]

$$3CuFe_2O_4 = 3CuFeO_2 + Fe_3O_4 + O_2, \qquad (6)$$

приводящей к образованию новых фаз, обнаруженных в экспериментальных исследованиях. Магнетит растворяется при данных условиях в феррите меди(II), образуя твердый раствор шпинельной фазы переменного состава $Cu^{2+}_{1-x}Fe^{2+}_xFe^{3+}_2O_4$. Интенсивность фазовых превращений, по данным рентгеноструктурного анализа, увеличивается с повышением температуры реакции. Увеличение концентрации малоактивной фазы в твердом растворе на основе феррита меди(II) при повышении температуры приводит к более резкому снижению селективности катализатора. Кроме того, катализатор под влиянием высокой температуры подвергается рекристаллизации с уменьшением удельной поверхности (табл. 4) с 4.5 до 1.3 $м^2/г$ (160 ч работы), а следовательно и количества активных центров на поверхности [1]. Размеры частиц катализатора возрастают с 290 до 780 нм. Так как реакция протекает в условиях далеких от критических, т.е. лимитируется диффузией аммиака ко внешней поверхности катализатора, то величина удельной поверхности не оказывает решающего влияния на селективность феррита меди по оксиду азота(II) [1, 3, 5, 7], т.е. падение селективности при 1273–1323 K, в основном, обусловлено фазовыми и химическими превращениями катализатора. В критических условиях проведения реакции ("затухание" катализатора) процессы рекристаллизации и уменьшения удельной поверхности катализатора вызывают снижение предельной нагрузки феррита меди, т.е. его активности по аммиаку с 4.96×10^3 $м^3$ до 1.43×10^3 $м^3/(ч\ м^2)$ (160 ч работы).

Таблица 4. Изменение структурных и каталитических характеристик $CuFe_2O_4$ в процессе работы при 1323 K

t, ч	S_{NO}, %	s, $м^2/г$	n, нм	$N \times 10^{-3}$, $м^3/(ч\ м^2)$
4	82.2	4.5	290	4.96
30	82.1	4.4	310	4.85
60	81.9	4.1	380	4.52
80	81.7	3.7	450	4.07
110	81.2	2.9	570	3.19
140	80.2	2.0	690	2.20
160	79.2	1.3	780	1.43

Обозначения: t – время работы, n – среднеквадратичный размер частиц, остальные обозначения см. табл. 2.

Таким образом, сочетание факторов химических и фазовых превращений катализатора, приводящих к образованию малоактивного и низкоселективного компонента (Fe_3O_4), со структурными изменениями (рекристаллизация и снижение удельной поверхности) является причиной высокотемпературной дезактивации феррита меди.

Таким образом, полученные нами данные о каталитических свойствах системы Fe_2O_3–CuO могут быть использованы для разработки эффективных модифицированных катализаторов для окисления аммиака.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232 с.
2. *Эпштейн Д.А., Ткаченко И.М., Добровольская Н.В. и др.* // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С. 874.
3. *Морозов Н.М., Лукьянова Л.И., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. Вып. 1. С. 172.
4. *Захарченко Н.И., Середенко В.В.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 11. С. 1921.
5. *Захарченко Н.И.* // Вестн. Харьков. ун-та. Химия. 1998. № 2. С. 86.
6. *Захарченко Н.И., Засорин А.П., Клименко В.А., Ткаченко В.П.* Катализатор для окисления аммиака: А. с. 1182721 СССР // Б.И. 1984. № 14. С. 45.
7. *Курин Н.М., Захаров М.С.* Катализ в высшей школе. / Под ред. А.А. Баландина. М.: МГУ, 1962. Т. 2. С. 234.
8. *Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274.
9. Аналитический контроль производства в азотной промышленности / Под ред. Л.А. Демина. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. М.: Госхимиздат, 1958. 133 с.
10. *Алхазов Т.Г., Гасан-заде Г.З., Османов М.О., Султанов М.Ю.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 6. С. 1230.
11. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 359 с.
12. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 302 с.
13. *Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 5. С. 265.
14. *Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 307.
15. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.* Тр. IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 343.
16. *Kosaki Y., Miyamoto A., Muzakami Y.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. V. 52. № 2. P. 617.
17. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989. 272 с.
18. *Ганз С.Н., Вашкевич А.М.* // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 1. С. 13
19. *Жидков Б.А., Орлова С.С., Боченко Г.А., Плыгунов А.С.* // Хим. технология. 1979. № 1. с. 5.
20. *Beskov V.S., Karavaev M.M., Garov D.V., Arutyunyan V.A.* // Reaction Kinet. and Catal. Lett. 1976. V. 4. № 3. P. 351.
21. *Бубен Н.Я.* // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 4–5. С. 250.
22. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 750 с.
23. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд-во Физматгиз, 1961. 863 с.
24. *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 991–995

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.219

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЯ С ИОНАМИ В КАТИОНОДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ БРОМИДА КАЛИЯ

© 2001 г. А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, А. Н. Жиганов, К. А. Некрасов

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 10.01.2000 г.

Методом термодесорбции из предварительно насыщенных в газовой фазе кристаллов в интервале температур (400–590) K и давлений до 3.2 МПа исследованы растворимость и диффузия гелия в монокристаллах бромида калия, легированного кальцием. Для двух образцов с различным содержанием кальция зарегистрированы три температурных участка растворимости, каждый из которых описывается аррениусовской зависимостью $c = c_0\exp\{-E^p/kT\}$. Доказано, что средние из зарегистрированных участков, имеющих аномально низкие значения энергии растворения (–1.0 и –0.8 ± 0.1 эВ) соответствуют растворению атомов гелия в катионных вакансиях, образовавшихся в результате диссоциации вакансионно-примесных кластеров. Результаты подтверждены экспериментальными данными по диффузии гелия в кристаллах и расчетными данными по моделированию распада кластеров на ЭВМ в рамках модели жестких ионов и оболочечной модели, сделаны выводы о химическом характере взаимодействия гелия с кристаллами.

Экспериментальные данные, свидетельствующие о химическом характере взаимодействия гелия с твердыми телами, получены преимущественно при исследовании его взаимодействия с ионными кристаллами со структурой флюорита [1–3], содержащими малые концентрации иновалентной примеси, при реализации вакансионного механизма растворения. При этом атомы гелия, растворенные в "собственных" и "примесных" одиночных анионных вакансиях находятся в окружении четырех ближайших двухзарядных катионов кальция, взаимодействие с которыми и определяет основной вклад в энергию связи атома гелия с решеткой кристалла.

Аналогичный результат получен для щелочногалоидных кристаллов на системе He–LiF [4] при растворении гелия в собственных (термических) анионных вакансиях, где основной вклад в энергию взаимодействия атомов гелия с кристаллом вносят шесть ближайших катионов лития. Вместе с тем в исследованиях, проведенных на монокристаллах KBr, до настоящего времени не удалось получить высоких энергий связи атомов гелия с кристаллами. Представляет интерес выяснить, является ли ближайшее окружение катионов обязательным условием существования сильносвязанных состояний гелия в ионных кристаллах, и каким образом на это может повлиять образование сложных комплексов дефектов при высокой концентрации иновалентной примеси в кристалле.

В настоящей работе для исследования применяли монокристаллы KBr, легированные кальцием. В отличие от работ [5], где была использована выборка кристаллов различных размеров, измерения проводили на монокристаллах с размерами $(1 \times 1 \times 1) \times 10^{-3}$ см^3. Растворимость определяли по полной дегазации образца. Плотность дислокаций исходных кристаллов ($\leq 2 \times 10^6$ см$^{-2}$) определяли оп-

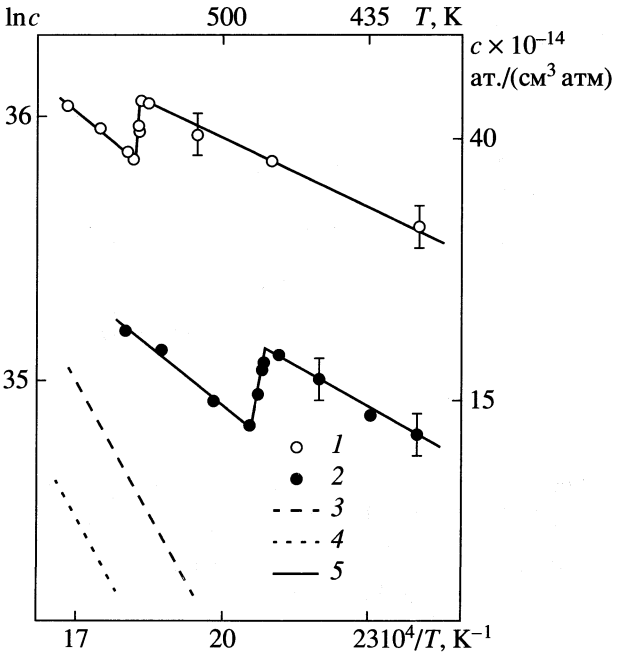


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости гелия в кристаллах KBr; *1* – KBr + 0.18% Ca^{2+}, *2* – KBr + 0.019% Ca^{2+}; *3*, *4* – междоузельная растворимость гелия в KBr [9], [8]; *5* – аппроксимации данных *1*, *2* по формуле (1).

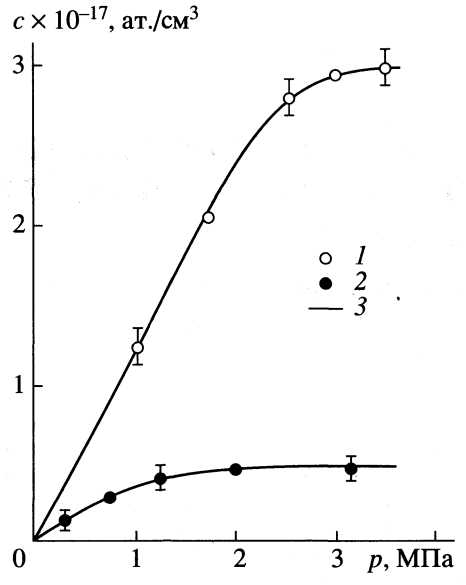


Рис. 2. Зависимость растворимости гелия в кристаллах KBr от давления насыщения;
1 – KBr + 0.18% Ca^{2+}; *2* – KBr + 0.019% Ca^{2+}; *3* – аппроксимации данных *1*, *2*.

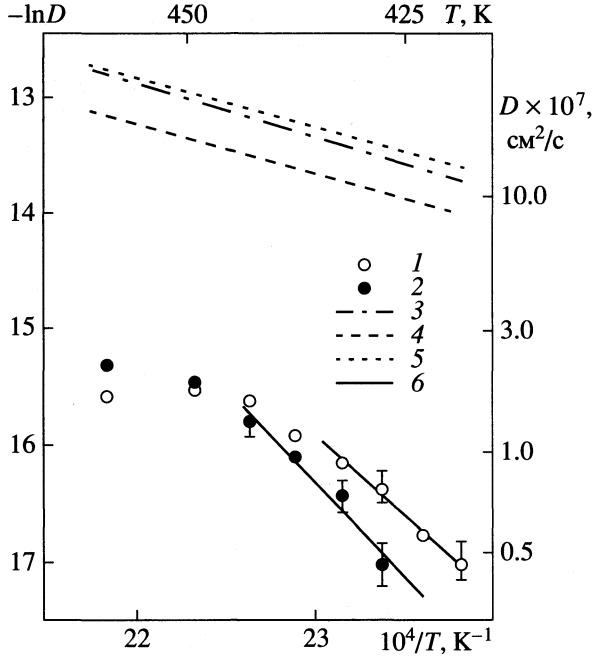


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии гелия в кристаллах KBr; *1* – KBr + 0.18% Ca^{2+}; *2* – KBr + 0.019% Ca^{2+}; *3*, *4* и *5* – междоузельная диффузия [7], [8] и [9] соответственно; *6* – аппроксимации данных *1*, *2* по формуле (2).

тическим методом, содержание примеси кальция – с помощью масс-спектрометра ISP MS. Концентрация кальция в исходном кристалле не превышает 0.019 ± 0.005, в легированном – 0.18 ± 0.03%. Здесь и далее приведены массовые концентрации примеси. Содержание примеси Na не более 1×10^{-3}%, B, Mg, Al, Cr, Sr, I, Fe – не более 1×10^{-4}%. Измерения проводили на установке, описанной в работе [6], при низких температурах (400–590) K и давлениях до 3.2 МПа.

Температурные зависимости растворимости и коэффициентов диффузии представлены на рис. 1–3. Там же для сравнения приведены результаты исследований междоузельной диффузии и растворимости гелия в KBr из работ [7–9]. Все данные исследования приведены к давлению насыщения $p = 1 \times 10^{-5}$ Па (1 атм).

Зарегистрированная растворимость гелия в кристаллах с высокой концентрацией кальция (рис. 1) выше, чем в образцах с меньшим содержанием кальция, данные по растворимости гелия в KBr для обоих образцов выше, чем результаты, полученные на той же системе для междоузельной диффузии [9]. На обеих кривых растворимости в исследованном диапазоне температур выделяются три участка, на каждом из которых температурная зависимость эффективной растворимости описывается простым экспоненциальным законом с соответствующими предэкспоненциальным множителем (c_0) и эффективной энергией растворения ($E^{\mathrm{p}}_{\mathrm{ef}}$)

$$c_{\mathrm{ef}} = c_{0\mathrm{ef}} \exp\{-E^{\mathrm{p}}_{\mathrm{ef}}/kT\}. \qquad (1)$$

При этом на среднем участке энергия растворения отрицательна. Значения полученных из обработки (1) величин приведены в табл. 1.

Данные исследований диффузии в кристаллах, соответствующие первому низкотемпературному участку растворимости приведены на рис. 3. При низких температурах для обоих кристаллов зависимости эффективных коэффициентов диффузии D_{ef} могут быть описаны экспонентой

$$D_{\mathrm{ef}} = D_{0\mathrm{ef}} \exp\{-E^{\mathrm{D}}_{\mathrm{ef}}/kT\}. \qquad (2)$$

Значения соответствующих предэкспоненциальных множителей ($D_{0\mathrm{ef}}$) и эффективных энергий активации диффузии ($E^{\mathrm{D}}_{\mathrm{ef}}$) представлены в табл. 2. Значения D_{ef} для обоих образцов лежат существенно ниже данных по междоузельной диффузии [7–9]. В низкотемпературной области легирование кристаллов кальцием привело к уменьшению значений $D_{0\mathrm{ef}}$ (2) и небольшому увеличению энергии активации диффузии. Из результатов изучения зависимости растворимости гелия от давления насыщения (рис. 3) следует, что при повышенных давлениях обе кривые стремятся к выходу на "плато". При этом растворимость гелия во всем исследованном диапазоне выше в образцах с более высоким содержанием кальция.

Явная зависимость растворимости и коэффициентов диффузии в низкотемпературной облас-

Таблица 1. Параметры температурной зависимости растворимости гелия в бромиде калия

T, K	Механизм растворения	Примесь Ca^{2+}, %	c_{0ef}, ат $см^{-3}атм^{-1}$	E^{p}_{ef}, эВ	Данные
417–543	вакансионный	0.18	$1.8^{+2.3}_{-1.4} \times 10^{16}$	0.07 ± 0.01	настоящая работа
543–550			$1.1^{+2.8}_{-0.8} \times 10^{8}$	-0.82 ± 0.05	
550–600			$3.15^{+0.40}_{-0.36} \times 10^{16}$	0.105 ± 0.005	
417–472	вакансионный	0.019	$1.7^{+1.8}_{-0.8} \times 10^{16}$	0.09 ± 0.03	настоящая работа
472–490			$0.48^{+4.42}_{-0.05} \times 10^{5}$	-1.0 ± 0.1	
490–510			$1.8^{+0.2}_{-0.2} \times 10^{16}$	0.109 ± 0.002	
570–670	междоузельный	–	$42^{+51}_{-23} \times 10^{16}$	0.28 ± 0.04	[8]
330–510		–	$(29 \pm 2) \times 10^{16}$	0.29 ± 0.01	[9]

ти от концентрации кальция в кристаллах, выход зависимостей $c(p)$ на "плато" (рис. 2) свидетельствуют о вакансионном механизме растворения и диффузии гелия в KBr. Растворение при этом идет в катионных вакансиях, которые образуются в результате зарядовой компенсации двухвалентных ионов кальция [10]. Вследствие достаточно высокой концентрации последних вакансии и катионы могут быть связаны в кластеры [10], состоящие из нескольких катионов кальция и вакансий. На это указывает зарегистрированное непропорциональное увеличение растворимости гелия в легированных образцах ~ в три раза в сравнении с десятикратным увеличением концентрации кальция (рис. 1). В предположении о растворении гелия в свободных катионных вакансиях, образующихся в результате их отрыва от кластеров при термической диссоциации, выражение температурной зависимости эффективной растворимости гелия в области малых давлений и низких температур насыщения может быть представлено в виде [1]:

$$c^{I}_{ef} \cong Lpc_{Vn}\exp\{-E^{p}_{V} + E_{D}/kT\}, \quad (3)$$

где E^{p}_{V} и E_{D} – энергия растворения атома гелия в вакансии и энергия отрыва вакансии от кластера, соответственно. Здесь c_{Vn} – концентрация кластеров, содержащих n вакансий, L – константа, слабо зависящая от температуры. Эффективная энергия растворения гелия, соответствующая этому участку

$$E^{I}_{ef} = E^{p}_{V} + E_{D}. \quad (4)$$

Изменение знака эффективной энергии растворения на втором участке (рис. 1) может быть связано с тем, что все вакансии данного типа оторвались от кластеров и поэтому их концентрация не зависит от температуры. Эффективная растворимость будет определяться независимой от температуры концентрацией c_{Vn}, а эффективная энергия растворения – простой энергией растворения

$$E^{II}_{ef} = E^{p}_{V}. \quad (5)$$

Дальнейший рост растворимости гелия с температурой может быть связан с ростом числа вакансий за счет их отрыва от кластеров, содержащих $(n-1)$ вакансию $(c_{V(n-1)})$.

Понижение значений эффективных коэффициентов диффузии в сравнении со значениями коэффициентов междоузельной диффузии с соответствующим ростом эффективной энергии активации диффузии при росте концентрации "примесных" вакансий свидетельствует о том, что на низкотемпературном участке реализуется механизм междоузельной диффузии атомов гелия с ловушками – вакансиями [11], которые в низкотемпературной области малоподвижны. Эффективный коэффициент диффузии в этом приближении записывается в виде

$$D_{ef} = \frac{D_{i}}{1 + c_{V}(T)/c_{i}(T)}. \quad (6)$$

Здесь $D_{i}(T)$, $c_{i}(T)$, $c_{V}(T)$ – коэффициент диффузии и растворимость гелия по междоузлиям и в вакансиях;

$$c_{i,V}(T) = C_{i0}\exp\{-E^{p}_{i,V}/kT\}, \quad (7)$$

$$D_{i} = D_{i0}\exp\{-E^{D}_{i}/kT\}, \quad (8)$$

где E^{p}_{i}, E^{p}_{V}, E^{D}_{i} – энергия растворения в междоузлиях и вакансиях и энергия активации междоузельной диффузии соответственно.

Таблица 2. Параметры оболочечной модели и взаимодействия оболочек ионов в кристалле KBr

Ион	q, e	$-q^s$, e	K, эВ/Å^2	A_{X-Br}, эВ	B_{X-Br}, Å^{-1}	A_{X-K}, эВ	B_{X-K}, Å^{-1}	C_{X-Br}, эВ Å^6	D_{X-Br}, эВ Å^8	C_{X-K}, эВ Å^6	D_{X-K}, эВ Å^8	C_{X-Ca}, эВ Å^6	D_{X-Ca}, эВ Å^8
Br^-	–0.97	2.737	23.80	2745	2.509	4397	3.052	454.9	528.4	126.1	122.2	121.7	117.9
K^+	0.97	5.966	484.8	4397	3.052	6.2×10^9	9.2	126.1	122.2	36.22	28.73	35.04	27.49
Ca^{2+}	1.94	5.966	484.8	4397	3.052	6.2×10^9	9.2	121.7	117.9	25.04	27.49	22.91	28.10

Обозначения: q – заряд иона, q^s – заряд оболочки, K – константа упругости иона.

Таблица 3. Параметры температурной зависимости коэффициентов диффузии гелия в бромиде калия

T, K	Механизм диффузии	Ca^{2+} %	D_{0ef}, см^2/с	E^D_{ef}, эВ	Данные
420–460	эффективный	0.18	$7.13^{+940}_{-7.07} \times 10^6$	1.2 ± 0.2	настоящая работа
420–460		0.019	$2^{+6}_{-1} \times 10^6$	1.12 ± 0.06	
570–670	междоузельный	–	$1.7^{+1.3}_{-0.7} \times 10^{-2}$	0.36 ± 0.03	[8]
300–670		–	5.2×10^{-2}	0.39	[7]
330–510		–	$(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	0.34 ± 0.01	[9]

При низких температурах в начале первого температурного участка концентрация примесных вакансий в кристалле в пределах погрешности эксперимента постоянна, так как определяется преимущественно наличием вакансий оторвавшихся ранее от тех же кластеров. При условии $c_V(T) > c_i(T)$, что следует из данных табл. 1 и рис. 1,

$$D_{ef} \cong \frac{C_i(T)}{C_V(T)} D_i, \qquad (9)$$

а эффективная энергия активации диффузии для этого участка

$$E^D_{ef} \cong E^D_i + E^p_i - E^p_V - E_D. \qquad (10)$$

При повышении температуры, по-видимому, поведение D_{ef} будет определяться более сложным выражением, учитывающим подвижность вакансий. Соотношение (10) может быть использовано для независимой оценки E^p_V по диффузионным данным, для чего необходимо независимое определение энергии отрыва вакансии от кластера – E_D.

Расчеты значения E_D проводили на ЭВМ с помощью метода молекулярной статики [12]. Основной расчетный кристалл с размерами $L \times L \times L$ включал 500–1700 ионов. В качестве граничных условий использовали периодические граничные условия. Кластер представлял собой два квадруполя, находящихся на расстоянии периода решетки между их центрами, каждый квадруполь содержал два катиона кальция и две катионных вакансии – $2[2Ca^{2+} + 2V^+_K]$. Энергию отрыва вакансии (энергию диссоциации) определяли как разницу энергий двух предельных состояний модельной системы, содержащей кластер с отделившейся вакансией – E^{tot}_{n-1} и исходный кластер – E^{tot}_n

$$E_D = E^{tot}_{n-1} - E^{tot}_n. \qquad (11)$$

Расстояние между центром кластера и вакансией составляло $\sim \frac{\sqrt{3}}{2} L$.

Для расчета энергии системы использовали приближение недеформируемых ионов и оболочечную модель [13]. В более общем приближении оболочечной модели энергию взаимодействия пары ионов i, j, имеющих оболочку и ядро с зарядами $q^s_{i,j}$, $q^c_{i,j}$ соответственно, положение которых в пространстве задается радиус-векторами $\mathbf{r}^{s,c}_{i,j}$, записывали в виде:

$$U_{i,j} = \sum_{\substack{n=c,s \\ w=c,s}} \{q^n_i q^w_j / |\mathbf{r}^n_i - \mathbf{r}^w_j|\} + A_{ij} \exp\{-B_{ij}/\mathbf{r}^s_i - \mathbf{r}^s_j\} - C_{ij}/|\mathbf{r}^s_i - \mathbf{r}^s_j|^6 - D_{ij}/|\mathbf{r}^s_i - \mathbf{r}^s_j|^8 + K_i|\mathbf{r}^s_i - \mathbf{r}^c_i|/2 + K_j|\mathbf{r}^s_j - \mathbf{r}^c_j|/2. \qquad (12)$$

Здесь первый член описывает кулоновское взаимодействие ядер и оболочек i-го и j-го ионов, второй – отталкивание ионов за счет перекрывания оболочек; третий и четвертый члены отвечают дисперсионному взаимодействию. Два послед-

них члена описывают упругие взаимодействия ядер и оболочек соответствующих ионов. В случае приближения недеформируемых ионов суммирование в первом члене по n и w снимается, а два последних члена обращаются в ноль.

Для расчетов энергии в настоящей работе использовали данные из работы [14], которые приведены в табл. 2, параметры ван-дер-ваальсовского взаимодействия ионов Ca^{2+} рассчитаны по формулам работы [14] с использованием поляризуемости свободных ионов [15]. В связи с тем, что конфигурации оболочек ионов Ca^{2+} и K^+ одинаковы, а значения поляризуемости свободных ионов совпадают с точностью 1%, параметры ионов Ca^{2+} и K^+ принимались равными параметрам иона K^+. Как показали расчеты, изменение параметров некулоновского взаимодействия ионов Ca^{2+} с другими ионами слабо влияет на рассчитываемую энергию диссоциации. Так увеличение энергии, соответствующей короткодействующему отталкиванию в два раза, уменьшает энергию отрыва вакансии на 20%.

При расчете кулоновского взаимодействия ионов использовали метод Эвальда. Работоспособность составленной программы проверяли по совпадению рассчитываемых энергий образования дефектов Шоттки и Френкеля с экспериментальными данными [10]. Различия не превышали погрешности экспериментов.

Как следует из расчетов E_D = 1.0 эВ для модели жестких ионов, E_D = 0.9 эВ для оболочечной модели, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, которые могут быть получены из разности эффективных энергий растворения гелия в KBr для низкотемпературного и среднего участков $E_D = E_{ef}^{I} - E_{ef}^{II}$. Для кристалла с малым содержанием кальция эта величина составила 1.1 эВ, для кристалла с высоким содержанием – 1.0 эВ.

Подставляя усредненные по данным других работ значения $\overline{E_i^D}$ = 0.36 эВ (табл. 3), $\overline{E_i^p}$ = 0.28 эВ и экспериментальные значения E_{ef} (табл. 1) для кристаллов с малым и высоким содержанием кальция, согласно (10), получили значения E^p = –1.36 эВ и E^p = –1.28 эВ соответственно. Указанные величины находятся в удовлетворительном соответствии с данными, полученными из экспериментов по растворимости He в KBr (рис. 1, табл. 1).

Полученные значения энергии растворения имеют аномально низкое значение, которое более чем на порядок величины превышает величины энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия гелия с изоэлектронными аналогами ионов ближайшего окружения и с анионами брома [16], что свидетельствует о химическом характере взаимодействия гелия с кристаллами бромида калия. Выяснение механизма взаимодействия гелия с ионами решетки требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kupryazhkin A.Ya., Kurkin A.V., Semenov O.V. et al.* // J. Nucl. Mater. 1994. V. 208. P. 180.
2. *Купряжкин А.Я., Рыжков М.В., Дудоров А.Г.* // Журн. химия. 1997. Т. 71. № 7. С. 1238.
3. *Купряжкин А.Я., Рыжков М.В., Дудоров А.Г.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 2022.
4. *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю.* // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3003.
5. *Купряжкин А.Я., Волобуев П.В., Суетин П.Е.* // Журн. физ. химии. 1975. В. 2. С. 546.
6. *Дудоров А.Г., Купряжкин А.Я.* // Журн. технич. физики. 1998. Т. 68. № 12. С. 85.
7. *Купряжкин А.Я., Волобуев П.В., Суетин П.Е.* // ФТТ. 1974. Т. 16. В. 11. С. 3402.
8. *Wayne R.C.* // Phys. Rev. B. Solid State. 1973. V. 8. № 6. P. 2958.
9. *Wayne R.C., Bauer W.* // Phys. Rev. B: Solid State. 1972. V. 6. № 6. P. 3966.
10. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
11. *Купряжкин А.Я., Шеин И.Р., Попов Е.В.* // Журн. технич. физики. 1983. Т. 53. № 8. С. 1578.
12. *Вараксин А.Н.* Взаимодействие и миграция точечных структурных дефектов в диэлектриках на основе щелочно-галоидных кристаллов (компьютерное моделирование). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 128 с.
13. *Dick B.G., Overhauser A.W.* // Phys. Rev. 1958. V. 12. № 1. P. 90.
14. *Sangster M.J.L., Atwood R.M.* // Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 1541.
15. *Shanker J., Agraval G.G., Singh R.P.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 2. P. 670.
16. *Abrahamson A.A.* // Phys.Rev. 1969. V. 178. № 1. P. 176.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 996–1006

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА–НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

© 2001 г. В. М. Валяшко, М. А. Урусова

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

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Обобщен экспериментальный материал по критическим явлениям в системах вода–неэлектролит, в которых вода выступает в качестве как более, так и менее летучего компонента. Обобщение основано на систематике флюидных фазовых диаграмм. Наряду с анализом экспериментальных данных рассмотрены возможности описания высокотемпературных фазовых равновесий, в частности критических явлений, с использованием "классических" и флуктуационных уравнений состояния.

Критическое состояние вещества привлекает все большее внимание не только физикохимиков, занимающихся исследованием газово-жидких и других фазовых равновесий в широком интервале параметров, но и технологов, использующих научные разработки для процессов разделения и синтеза практически важных веществ и материалов. Если до последней четверти XX века лишь вода в близкритических условиях использовалась в индустриальных масштабах как тепло- и массоноситель в теплоэнергетических установках и как среда и реагент в промышленных процессах гидротермального синтеза и в автоклавных методах гидрометаллургии, то за последние два-три десятилетия возник целый ряд новых флюидных технологий. Это процессы сверхкритической флюидной экстракции, сверхкритическое водное окисление и переработка вредных отходов, быстрое термическое и химическое разложение прекурсоров для получения наночастиц, методы промывки и сушки пористых сред (керамика, гели) сверхкритическими флюидами, синтез порошков из сверхкритических флюидных микроэмульсий [1–3]. Не вдаваясь в подробности создания и использования этого нового поколения технологических процессов, следует лишь отметить, что в большинстве их неводные флюиды в близкритическом состоянии используются наравне с водными растворами, а в случае сверхкритической экстракции используются преимущественно неводные растворы.

Совершенно очевидно, что такой "технологический взрыв" связан с существенными успехами в понимании природы критического состояния вещества, свойства которого существенно отличны от свойств жидкости и газа вдали от критических параметров. В критическом состоянии становятся бесконечно большими теплоемкость и теплопроводность, звук полностью затухает, пройдя расстояние, равное всего лишь нескольким длинам волн, лазерный луч диффузно рассеивается, не успевая выйти из оптической кюветы, а тепловой импульс не рассеивается в течение многих часов [4]. Определяющую роль в возникновении критических явлений играют аномально большие флуктуации, включающие в себя большое число молекул, в результате чего природа и специфика межчастичных взаимодействий в разных системах становятся несущественными. Это приводит к универсальности в поведении различных систем и, строго говоря, делает неприменимыми "классические" методы описания, основанные на последовательном учете двух-, трех- и многочастичных взаимодействий между молекулами.

КЛАССИЧЕСКИЕ И ФЛУКТУАЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Общий подход к изучению термодинамики фазовых переходов был сформулирован Ландау [5]. Подход Ландау основан на идее изменения симметрии системы при фазовом переходе и позволяет определить область применимости теории среднего поля [6], в рамках которой строятся все "классические" уравнения состояния. Параметр, характеризующий симметрию системы, получил название параметра порядка. Он равен нулю в более симметричной (неупорядоченной) фазе и отличается от нуля в менее симметричной (упорядоченной) фазе. Уравнение состояния в теории Ландау записывается в виде разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка.

Применение теории Ландау оказывается справедливым лишь для систем с межчастичным дальнодействием в ограниченной области приведенных температур

$$\mathrm{Gi} \ll (T - T_к)/T_к \ll 1,$$

где параметр Gi – число Гинзбурга, зависящее от среднего расстояния между частицами и радиуса прямого межмолекулярного взаимодействия (радиуса прямой корреляции). В области температур $(T - T_к)/T_к \ll Gi$, т.е. для систем с сильно развитыми флуктуациями, какими являются окрестности критических точек, подходы, основанные на теории среднего поля, не применимы, так как учитывают лишь малые флуктуации термодинамических величин. Для таких систем была сформулирована масштабная гипотеза [7, 8], которая развита в настоящее время в флуктуационную масштабную теорию фазовых переходов и критических явлений [4, 9–13].

Основной смысл масштабной теории состоит в том, что вблизи критической точки появляется характерный масштаб – радиус корреляции флуктуаций, который растет и значительно превосходит среднее расстояние между частицами при приближении к критической точке. В результате вклад самих межчастичных взаимодействий в энергетику системы становится незначительным. При этом поведение термодинамических величин y_i на критической изохоре описывается простыми степенными законами типа

$$y_i \sim Y_{0i}(T - T_к)^{x_i},$$

где Y_{0i} – критическая амплитуда – неуниверсальная величина, тогда как показатель степени x_i (α, β, γ), называемый критическим показателем, является универсальной величиной для определенной термодинамической функции (для восприимчивости $\gamma = 1.24$; теплоемкости $\alpha = 0.11$; параметра порядка $\beta = 0.325$). В теории среднего поля выражения для указанных термодинамических функций имеют тот же вид, но значения показателей в непосредственной окрестности критической точки существенно иные ($\gamma = 1$; $\alpha = 0$; $\beta = 0.5$) [11–13].

При распространении масштабной теории на сложные системы универсальным подходом служит гипотеза изоморфизма критических явлений [12–16]. Суть этой гипотезы состоит в возможности такого изоморфного выбора термодинамических переменных, при котором уравнение состояния сложной системы (раствора) совпадает с уравнением состояния "идеальной" системы. В качестве "идеальной" системы широко используется модель решеточного газа (эквивалентная модели Изинга), описывающая конденсацию в окрестности критической точки однокомпонентной системы [4, 10–13, 17].

Вблизи критической области зависимости масштабной теории выполняются строго. Однако сравнение с экспериментом показывает, что значение критических индексов сохраняется в узкой области температур $(T - T_к)/T_к < 0.001$ [18, 19]. При последующем удалении от критической температуры имеет место переход (кроссовер) от флуктуационного поведения системы к среднеполевому, что описывается специальными кроссоверными уравнениями состояния, построение которых для некоторых систем, в частности для водных растворов электролитов, является в настоящее время актуальной, но не вполне решенной задачей.

Дело в том, что при описании систем, содержащих ионы, возникает проблема, связанная с наличием дальнодействующих ионных потенциалов, которые могут подавлять длинноволновые флуктуации параметра порядка и приводить к сужению области применимости флуктуационной масштабной теории. Впервые эта проблема была сформулирована Питцером [20, 21] и обсуждалась позже в [22, 23]. Существующие попытки использования различных кроссоверных моделей для описания поведения растворов в системе $NaCl–H_2O$ [24–26] показывают возможность адекватного описания экспериментальных данных в широком интервале значений параметров состояния лишь в результате оптимизации моделей, содержащих целый ряд подгоночных параметров, путем использования некоторых экспериментальных величин. В качестве главной причины существующих расхождений результатов теоретических расчетов с экспериментальными значениями указывается недостаточный учет в использованных моделях процессов ассоциации–диссоциации. Другим общим выводом из попыток кроссоверного описания водно-электролитных систем является подтверждение факта существования узкой области флуктуационного фазового поведения растворов, которая еще больше сужается по мере роста концентрации соли.

Таким образом, рассмотрение современных представлений о специфике критического состояния показывает, что "классический" подход с позиций теории среднего поля к описанию фазовых равновесий становится нестрогим лишь в самой ближайшей окрестности критических параметров, особенно в случае водных растворов электролитов. В связи с этим, переходя к основной задаче настоящего обзора – рассмотрению накопленного в литературе фактического материала по критическим явлениям в водных растворах, мы можем пользоваться без каких-либо ограничений результатами анализа "классических" уравнений состояния и, в частности систематикой основных типов фазовых диаграмм для флюидных (или газово-жидких) систем.

СИСТЕМЫ ВОДА–НЕЭЛЕКТРОЛИТ

С момента создания Ван-дер-Ваальсом уравнения состояния, позволяющего описывать не только газовое, но и жидкое состояния вещества, и формулировки одножидкостной модели уравнения состояния смеси появилась возможность строгого вывода флюидных (газово-жидких) фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Уже в работах Ван-дер-Ваальса и его школы был выделен ряд типов флюидных фазовых диаграмм бинарных смесей [27], в 60-х годах набор возможных форм области расслаивания был существенно расширен Шнайдером [28] и показана возможность их непрерывной трансформации. Наконец, в 70-х годах, в результате исследования уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в работах Скотта и Кониненбурга [29, 30] была предложена систематика основных типов флюидных фазовых диаграмм двойных систем и введено представление о глобальных фазовых диаграммах.

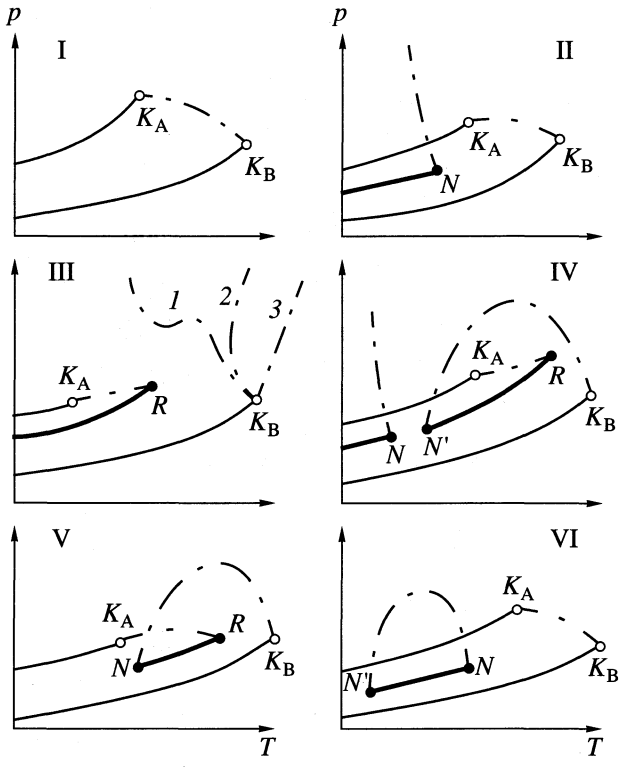


Рис. 1. Основные типы флюидных фазовых диаграмм (p–T-проекции) двухкомпонентных смесей газ–жидкость [29, 30]. Тонкие линии – моновариантные кривые Ж–П чистых компонентов, сплошные линии – моновариантные трехфазные кривые $Ж_1$–$Ж_2$–П двойных систем, штрихпунктирные линии – критические кривые. Кружки – критические точки Ж = П чистых компонентов, точки – конечные критические точки бинарных систем.

Основные типы флюидных фазовых диаграмм двойных систем

Выделение основных типов флюидных фазовых диаграмм (или типов фазового поведения флюидных систем) основывается на различиях в наборе фазовых равновесий и последовательности их осуществления. Некоторые замечания, касающиеся этого подхода к классификации реальных систем, будут сделаны ниже, здесь же имеет смысл обратить внимание на главные особенности различных типов фазового поведения газово-жидких смесей, рассмотрев строение p–T-проекций фазовых диаграмм на рис. 1.

На флюидных фазовых диаграммах изображаются только газово-жидкостные равновесия в предположении, что твердые фазы при этих температурах и давлениях отсутствуют. Поэтому на всех p–T-проекциях диаграмм состояния (рис. 1) изображены только высокотемпературные участки кривых равновесия жидкость–пар (газ) (Ж–П)[1] чистых компонентов, заканчивающиеся критической точкой Ж = П. В системах I типа нет расслаивания жидкости, и существует только одна область гетерогенного равновесия Ж–П, ограниченная моновариантными кривыми Ж–П однокомпонентных систем и критической кривой Ж = П, соединяющей критические точки чистых компонентов. Во всей остальной области p–T-параметров (вне вышеуказанной области гетерогенности Ж–П) имеет место полная смесимость компонентов. Все остальные типы фазовых диаграмм, кроме равновесия Ж–П, имеют области расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$, которые начинаются с трехфазной области расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П при давлении пара, распространяются до более высоких давлений, чем равновесия Ж–П, и ограничены критическими кривыми $Ж_1 = Ж_2$. На диаграммах II и VI типов критические кривые Ж = П (соединяющие критические точки чистых компонентов) и $Ж_1 = Ж_2$ (ограничивающие область расслаивания) не пересекаются.

На фазовой диаграмме II типа (рис. 1) критическая кривая $Ж_1 = Ж_2$ начинается в конечной критической точке N ($Ж_1 = Ж_2$–П), в которой заканчивается трехфазная область расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П, и направлена в область высоких давлений, ограничивая двухфазную область несмесимости жидких фаз $Ж_1$–$Ж_2$ со стороны высоких температур. На фазовой диаграмме VI типа критическая кривая соединяет две конечные критические точки N ($Ж_1 = Ж_2$–П), образуя замкнутую область расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$. Изобарические сечения такой обла-

[1] Здесь и далее краткая запись фазового равновесия осуществляется перечислением сосуществующих фаз (жидкость – Ж, пар (газ) – П, твердая – ТВ), соединенных тире. В случае критических равновесий критические фазы соединяются знаком равенства, а некритическая фаза записывается через тире.

сти расслаивания в координатах T–x представляют собой замкнутые кривые с двумя критическими точками $Ж_1 = Ж_2$ при минимальной и максимальной температурах. Это является характерным признаком систем VI типа, так как форма замкнутых областей расслаивания (в p–T-проекции) может быть весьма разнообразна, что будет показано ниже при обсуждении экспериментальных данных в системах вода–неэлектролит.

На диаграммах III, IV и V типов (рис. 1) пересечение критических кривых Ж = П и $Ж_1 = Ж_2$ приводит к разрыву критической кривой Ж = П и появлению двух ветвей критической кривой, каждая из которых начинается в критической точке чистого компонента и заканчивается в конечной критической точке расслаивания. Низкотемпературная ветвь критической кривой, отвечающая равновесию Ж = П, начинается в критической точке более летучего компонента (K_A) и заканчивается в конечной критической точке трехфазного расслаивания R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$), где разбавленный жидкий раствор В в А ($Ж_1$) становится идентичным паровой фазе (П) в присутствии второй жидкой фазы ($Ж_2$). Высокотемпературная ветвь критической кривой, начинающаяся в критической точке менее летучего компонента (K_B), может иметь различную форму – от кривой с экстремумами по давлению (*1*) до кривой с температурным минимумом (*2*) или кривой, направляющейся в сторону высоких температур и давлений (*3*) (тип III, рис. 1). В случаях *1* и *2* начальный участок этих критических кривых отвечает равновесию Ж = П. Последующий перегиб и направление кривой в сторону высоких давлений соответствуют изменению фазового равновесия: Ж = П $\longrightarrow$ $Ж_1 = Ж_2$. Иногда это равновесие при высоких давлениях (кривая *2*) называют равновесием "газ–газ второго типа", а гетерогенное равновесие при давлениях выше критической кривой *3* называют равновесием "газ–газ первого типа".

На наш взгляд, название "газ–газ" для равновесия, возникающего при давлениях выше температурного минимума (тип III, кривая *2*), не вполне корректно. Во-первых, оно находится выше по давлению, чем начальный участок критической кривой, отвечающий равновесию Ж = П. Таким образом, получается, что изотермическое повышение давления приводит к переходу жидкости в пар (газ), плотность которого выше, чем плотность жидкости. Во-вторых, эта критическая кривая, если она не пересекается с поверхностью кристаллизации при высоких давлениях, направляется в нижнюю конечную критическую точку расслаивания N ($Ж_1 = Ж_2$–П) (как в диаграммах IV и V типов). Следовательно, в области более низких температур эта кривая однозначно является критической кривой расслаивания ($Ж_1 = Ж_2$), и правильнее называть это равновесие не "газ–газ", а "жидкость–жидкость" (или "флюид–флюид"). Поэтому в дальнейшем критическую кривую, исходящую из критической точки нелетучего компонента в системах III, IV и V типов, мы будем характеризовать как моновариантную кривую с постепенной сменой фазового равновесия Ж = П на $Ж_1 = Ж_2$ при изменении параметров.

Фазовая диаграмма IV типа (рис. 1) отличается присутствием двух трехфазных областей расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П, разделенных областью гомогенных жидких фаз. Низкотемпературная область расслаивания заканчивается конечной критической точкой N ($Ж_1 = Ж_2$–П) и ограничена со стороны высоких температур критической кривой $Ж_1 = Ж_2$ (как в случае типа II). Высокотемпературная трехфазная область, так же как и в случае типа V начинается в точке N' ($Ж_1 = Ж_2$–П) и заканчивается в точке R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$). Двухфазная область расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$ находится между критической кривой NK_B ($Ж_1 = Ж_2$, Ж = П) и трехфазной кривой $N'R$ ($Ж_1$–$Ж_2$–П). При дальнейшем повышении температуры происходит постепенный переход равновесия $Ж_1$–$Ж_2$ в равновесие Ж–П, так же как критическое равновесие $Ж_1 = Ж_2$ критической кривой NK_B при приближении к K_B переходит в Ж = П.

Аналитическое исследование флюидных уравнений состояния позволяет, варьируя молекулярные параметры модели, обнаруживать переход от одного типа фазового поведения газово-жидких смесей к другому. Нанесение этих данных на диаграмму, построенную в координатах параметров модели, характеризующих межмолекулярное взаимодействие компонентов, приводит к построению "глобальной фазовой диаграммы". Глобальная фазовая диаграмма, по сути, не является фазовой диаграммой, а лишь демонстрирует области значений молекулярных параметров данной модели (уравнения состояния), соответствующих каждому типу флюидных фазовых диаграмм, и указывает границы этих областей, где происходит непрерывная эволюция одного типа фазового поведения в другой через особое граничное состояние системы. Как показывают результаты расчетов, в данный момент в бинарной смеси возникают равновесия, являющиеся инвариантными в тройной системе. Основными граничными состояниями бинарных флюидов являются трикритические точки, в которых становятся неотличимыми одновременно три флюидные фазы ($Ж_1 = Ж_2$ = П), и двойные конечные критические точки, в которых сливаются и исчезают две конечные критические точки, например две точки ($Ж_1 = Ж_2$–П).

Практически все классические уравнения состояния (Ван-дер-Ваальса [29, 30], Редлиха–Квонга [31–33], Карнахана–Старлинга–Ван-дер-Ваальса [34], упрощенной теории возмущения для твердосферных цепей [35], уравнения состояния

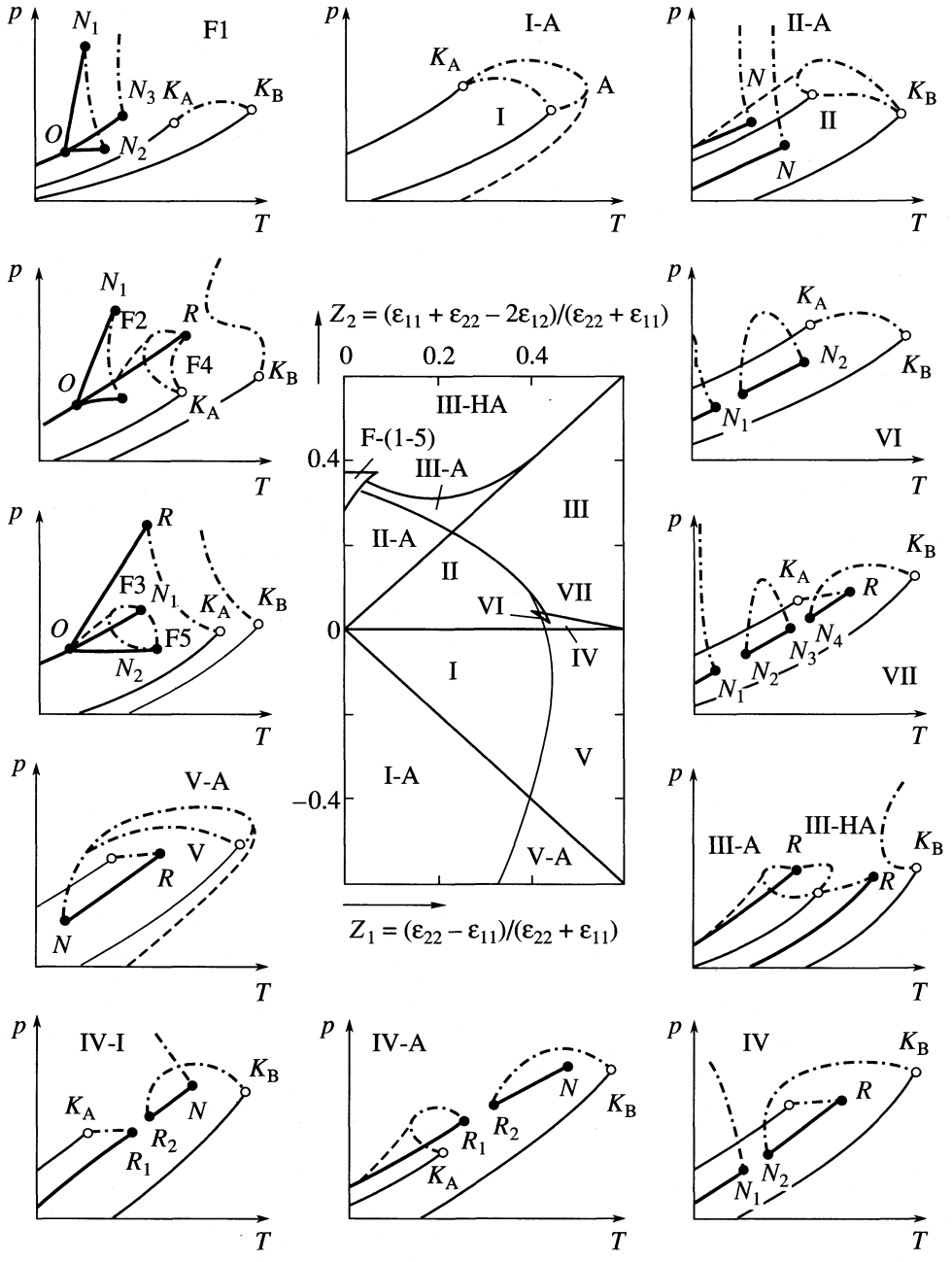


Рис. 2. Глобальная диаграмма фазового поведения леннард-джонсовского флюида с молекулами равного размера (в центре) и схемы *p–T*-проекций основных типов флюидных (газово-жидких) фазовых диаграмм [36–38]. Тонкие линии глобальной фазовой диаграммы – границы областей существования указанных типов флюидных фазовых диаграмм. Обозначения кривых и точек на схемах *p–T*-проекций флюидных фазовых диаграмм те же, что на рис. 1, штриховые линии – кривые азеотропов. Типы флюидных фазовых диаграмм обозначены римскими цифрами (I–VII) и буквой F (F1–F5) для систем с четырехфазным расслаиванием (точка *O* ($Ж_1$–$Ж_2$–$Ж_3$–П)). Буквы А и НА указывают наличие азеотропов и гетероазеотропов в системах.

для бинарной смеси леннард-джонсовских молекул [36–38] и для бинарной смеси леннард-джонсовских молекул, осложненной диполь-дипольными взаимодействиями [39], наконец, для ион-дипольных смесей [40–42]) обнаруживают одни и те же основные типы фазового поведения флюидных (газово-жидких) смесей и сходный вид глобальных диаграмм. Следует обратить особое внимание на то, что даже в случае ион-дипольной модели установлены те же самые типы флюидных фазовых диаграмм. Это подтверждает общность фазового поведения бинарных смесей независимо от природы их межмолекулярных взаимодействий.

На рис. 2 приведены глобальная диаграмма и p–T-схемы основных типов флюидных фазовых диаграмм[2] и диаграммы тех же типов, но осложненные явлениями азеотропии, построенные по результатам исследований [36–38] фазового поведения леннард-джонсовского флюида с потенциалом 12–6 ($U_{ij}(R) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/R)^{12} - (\sigma_{ij}/R)^6]$, где ε_{ij} и σ_{ij} – энергетический и размерный параметры модели) для случая молекул равного размера.

Исследования различных модельных смесей и анализ имеющихся экспериментальных данных показывают, что систематика основных типов диаграмм состояния газово-жидких (флюидных) систем [29, 30], включающая шесть типов фазовых диаграмм (I–VI типы на рис. 1, 2), исчерпывающе описывает все экспериментально изученные системы. Можно полагать, что эта систематика вряд ли может пополниться какими-либо принципиально новыми типами диаграмм, кроме теоретически предсказанных диаграмм типа F (см. рис. 2) с инвариантным расслаиванием трех жидких фаз в равновесии с паром и диаграмм типа VII (см. рис. 2) с многочисленными областями трехфазного расслаивания.

Критические равновесия в системах вода–неэлектролит

Вода в двойных системах может выступать и как более летучий компонент (в водно-солевых системах и в смесях с тяжелыми углеводородами), и как менее летучий компонент (в смесях с легко летучими газами (He, Ar, Xe, Ne, Kr, H_2, O_2, N_2, NH_3, CO_2, HCl) и в большинстве водно-органических систем). Относительная летучесть компонентов в смесях определяется соотношением их критических параметров – критическая температура летучего компонента обычно ниже, а критическое давление – выше, чем соответствующие критические параметры менее летучего (нелетучего) компонента.

Пример смены функции воды и соответствующие изменения в строении фазовой диаграммы и в поведении критических кривых можно проследить на серии двойных систем вода–парафины [43]. Все члены гомологического ряда метана вплоть до $C_{36}H_{74}$ образуют с водой системы III типа. В смесях с более легкими парафинами, чем $C_{26}H_{54}$, вода выступает как менее летучий компонент, хотя, начиная с додекана ($C_{12}H_{26}$), критические температуры предельных углеводородов выше, чем у воды (правда, критическое давление на порядок ниже). Диаграммы этих систем осложнены явлением азеотропии, в результате чего область трехфазного расслаивания ($Ж_1$–$Ж_2$–П) оказывается выше по давлению, чем кривые давления пара чистых компонентов (рис. 3). Как и во всех системах III типа, трехфазное расслаивание заканчивается конечной критической точкой R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$), которая соединяется критической кривой Ж = П с критической точкой летучего органического компонента. Критическая кривая, исходящая из критической точки воды, направляется в сторону высоких давлений, проходя через температурный минимум (рис. 3), что характерно для высокотемпературных критических кривых (Ж = П, $Ж_1$ = $Ж_2$).

В двойных системах, начиная с октакозана ($C_{28}H_{58}$), вода оказывается более летучим компонентом. Соответственно критическая кривая, исходящая из критической точки воды, направляется в конечную критическую точку трехфазного расслаивания R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$), а вторая высокотемпературная критическая кривая, которая начинается в критической точке парафина (менее летучего компонента), устремляется в область высоких давлений, проходя через минимум на p–T-проекции (кривые *28*, *30*, *32*, *36* на рис. 3).

Как отмечалось выше, аналитическое исследование уравнений состояния обнаруживает, что переход от одного типа фазовой диаграммы к другому происходит путем непрерывной трансформации формы фазовых кривых через граничные варианты фазовых диаграмм, в которых возникают инвариантные равновесия трехкомпонентных систем. Так, глобальная фазовая диаграмма (рис. 2) показывает, что трансформация диаграммы типа II в тип III происходит через два граничных состояния и промежуточный тип IV в следующей последовательности: тип II ⟶ граничный вариант (г. в.) диаграммы с трикритической точкой $Ж_1$ = = $Ж_2$ = П ⟶ тип IV ⟶ г. в. с двойной конечной критической точкой $Ж_1$ = $Ж_2$–П ⟶ тип III. В то же время можно себе представить, что трансформация диаграммы типа II в тип III происходит одноэтапно, когда в граничном состоянии системы события, соответствующие трикритической и двойной конечной критической точкам, происходят одновременно, что означает появление точки Ван-Лаара [44] – событие с точки зрения статистической термодинамики возможное, но маловероятное.

Другим способом выяснения особенностей трансформации фазовых диаграмм является сравнение диаграмм состояния для ряда родственных

[2] На рис. 2 указан и седьмой тип флюидных фазовых диаграмм (более двух областей трехфазного расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П), обнаруженный в [38] при детальном исследовании глобальной диаграммы леннард-джонсовского флюида. Однако этот тип VII, так же как и диаграммы типа F с четырехфазным расслаиванием ($Ж_1$–$Ж_2$–$Ж_3$–П), обычно не включаются в систематику двойных систем в связи с отсутствием экспериментального подтверждения таких вариантов фазового поведения в реальных смесях. Необходимо также отметить, что в работе [38] фазовая диаграмма VI типа содержит, кроме замкнутой области расслаивания, приведенной на рис. 1, еще одну область несмесимости при низких температурах.

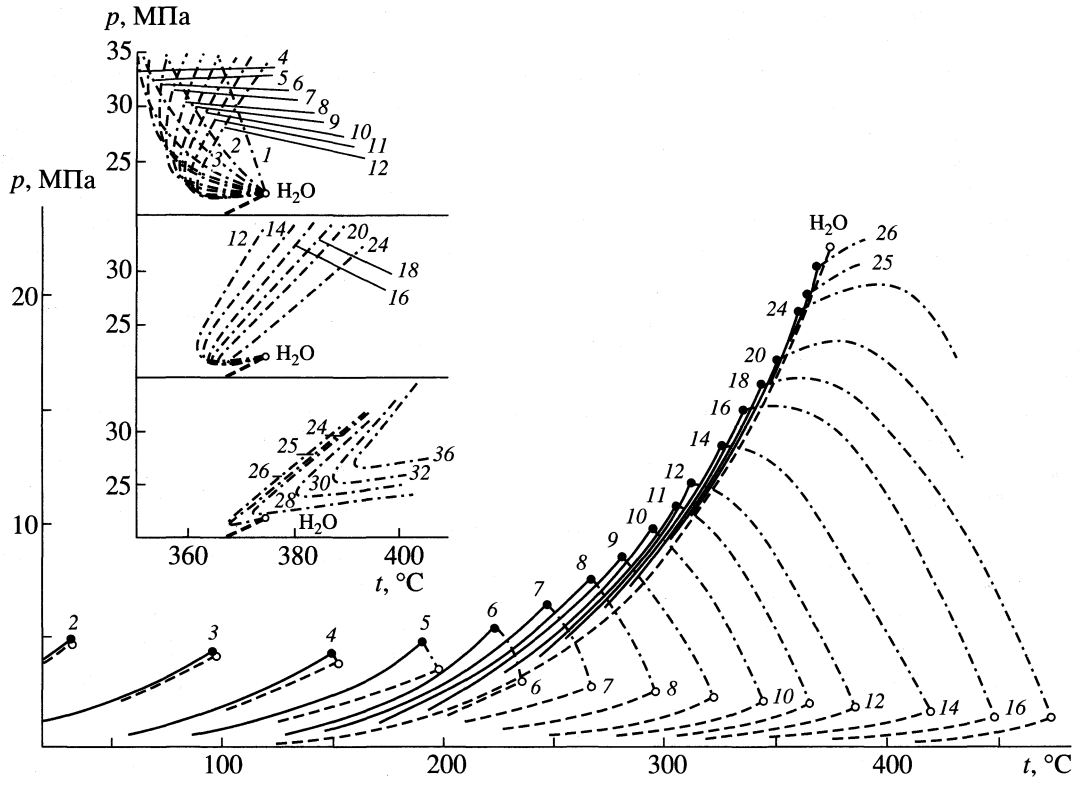


Рис. 3. Проекции p–T моновариантных кривых в системах типа III вода–парафин (C_nH_{2n+2}, числа у кривых отвечают значению n), в которых вода является либо менее летучим компонентом (в системах с парафинами при n = 2–26), либо более летучим компонентом в системах с тугоплавкими парафинами (n = 28–36) [43]. Кружки – критические точки чистых компонентов; точки – конечные критические точки R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$) трехфазного расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П. Жирная штриховая линия – моновариантная кривая равновесия Ж–П для воды; тонкие штриховые линии – моновариантные кривые равновесия Ж–П для парафинов; штрихпунктирные линии – критические кривые Ж = П, соединяющие критические точки более летучих компонентов с конечными критическими точками R (в системах, где более летучим компонентом является вода, эти кривые не показаны), и критические кривые Ж = П, $Ж_1$ = $Ж_2$, исходящие из критической точки менее летучего компонента (участки этих кривых показаны на врезке); сплошные линии – моновариантные кривые трехфазного расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П.

систем, примером которых служат системы вода–парафины. Согласно указаниям автора [43], трансформация фазовой диаграммы типа III, когда вода из нелетучего компонента становится летучим, осуществляется в системе H_2O–$C_{26}H_{54}$. В этой системе высокотемпературная критическая кривая (Ж = П, $Ж_1$ = $Ж_2$) (рис. 3), исходящая из критической точки воды (менее летучего компонента), проходит в непосредственной близости от конечной критической точки R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$), которая связана кривой Ж = П с критической точкой $C_{26}H_{54}$ (более летучего компонента). При совпадении этих двух критических кривых в точке R одновременно осуществляются и трикритические, и двойные конечные критические равновесия, т.е. реальная двойная система оказывается в состоянии, очень близком к равновесию, отвечающему точке Ван-Лаара.

Поведение критических кривых в других водных системах III типа с органическими соединениями (пропилен [45], циклогексан [46–48], фторбензол [49], бензол [48–53], толуол [51], этилбензол [51], 1,2-диметилбензол [49, 51], н-пропилбензол [51], 1,3,5-триметилбензол [51]) и неорганическими веществами (Ar [49, 50, 54–56], Xe [57], H_2 [58], O_2 [59], N_2 [50, 60–63], CO_2 [49, 50, 62, 64], HCl [65], He [66], Ne, Kr [67]), где вода выступает в качестве нелетучего компонента, демонстрируется на рис. 4. Не во всех этих системах III типа изучены равновесия в окрестности критических параметров более летучего неводного компонента, однако, в тех случаях, когда эти исследования проводились (H_2O–CO_2, H_2O–HCl, H_2O–C_6H_6, H_2O–$CH_2(CH_2)_4CH_2$), они неизменно обнаруживали наличие трехфазной области расслаивания, заканчивающейся конечной критической точкой R ($Ж_1$ = П–$Ж_2$) (см. рис. 4).

Водно-органические и водно-газовые системы IV и V типов нам неизвестны.

Двухкомпонентные водные системы с аммиаком [49, 50, 68], 2-пропанолом [49, 69], этанолом [49, 69, 70], метанолом [70], ацетоном [49, 70], диоксаном [70] и уксусной кислотой [71, 72] харак-

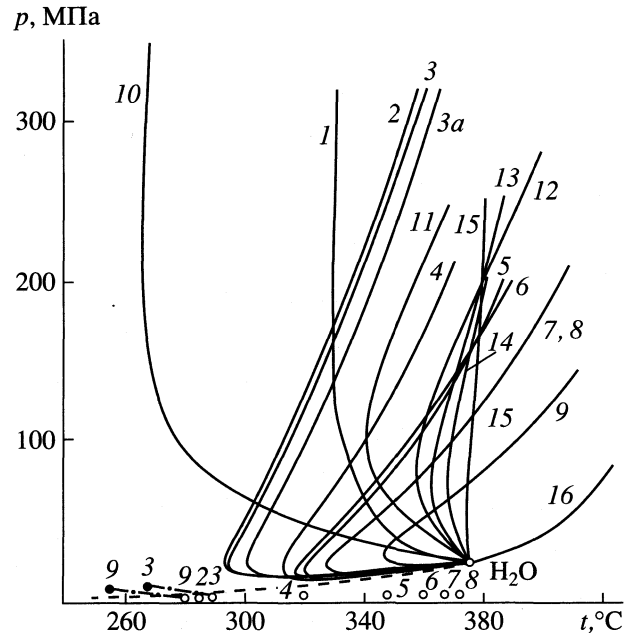


Рис. 4. Проекции *p–T* критических кривых Ж = П, $Ж_1$ = = $Ж_2$ (сплошные линии), исходящих из критической точки воды (менее летучий компонент), и критических кривых Ж = П (штрихпунктирные линии), соединяющих критические точки более летучих компонентов с конечной критической точкой *R* ($Ж_1$ = П–$Ж_2$), в водно-органических и водно-газовых системах типа III [45–65]. Летучие компоненты в бинарных водных смесях: *1* – пропилен, *2* – фторбензол, *3* – бензол, *3а* – система бензол–D_2O, *4* – метилбензол, *5* – этилбензол, *6* – 1,2-диметилбензол, *7* – н-пропилбензол, *8* – 1,3,5-триметилбензол, *9* – циклогексан, *10* – CO_2, *11* – Xe, *12* – Ar, *13* – N_2, *14* – O_2, *15* – H_2, *16* – HCl. Кружки – критические точки чистых компонентов; точки – конечные критические точки *R* ($Ж_1$ = П–$Ж_2$); штриховая линия – моновариантная кривая равновесия Ж–П для воды.

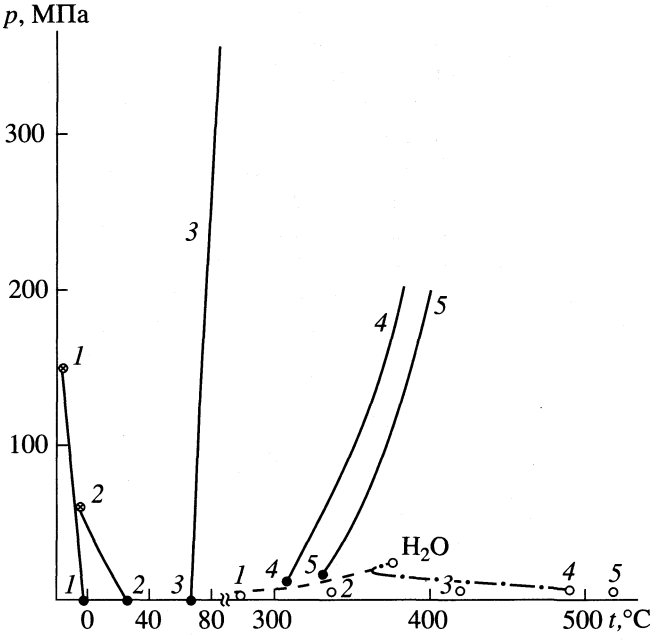


Рис. 5. Проекции *p–T* критических кривых $Ж_1$ = $Ж_2$ (сплошные линии) и критической кривой Ж = П (штрихпунктирная линия) в водно-органических системах типа II с ацетонитрилом (*1*), изомасляной кислотой (*2*), фенолом (*3*), нафталином (*4*) и бифенилом (*5*) [46, 47, 49, 51]. Кружки – критические точки чистых компонентов, точки – верхние критические точки расслаивания *N* ($Ж_1$ = $Ж_2$–П), кружки с крестом – конечные критические точки расслаивания *M* ($Ж_1$ = = $Ж_2$–ТВ). Штриховая линия – моновариантная кривая равновесия Ж–П для воды.

теризуются отсутствием расслаивания жидких фаз, одной критической кривой Ж = П, соединяющей критические точки чистых компонентов, и относятся к I типу.

Водные системы с ацетонитрилом [47, 49], изомасляной кислотой [47, 49], фенолом [47, 49], нафталином [49, 51], бифенилом [46, 49] принадлежат ко II типу, фазовая диаграмма которого характеризуется присутствием двух непересекающихся критических кривых. Критическая кривая Ж = П, соединяющая критические точки чистых компонентов, исследована в системе нафталин–вода (рис. 5, штрихпунктир). Отсутствие значений параметров этих критических кривых в остальных системах заставляет ограничиться нанесением на рис. 5 лишь критических точек соответствующих неводных компонентов. Критические кривые $Ж_1$ = $Ж_2$, возникающие в верхней критической точке расслаивания *N* ($Ж_1$ = $Ж_2$–П) и ограничивающие область расслаивания жидких фаз со стороны высоких температур, только в системах с ацетонитрилом и изомасляной кислотой прослежены до конечной критической точки *M* ($Ж_1$ = $Ж_2$–ТВ) при повышенных давлениях. В остальных трех системах конечная критическая точка *M*, находящаяся при высоких давлениях, не достигнута в процессе экспериментальных исследований, и поэтому эти критические кривые остаются незавершенными (рис. 5).

На рис. 6 показаны примеры водных систем VI типа, которые характеризуются наличием непрерывных критических кривых Ж = П, соединяющих критические точки чистых компонентов (на рисунках не изображены), и критических кривых $Ж_1$ = $Ж_2$, ограничивающих область несмесимости жидких фаз, как со стороны высоких, так и со стороны низких температур. Формы таких замкнутых областей расслаивания и ограничивающих их критических кривых могут быть весьма разнообразны – от куполообразной области, ограниченной критической кривой $Ж_1$ = $Ж_2$ с максимумом давления в водных системах с метилэтилкетоном [47, 73–75], 2-бутанолом [47, 49, 73, 75], 2-бутоксиэтанолом [47, 49, 73], до перевернутого купола (чашеобразная) с критической кривой, проходящей через минимум давления, ниже которого растворы остаются гомогенными (в системах с 2-ме-

тилпиридином, 3-метилпиридином и 4-метилпиридином [47, 49, 73, 76]) (рис. 6а). Промежуточным вариантом является рюмкообразная форма области несмесимости жидких фаз, начинающаяся при низких (паровых) давлениях с трехфазного расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$–П. Низко- и высокотемпературные участки критической кривой, исходящие из нижней и верхней критических точек расслаивания N ($Ж_1 = Ж_2$–П), проходят соответственно через температурный максимум или минимум, образуя "талию рюмки", как в системах H_2O–4-метилпиперидин [47, 49, 73] и D_2O–3-метилпиридин [47, 49, 73, 76] (рис. 6б). Наконец, "рюмкообразная" область расслаивания может распасться на две отдельные области несмесимости, расположенные одна над другой при тех же температурах (но разных давлениях) и разделенные областью гомогенных растворов, например, в системе D_2O–2-метилпиридин [47, 49, 76] (рис. 6б). Все области расслаивания в системах VI типа в координатах T–x характеризуются изобарическими сечениями, которые имеют вид замкнутых кривых, давно известных экспериментаторам, но лишь недавно область их существования была обнаружена на глобальных фазовых диаграммах [34, 38].

Касаясь количественных термодинамических расчетов фазовых равновесий в водных растворах неэлектролитов, следует заметить, что для расчетов растворимости в воде неполярных газов и даже таких газов, как CO, CO_2, NH_3, H_2S, SO_2, успешно применяется теория возмущения с использованием в качестве стандартной системы смеси твердых сфер (в частности, леннард-джонсовский флюид) [77, 78]. Удовлетворительные результаты при описании экспериментально исследованных высокотемпературных флюидных фазовых равновесий (включая критические явления) получены для систем H_2O–Xe, H_2O–Ar, H_2O–N_2, H_2O–CO_2, H_2O–CH_4, H_2O–C_6H_{14}, H_2O–N_2–CO_2, H_2O–CO_2–C_6H_{14}, H_2O–CH_4–NaCl, H_2O–CH_4–$CaCl_2$, H_2O–C_2H_6–NaCl, H_2O–C_6H_{14}–NaCl [56, 57, 62, 79–82] с помощью уравнения состояния Христофоракоса–Франка, в котором сочетаются приближение Карнахана–Старлинга для твердых сфер и вклад притяжения для потенциала прямоугольной ямы.

В последние годы ведутся обширные исследования закономерностей строения флюидных фа-

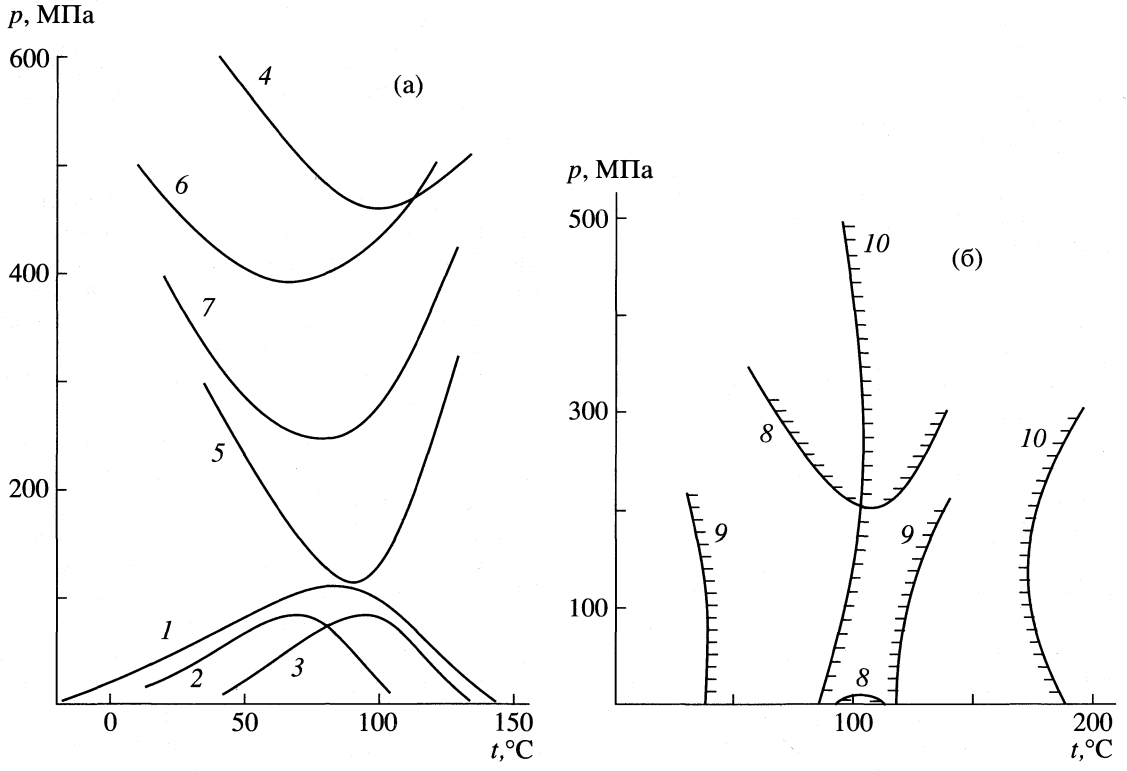


Рис. 6. Проекции p–T критических кривых $Ж_1 = Ж_2$, ограничивающих замкнутые области расслаивания в водных системах типа VI [47, 49, 73–76]; а – куполообразные области расслаивания в водных системах с метилэтилкетоном (*1*), 2-бутанолом (*2*), 2-бутоксиэтанолом (*3*), 2-метилпиридином (*4*); чашеобразные области расслаивания (перевернутый купол) в системах H_2O–3-метилпиридин (*5*), H_2O–4-метилпиридин (*6*), D_2O–4-метилпиридин (*7*); б – куполообразные области расслаивания, разделенные областью смесимости (*8* – система D_2O–2-метилпиридин) и рюмкообразные системы (*9* – D_2O–3-метилпиридин, *10* – H_2O–4-метилпиперидин). Штрихи на кривых указывают замкнутую область расслаивания $Ж_1$–$Ж_2$.

зовых диаграмм тройных неводных систем в области критических параметров и установлен целый ряд новых явлений, таких как возникновение "окон" смесимости внутри областей расслаивания [83–85], и новых подходов к выводу и классификации сложных фазовых равновесий [85–88]. Однако высокотемпературные трехкомпонентные водно-неэлектролитные смеси редко оказываются предметом экспериментальных исследований.

В большинстве рассмотренных выше водно-неэлектролитных систем температуры плавления неэлектролитов существенно ниже критической температуры воды и нередко ниже температуры плавления льда. Поэтому твердые фазы в критических равновесиях не участвуют, и разнообразие фазового поведения таких систем хорошо описывается основными типами флюидных фазовых диаграмм [29, 30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matson D.W., Smith R.D.* // J. Amer. Ceramic Soc. 1989. V. 72. P. 871.
2. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. С. 631; 1996. Т. 30. С. 44.
3. *Cansell F., Chevalier B., Demourgues A. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 67.
4. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 603 с.
6. *Гинзбург В.Л.* // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. С. 2034.
7. *Kadanoff L.P.* // Physics. 1966. V. 2. № 6. P. 263.
8. *Поташинский А.З., Покровский В.Л.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 439.
9. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
10. *Поташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 381 с.
11. *Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 189.
12. Levelt Sengers J.M.H. // Supercritical Fluids. Fundamental and Application / Ed. by E. Kuran, J.M.H. Levelt Sengers. Dordrecht: Kluwer Acad.Publ., 1994. P. 3.
13. *Киселев С.Б.* // Обзоры по теплофиз. свойствам веществ. ТФЦ-М: ИВТАН, 1989. № 2(76). С. 3.
14. *Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 1117
15. *Поташинский А.З., Покровский В.Л., Хохлачев С.Б.* // Там же. 1972. Т. 63. С. 1521.
16. *Anisimov M.A., Kiselev S.B.* // Sov. Tech. Rev. Ser.B. Therm. Phys. / Ed. by A.E. Sheindlin, V.E. Fortov. N.Y.: Harwood Academic Publ., 1987. V. 1. P. 337.
17. *Svozi J.* // Progr. Theor. Phys. 1965. V. 34. P. 189.
18. *Ley-Koo M., Green M.S.* // Phys. Rev. A. 1977. V. 16. P. 2483.
19. Levelt Sengers J.M.H., Sengers J.V. // Perspectives in Statistical Physics / Ed. by J. Raveche. Amsterdam: North Holland. Publ. Comp., 1981. P. 99.
20. *Pitzer K.S.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. P. 1502.
21. *Pitzer K.S., Bischoff J.L., Rosenbauer R.J.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 134. P. 60.
22. *Harvey A.H., Levelt Sengers J.M.H.* // Ibid. 1989. V. 156. P. 415.
23. *Japas M.L., Levelt Sengers J.M.H.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P.5361.
24. *Kiselev S.B.* // Fluid Phase Equil. 1997. V. 173. P. 1.
25. *Povodirev A.A., Anisimov M.A., Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* // Physica. 1997. V. A244. P. 298.
26. *Belykov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3085.
27. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Ч. 2. 440 с.
28. *Schneider G.M.* // Forschr. Chem. Forsch. 1970. B. 13. S. 559.
29. *Scott R.L., van Konynenburg P.N.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1970. V. 49. P. 87.
30. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* // Phyl. Trans. Roy. Soc. 1980. V. 298A. № 1442. P. 495.
31. *Dieters U.K., Pegg I.L.* // J. Chem.Phys. 1989. V. 90. P. 6632.
32. *Kraska T., Dieters U.K.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 537.
33. *Дайтерс У.К., Бошков Л.З., Елаш Л.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 358. С. 497.
34. *Yelash L.V.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. S. 213.
35. *Van Pelt A., Peters C.J., de Swaan Arons J., Deiters U.K.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 361.
36. *Бошков Л.З., Мазур В.А.* // М., 1985. 75 с. – Деп. ВИНИТИ. № 6844-В85.
37. *Мазур В.А., Бошков Л.З., Федоров В.Б.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 137.
38. *Бошков Л.З.* // Там же. 1987. Т. 294. С. 901.
39. *Clancy P., Gubbins K.E.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. V. 66. P. 116.
40. *Harvey A.H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 479.
41. *Thiery R., Lvov S.N., Dubessy J.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 214.
42. *Thiery R., Dubessy J.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 1151.
43. *Brunner E.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
44. *Van Pelt A., de Loss Th.W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 92. P. 1271.
45. *Sanchez M., Lentz H.* // High Temp.-High Press. 1973. V. 5. P. 689.
46. *Brollos K., Peter K., Schneider G.M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970. B. 74. S. 682.
47. *Schneider G.M.* // Ibid. 1966. B. 70. S. 497.
48. *Rebert C.J., Hayworth K.E.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1967. V. 13. P. 118.
49. *Schneider G.M.* // Chemical Thermodynamics. L.: Chem. Soc., 1978. V. 2. Chp. 4. P. 105.
50. *Циклис Д.С.* Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.

51. *Alwani Z., Schneider G.M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. B. 73. S. 294.
52. *Alwani Z., Schneider G.M.* // Ibid. 1967. B. 71. S. 633.
53. *Rebert C.J., Key W.B.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1959. V. 5. P. 285.
54. *Циклис Д.С., Прохоров В.М.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 2335.
55. *Lentz H., Franck E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. B. 73. S. 28.
56. *Wu G., Heilig M., Lentz H., Franck E.U.* // Ibid. 1990. B. 94. S. 24.
57. *Franck E.U., Lentz H., Welsch H.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1974. B. 93. S. 95.
58. *Seward T., Franck E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. B. 85. S. 2.
59. *Japas M.L., Franck E.U.* // Ibid. 1985. B. 89. S. 1268.
60. *Циклис Д.С., Масленикова В.Я.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. С. 417; 1965. Т. 161. С. 615.
61. *Прохоров В.М., Циклис Д.С.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2069.
62. *Heilig M., Franck E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. B. 93. S. 898.
63. *Japas M.L., Franck E.U.* // Ibid. 1985. B. 89. S. 739.
64. *Todheide K., Franck E.U.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt). 1963. B. 37. S. 387.
65. *Bach R.W., Friedrichs* // High Temp.-High Press. 1977. V. 9. P. 305.
66. *Sretenskaja N.G., Sadus R.J., Franck E.U.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 4243.
67. *Mather A.E., Sadus R.J., Franck E.U.* // J. Chem. Thermod. 1993. V. 25. P. 771.
68. *Циклис Д.С., Линшиц Р.Л., Горюнова Н.П.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 2978.
69. *Barr-David F., Dodge B.F.* // J. Chem. Eng. Data. 1959. V. 4. P. 107.
70. *Marshall W.L., Jones E.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2319.
71. *Marshall W.L., Jones E.V.* // Ibid. 1974. V. 36. P. 2313.
72. *Vandana V., Teja A.S.* // Fluid Phase Equil. 1995. V. 103. P. 113.
73. *Schneider G.M.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt). 1963. B. 37. S. 333.
74. *Steiner R., Schadow E.* // Ibid. 1969. B. 63. S. 297.
75. *Timmermans J.* // J. Chem. Phys. 1923. V. 20. P. 491.
76. *Schneider G.M.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt). 1965. B. 39. S. 187.
77. *Lvov S.N., Krutsky V.G., Martinova O.I.* // Proc. 10th Intern. Conf. on the Properties of Steam / Ed. by V.V. Sytchev, A.A. Aleksandrov. M.: Mir Publ., 1986. P. 185.
78. *Fernandez-Prini R.J., Corti H.R., Japas M.L.* High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties. L.: CRC Press, 1992. 207 p.
79. *Heilig M., Franck E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. B. 94. S. 27.
80. *Christoforakos M., Franck E.U.* // Ibid. 1986. B. 90. S. 780.
81. *Krader T., Franck E.U.* // Ibid. 1987. B. 91. S. 627.
82. *Michelberger Th., Franck E.U.* // Ibid. 1990. B. 94. S. 1134.
83. *Kordikowski A., Schneider G.M.* // Fluid Phase Equil. 1993. V. 90. P. 149; 1995. V. 105. P. 129.
84. *Patton C.L., Kislor S.H., Liks K.D.* // Supercritical Fluid Engineering Sci., Fundamental and Application / Ed. by E. Kuran, J.E. Brenncke. ACS Sympos. Series 514. Washington: Amer. Chem. Soc., 1993. P. 55.
85. *Peters C.J., Gauter K.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 419.
86. *Boshkov L.Z.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992. B. 96. S. 940.
87. *Peters C.J.* // Supercritical Fluids. Fundamental and Application / Ed. by E. Kuran, J.M.H. Levelt Sengers. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1994. P. 117.
88. *Sadus R.J.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5197.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1007–1011

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ D,L-α-АЛАНИЛ-D,L-α-АЛАНИНА

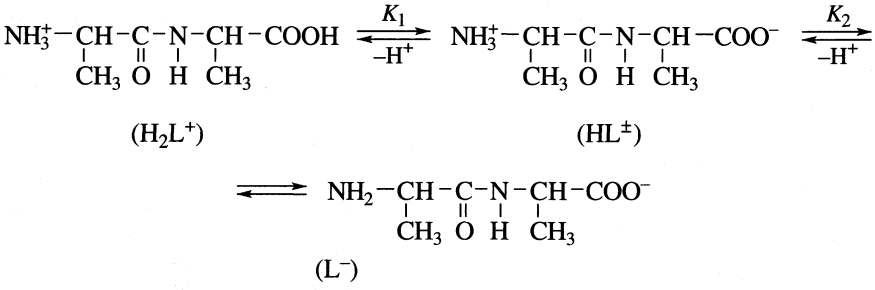
© 2001 г. Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина, В. П. Васильев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.11.99 г.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов D,L-α-аланил-D,L-α-аланина с растворами KOH и HNO_3 методом прямой калориметрии при температурах 288.15, 298.15, 308.15 K и нескольких значениях ионной силы, создаваемой KNO_3. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации пептида. Отмечены некоторые особенности реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах биологически важных лигандов. Установлены взаимозависимости между термодинамическими характеристиками протолитических равновесий в растворах пептидов и структурой этих соединений.

В кислом растворе D,L-α-аланил-D,L-α-аланин существует в протонированной форме. При увеличении pH раствора происходит ступенчатая диссоциация протонированной частицы D,L-α-аланил-D,L-α-аланина по следующей схеме:



Работы [1–5] по определению констант диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина выполнены на достаточно высоком экспериментальном уровне. Для сравнения данных, полученных в различных концентрационных условиях, значения констант диссоциации были пересчитаны на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [6]. Наиболее вероятные значения термодинамических констант диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина рассчитывались нами как средневзвешенные величины по результатам работ [1–5] $pK_1^\circ = 3.12 \pm 0.02$, $pK_2^\circ = 8.54 \pm 0.02$.

Для интерпретации результатов калориметрических измерений использовали значения концентрационных констант диссоциации пептида, найденные по уравнению, предложенному в [7]. Пересчет констант на необходимое значение температуры выполняли по уравнению изобары Вант-Гоффа.

Теплоты диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина Элленбоген [1] оценил из данных по температурной зависимости констант диссоциации $\Delta_r H_1^\circ = -1.111 \pm 0.100$ ккал/моль ($-4.648 \pm \pm 0.418$ кДж/моль), $\Delta_r H_2^\circ = 9.557 \pm 0.100$ ккал/моль (39.986 ± 0.418 кДж/моль). Методом калориметрического титрования было получено $\Delta_r H_1^\circ = 1.5 \pm 0.8$, $\Delta_r H_2^\circ = 46.2 \pm 0.5$ кДж/моль [3] и $\Delta_r H_1^\circ = -2.63$, $\Delta_r H_2^\circ = 42.93$ кДж/моль [8]. Как видно из литературных данных, тепловые эффекты диссоциации карбоксильной группы пептида различаются даже знаком, для аминогруппы разница между величинами $\Delta_r H_2^\circ$ достигает 6 кДж/моль. Прямые измерения теплот диссоциации пептида при нескольких значениях температуры и ионной силы раствора не проводились.

Цель настоящей работы – изучение влияния температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D, L-α-аланил-D, L-α-аланина ($c_{исх}$ = 0.8652 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором HNO_3 ($pH_{исх}$ = 5.6, $pH_{кон}$ 1.3)

T, K	I	$\Delta_{mix}H_1$	$\Delta_{dil}H_1$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
288.15	0.5	−720 ± 100	−790 ± 100	−65 ± 100
	0.75	−100 ± 140	80 ± 100	190 ± 150
	1.0	820 ± 130	1180 ± 110	370 ± 170
298.15	0.5	620 ± 100	−650 ± 100	−1290 ± 120
	0.75	850 ± 100	0	−860 ± 100
	1.0	1710 ± 100	1020 ± 100	−710 ± 110
308.15	0.5	1250 ± 100	−650 ± 100	−1930 ± 110
	0.75	1630 ± 100	0	−1650 ± 100
	1.0	2350 ± 100	950 ± 100	−1430 ± 110

Таблица 2. Тепловые эффекты ±100 (Дж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 ($c_{исх}$ = 1.2368 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором D,L-α-аланил-D,L-α-аланина ($pH_{исх}$ 3.7, $pH_{кон}$ 2.4) при 298.15 K (вторая методика)

I	$\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dil}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
0.5	490	−380	−1210
0.75	460	−260	−1010
1.0	680	200	−680

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [9]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали D,L-α-аланил-D,L-α-аланин марки "хроматографически чистый" фирмы "Reanal" (Венгрия) без дальнейшей очистки. Растворы дипептида готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 K. Содержание H_2O в пептиде составляло не более 0.2–0.3%. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли KNO_3, перекристаллизованный из реактива марки "ч". Бескарбонатная щелочь KOH и кислота HNO_3 были приготовлены из реактивов марки "х. ч." по методике [10]. Опыты проводили при 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы 0.5, 0.75, 1.0. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали на PC 486DX2 с использованием программы RRSU [11].

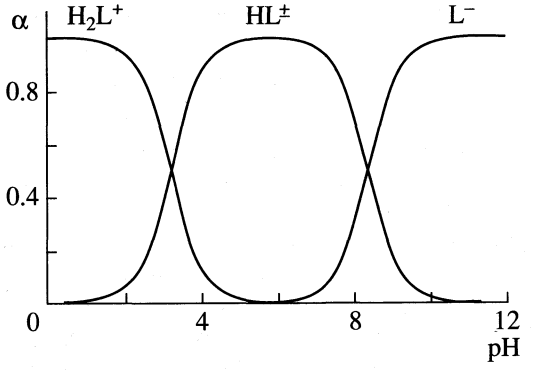


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (I = 0.5; T = 298.15 K).

Как видно из диаграммы равновесий в растворе D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (рис. 1), тепловые эффекты ступенчатой диссоциации пептида могут быть определены независимо один от другого.

В водном растворе D,L-α-аланил-D,L-α-аланин существует в виде цвиттер-иона. При подкислении водного раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина в соответствии с диаграммой равновесий происходит протонирование карбоксильной группы пептида. Для определения теплового эффекта протонирования частицы $HL^\pm$ использовали две методики. По первой методике ампулу с точной навеской раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (~0.4 г c = 0.8652 моль/кг раствора, pH 5.6) разбивали в 0.1 М раствор HNO_3 объемом 40.02 мл. Навески взвешивали на весах марки ВЛР-200. В калориметрической ячейке концентрация пептида составляла ~8.6×10^{-3} моль/л. Измеряли также теплоты разведения раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина в растворах KNO_3 при соответствующей ионной силе. При определении теплот разведения pH раствора электролита устанавливали равным исходному pH раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина. Величину pH контролировали с помощью pH-метра (pH-340). Экспериментальные данные по тепловым эффектам смешения и разведения пептида приведены в табл. 1. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех-четырех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

По второй методике определяли теплоты взаимодействия раствора HNO_3 (c = 1.2368 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором пептида в интервале pH 3.7–2.4. Данные по теплотам смешения растворов и разведения минеральной кислоты в растворе фонового электролита представлены в табл. 2.

При увеличении pH водного раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина происходит диссоциация протона NH_3^+-группы. Тепловой эффект нейтрализации $HL^\pm$ определяли в интервале pH 5.6–11.6. Калориметрической жидкостью был 0.02 М раствор KOH, точная навеска раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (~0.4 г концентрации 0.8652 моль/кг раствора, pH 5.6) находилась в ампуле. Тепловые эффекты разведения пептида были определены при изуче-

нии диссоциации частицы H_2L^+ (табл. 1). Полученные значения $\Delta_{mix}H$ пептида приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе диссоциации частицы H_2L^+ находили по уравнению

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_1, \quad (1)$$

где $\Delta_{mix}H_1$ –теплота взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (pH 5.6) с 0.1 M раствором HNO_3, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина в растворе фонового электролита, α_1 – полнота реакции протонирования частицы $HL^\pm$ (α_1 = 98–99%).

Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по первой методике, приведены в табл. 1. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех-четырех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

По второй методике теплоту диссоциации H_2L^+ определяли по данным о теплотах взаимодействия раствора HNO_3 с раствором D,L-α-аланил-D,L-α-аланина в интервале pH 3.7–2.4 по соотношению

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_2 - \Delta_{dil}H_2)/\alpha_2, \quad (2)$$

где $\Delta_{mix}H_2$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 (1.2368 моль/кг раствора) с 0.02 M раствором пептида, $\Delta_{dil}H_2$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе фонового электролита; α_2 – полнота реакции протонирования частицы $HL^\pm$ (α_2 = 70–71%).

Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по второй методике, приведены в табл. 2. Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона D,L-α-аланил-D,L-α-аланина ($\Delta_{dis}H(HL^\pm)$) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{dis}H(HL^\pm) = (\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_3 + \Delta H_w, \quad (3)$$

где $\Delta_{mix}H_3$ – теплота смешения раствора пептида (pH 5.6) с 0.02 M раствором KOH, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора пептида в растворе фонового электролита, α_3 – полнота процесса нейтрализации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина (α_3 = 99.9%); ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе KNO_3 [12]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Энтальпии ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [13]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (4)$$

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аланина ($c_{исх}$ = 0.8652 моль/кг раствора) с 0.02 M раствором KOH ($pH_{исх}$ 5.6, $pH_{кон}$ 11.6)

T, K	I	$-\Delta_{mix}H_3$	$-\Delta_{neut}H$	$\Delta_{dis}H(HL^\pm)$
288.15	0.5	12320 ± 260	11540 ± 260	46620 ± 340
	0.75	11260 ± 210	11340 ± 220	47870 ± 300
	1.0	9940 ± 200	11120 ± 220	47120 ± 310
298.15	0.5	10710 ± 160	10050 ± 200	46850 ± 290
	0.75	9930 ± 100	9930 ± 80	46920 ± 200
	1.0	8540 ± 100	9950 ± 120	47170 ± 190
308.15	0.5	9400 ± 240	8750 ± 240	46770 ± 320
	0.75	8540 ± 250	8550 ± 250	47040 ± 330
	1.0	7500 ± 220	8450 ± 220	47200 ± 320

где ΔH, ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0, соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 показана графическая экстраполяция теплот диссоциации карбоксильной группы пептида на нулевую ионную силу по уравнению (4). Тепловые эффекты диссоциации частицы H_2L^+, определенные по двум независимым методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энтальпии диссоциации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-α-аланина была принята величина $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ = –1720 ± 110 Дж/моль. Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита экзотермичность процесса диссоциации карбоксильной группы пептида уменьшается.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина приведены в табл. 4. Тепло-

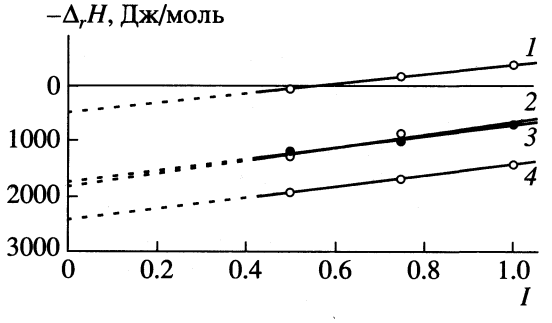


Рис. 2. Определение стандартных тепловых эффектов (Дж/моль) диссоциации частицы H_2L^+ при 288.15 K (*1*), 298.15 K (первая методика) (*2*), 298.15 K (вторая методика) (*3*), 308.15 K (*4*).

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой ионизации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина и их температурно-зависимые и температурно-независимые составляющие

T, K	p$K°$ ± 0.01	$\Delta_r H°$, Дж/моль	$-\Delta_r S°$, Дж/(моль K)	$-\Delta_r C_p^\circ$, Дж/(моль K)	$-\Delta_r H_з^\circ$, Дж/моль	$\Delta_r H_{из}^\circ$, Дж/моль
			$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$			
288.15	3.12	−510 ± 210	61.4 ± 0.9	100 ± 10	6460	5950
298.15	3.12	−1720 ± 110	65.5 ± 0.6		7730	6010
308.15	3.13	−2440 ± 120	67.8 ± 0.6		8920	6480
			$HL^\pm = L^- + H^+$			
288.15	8.82	45690 ± 720	10.3 ± 2.3	0	2970	48660
298.15	8.54	45890 ± 560	9.6 ± 1.7		3360	49250
308.15	8.28	45690 ± 700	10.2 ± 2.1		3850	49540

вой эффект диссоциации H_2L^+ невелик. Изменение теплоемкости в процессе ионизации частицы H_2L^+ отрицательно и значительно по абсолютной величине. В связи с этим, с ростом температуры происходит изменение знака теплоты диссоциации карбоксильной группы пептида. Температуру, при которой тепловой эффект изменяет знак, можно оценить по уравнению

$$\Theta = 298.15 - \Delta_r H_{298.15}/\Delta_r C_p. \quad (5)$$

Энтальпии диссоциации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-α-аланина при 25°C (табл. 4) удовлетворительно согласуются с результатами, полученными методом калориметрического титрования [8]. Теплоты диссоциации аминогруппы пептида согласуются с величинами, определенными также методом прямой калориметрии [3]. В [3] и [8] энтальпии ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-α-аланина определены только при 25°C. Данные при других температурах получены нами впервые. Термодинамические данные, оцененные Элленбогеном из температурной зависимости констант диссоциации [1] значительно отличаются от наших и от [3].

При анализе результатов, приведенных в табл. 4, а также термодинамических данных, полученных ранее для глицил-γ-аминомасляной кислоты [14], глицил-L-аспарагина [15] и D,L-α-аланил-D,L-α-валина [16] можно выделить несколько основных тенденций, характеризующих процессы кислотно-основного взаимодействия в растворах дипептидов. При диссоциации аминогруппы этих соединений наблюдается значительная положительная величина изменения энтальпии. По-видимому, эндотермический вклад при разрыве связи азот–водород намного больше, чем экзотермические вклады сольватации аминогруппы и протона. Численные значения температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энтальпии были рассчитаны с использованием схемы Герни по методике, подробно описанной в [17]. Результаты расчета для D,L-α-аланил-D,L-α-аланина приведены в табл. 4. В случае диссоциации протона аминогруппы температурно-зависимые составляющие энтальпии значительно меньше температурно-независимых составляющих, а величина ΔC_p° близка к нулю. При диссоциации протона карбоксильной группы значения температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энтальпии близки между собой, а величина ΔC_p° составляет не менее −100 Дж/(моль K).

В случае диссоциации протона карбоксильной группы дипептидов наблюдается более отрицательное значение $\Delta_r S$, чем при диссоциации бетаинового протона ($\Delta_r S_1^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Ala) = = −65.5 ± 0.6, ($\Delta_r S_2^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Ala) = −9.6 ± ± 1.7 Дж/моль K при 298.15 K). Это может быть связано с образованием цвиттер-ионов, которые обладают широко разделенными зарядами и связывают большое количество молекул воды.

Согласно [18–20] низкомолекулярные пептиды принимают растянутую структуру в растворе с двугранными углами φ и ψ в β-области карты Рамачандрана. Анализ термодинамических параметров кислотно-основного взаимодействия в растворах пептидов [8] подтверждает предположение о том, что дипептиды в их кислой, нейтральной и основной форме находятся в β-конформации. Расчетные методы и данные ЯМР-спектроскопии [21] показывают, что дипептиды склонны к образованию внутримолекулярных ионных пар в растворе, возникающих при взаимодействии концевых амино- и карбоксильной групп этих соединений.

При переходе от аминокислот к пептидам ослабляется действие индукционного эффекта, так как количество углеродных атомов между аминогруппой и карбоксильной группой в пептидах больше, чем в аминокислотах. Молекулы дипептидов обладают большей конформационной свободой, чем молекулы аминокислот. Поэтому в растворах пептидов усиливается действие эффек-

та поля, так как COO^- и NH_3^+-группы могут быть ближе друг к другу в пространстве.

Наряду с общими основными тенденциями, характеризующими диссоциацию дипептидов, можно отметить некоторые особенности, связанные с влиянием структуры этих соединений на термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах. Сравним полученные результаты с термодинамическими характеристиками процессов ступенчатой диссоциации глицил-γ-аминомасляной кислоты [14] и D,L-α-аланил-D,L-α-валина [16]. Глицил-γ-аминомасляная кислота является геометрическим изомером D,L-α-аланил-D,L-α-аланина, а D,L-α-аланил-D,L-α-валин включает более разветвленную боковую углеводородную цепь во втором аминокислотном остатке по сравнению с D,L-α-аланил-D,L-α-аланином.

Для глицил-γ-аминомасляной кислоты наблюдается наиболее эндотермичный процесс диссоциации карбоксильной группы и наименее эндотермичный процесс диссоциации аминогруппы в серии рассматриваемых дипептидов ($\Delta_r H_1^\circ$ (Gly-γ-Abu) = 1640 ± 200, $\Delta_r H_2^\circ$ (Gly-γ-Abu) = = 45690 ± 720, $\Delta_r H_1^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Ala) = = −1720 ± 110, $\Delta_r H_2^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Ala) = 45890 ± ± 560, $\Delta_r H_1^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Val) = −2350 ± 280, $\Delta_r H_2^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Val) = 46790 ± 400 Дж/моль при 298.15 K). Это можно объяснить уменьшением действия индукционного эффекта при увеличении расстояния между NH_3^+- и COO^--группами дипептида, а также за счет слабого электростатического взаимодействия между функциональными группами, так как при отсутствии боковых цепей молекулы воды экранируют заряды. Наибольшей степенью гидратации цвиттер-иона глицил-γ-аминомасляной кислоты объясняется самая значительная из трех дипептидов величина $\Delta_r S^\circ$ при ионизации его карбоксильной группы ($\Delta_r S_1^\circ$ (Gly-γ-Abu) = −76.0 ± 0.3, $\Delta_r S_1^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Ala) = −65.5 ± 0.6, $\Delta_r S_1^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-α-Val) = = −67.2 ± 0.3 Дж/(моль K) при 298.15 K).

Более эндотермичный процесс диссоциации аммонийной группы и более экзотермичный процесс диссоциации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-α-аланина по сравнению с глицил-γ-аминомасляной кислотой обусловлены значительным влиянием заряженных функциональных групп друг на друга в D,L-α-аланил-D,L-α-аланине. Метильные группы этого дипептида образуют среду с низкой диэлектрической проницаемостью, обеспечивая тем самым сильное взаимодействие аммоний-катиона и карбоксилат-аниона. D,L-α-аланил-D,L-α-валин содержит более гидрофобную боковую цепь на C^α-атоме углерода во втором аминокислотном остатке по сравнению с D,L-α-аланил-D,L-α-аланином. Вследствие этого усиливается влияние заряженных концевых групп в D,L-α-аланил-D,L-α-валине друг на друга, что обусловливает наиболее отрицательное значение энтальпии диссоциации карбоксильной группы и наиболее положительное значение энтальпии диссоциации аминогруппы дипептида в рассматриваемой серии. В [22] также отмечено уменьшение величины $\Delta_r H^\circ$ процессов диссоциации карбоксильной группы в серии α-метил, этил- и изобутилзамещенных глицил-глицина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ellenbogen E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 369.
2. *Петров Н.В., Борисова А.П., Савич И.А., Спицын В.И.* // Докл. Академ. наук СССР. 1970. Т. 192. С. 574.
3. *Gergeli A., Nagypal I.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. P. 1104.
4. *Rainer M., Rode B.* // Monatsh. Chem. 1982. V. 113. P. 399.
5. *Яцимирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К. и др.* // Координ. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 311.
6. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
7. *Васильев В.П.* // ТЭХ. 1966. Т. 2. С. 353.
8. *Impellizzeri G., Bonomo R.P., Cali R. et al.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 72. P. 263.
9. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминэотилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
10. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
11. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
13. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
14. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
15. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 643.
16. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Попова О.Н.* // Там же. В печати.
17. *Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
18. *Zim B.H., Bragg K.J.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 526.
19. *Brant D.A., Miller W.G., Flory P.J.* // J. Mol. Biol. 1967. V. 23. P. 47.
20. *Beacham J., Ivanov V.T., Kenner C.W., Sheppard R.C.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965. P. 386.
21. *Beeson C., Dix T.A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1991. № 12. P. 1913.
22. *King E.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 6151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1012–1016

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИЗОТОПНОГО РАВНОВЕСИЯ. ПИРИТ

© 2001 г. В. Б. Поляков*, С. Д. Минеев*, В. М. Гуревич*, Д. А. Храмов*, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов**, Л. Н. Голушина****

Российская академия наук

** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

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

Поступила в редакцию 24.02.2000 г.

Предложен новый метод для определения равновесных изотопных констант (β-факторов) минералов для традиционно применяемых в изотопной геохимии элементов (S, O, C и т.п.), использующий экспериментальные данные по температурному (доплеровскому второго порядка) сдвигу в спектрах Мессбауэра и по теплоемкости минерала. Показано, что метод применим к минералам, состоящим из двух элементов, один из которых имеет "мессбауэровский" изотоп. Применение метода проиллюстрировано расчетом β^{34}S-фактора пирита (FeS_2): $10^3\ln\beta = (1.5853 \pm 0.0419)x - (6.8095 \pm 0.4279) \times 10^{-3}x^2 + (3.9960 \pm 0.5682) \times 10^{-5}x^3$; $x = 10^6/T^2$.

Уравнение, связывающее температурный сдвиг частоты ядерного γ-резонанса с равновесными константами фракционирования стабильных изотопов, позволяет по данным мессбауэровской спектроскопии определить равновесные изотопные константы для химических элементов, имеющих "мессбауэровский" изотоп [1, 2]. В данной работе предложен метод, использующий мессбауэровскую спектроскопию и калориметрию для определения равновесных изотопных констант элементов, для которых эффект Мессбауэра не обнаружен. Метод может быть непосредственно применен к веществам, состоящим из атомов двух химических элементов, один из которых содержит "мессбауэровский" изотоп, например к окислам и сульфидам железа, никеля, олова и т.п. Применение метода будет продемонстрировано на примере оценки равновесных изотопных констант пирита.

ОСНОВЫ ПОДХОДА

Равновесный коэффициент разделения изотопов между двумя веществами A и B может быть представлен в виде отношения равновесных изотопных констант, (β-факторов) этих веществ[1]. В свою очередь, β-фактор выражается через отношение квантовых статистических сумм изотопнозамещенной и незамещенной форм, нормированное на их классическое отношение [3–5]:

$$\beta^z = \left(\frac{Q^*}{Q}\right)/\left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{cl}, \qquad (1)$$

или в логарифмической форме

$$z\ln\beta = \left(\frac{F^* - F}{RT}\right)_{cl} - (F^* - F)/RT, \qquad (1a)$$

где β – β-фактор, Q – статистическая сумма, F – энергия Гельмгольца; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z – кратность изотопного замещения, "*" относится к изотопнозамещённой форме, а индекс "cl" – к величинам, рассчитанным в классическом приближении.

В первом порядке термодинамической теории возмущений β-фактор может быть в явном виде выражен через разность масс изотопов [6–8]:

$$\ln\beta = \left(\frac{K}{zRT} - \frac{3}{2}\right)\frac{\Delta m}{m^*}, \qquad (2)$$

[1] Приведем ряд определений, принятых в теории фракционирования стабильных изотопов. Изотопный состав образца характеризуется отношением изотопов: $R = C^*/C$ (R – изотопный состав, C и C^* – концентрации изотопов). Коэффициент разделения изотопов (α) двух веществ A и B равен согласно определению: $\alpha = R_A/R_B$. Как указано в основном тексте, в условиях термодинамического равновесия, равновесный коэффициент разделения изотопов равен отношению β-факторов. В частности для реакции изотопного обмена $mAX_n + nBX_m^* = mAX_n^* + nBX_m$ равновесный коэффициент разделения равен: $\alpha_e = \beta_A/\beta_B = K_e^{1/nm}$, где K_e – константа равновесия реакции изотопного обмена. Наряду с коэффициентом разделения изотопов α часто используется величина $\Delta = \alpha - 1$, называемая изотопным сдвигом. Для изотопов всех элементов кроме водорода величина α не слишком отличается от единицы. В этом случае справедливо приближенное равенство $\Delta \approx \ln\alpha$. Обычно изотопный сдвиг измеряется в промилле по отношению к единице.

где K – кинетическая энергия изотопнозамещаемого атома, m – его масса, $\Delta m = m^* - m$. В случае кристалла, K представляет собой кинетическую энергию колебаний подрешетки химического элемента, для которого рассматривается изотопное замещение в расчете на один моль. Очевидно, что знание K позволяет оценить величину β-фактора по уравнению (2).

Если рассматривается изотопное замещение для элемента, имеющего мессбауэровский изотоп, K можно найти из данных по температурному (доплеровскому второго порядка) сдвигу в мессбауэровских спектрах [9–12]

$$S = -K/mc, \tag{3}$$

где S – температурный сдвиг мессбауэровской частоты, выраженный в единицах относительной скорости источника и приемника в γ-резонансных измерениях, c – скорость света.

Из (2) и (3) непосредственно следует уравнение, связывающее β-фактор и температурный сдвиг частоты ядерного γ-резонанса в случае элемента, имеющего "мессбауэровский" изотоп [1, 2]:

$$\ln\beta = -\left(\frac{mSc}{kT} + \frac{3}{2}\right)\frac{\Delta m}{m^*}.$$

Как уже отмечалось выше, уравнение (2) является основой для предлагаемого метода оценки β-факторов по данным мессбауэровской спектроскопии и калориметрии. Если кристалл состоит из атомов двух химических элементов, один из которых имеет "мессбауэровский" изотоп, то вследствие аддитивности кинетической энергии можно записать

$$\ln\beta = \left(\frac{K_T - K_M}{zRT} - \frac{3}{2}\right)\frac{\Delta m}{m^*}, \tag{4}$$

где K_T – кинетическая энергия кристаллической решетки в целом, а K_M – кинетическая энергия подрешетки элемента, имеющего "мессбауэровский" изотоп.

K_T можно определить из экспериментальных данных по теплоемкости, а K_M из данных по температурному сдвигу резонансной мессбауэровской частоты по уравнению (2). Дальнейшее рассмотрение мы проведем на примере пирита (FeS_2).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ β^{34}S-ФАКТОРА ПИРИТА ПО ТЕМПЕРАТУРНОМУ СДВИГУ МЕССБАУЭРОВСКОЙ ЧАСТОТЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

В случае пирита для β^{34}S-фактора пирита уравнение (4) принимает вид (рассматривается фракционирование ^{34}S относительно ^{32}S)

$$\ln\beta = \frac{1}{17}\left(\frac{K_T - K_{Fe}}{2RT} - \frac{3}{2}\right), \tag{5}$$

где K_{Fe} – кинетическая энергия тепловых колебаний подрешетки железа.

В гармоническом приближении кинетическая энергия может быть представлена в виде ряда по обратным степеням абсолютной температуры (разложение Тирринга) [12]

$$K = RT\left(\frac{3}{2}n + A_1x - A_2x^2 + A_3x^3 + \ldots\right); \qquad x = 10^6/T^2, \tag{6}$$

n – число атомов в молекуле, в случае пирита $n = 3$.

Коэффициенты A_i ряда (6) могут быть выражены через статистические моменты функции распределения колебаний кристалла по частотам и числа Бернулли [12, 13]. Ряд (6) сходится при температурах, удовлетворяющих неравенству

$$kT > (h\nu_m/2\pi) \tag{7}$$

где h – постоянная Планка; ν_m – максимальная частота в колебательном спектре кристалла.

Из (6) с учетом гармонического соотношения $K = U = 0.5E_{vib}$ (E_{vib} – энергия колебаний решетки, U – потенциальная энергия) и определения теплоемкости следует:

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{vib}}{\partial T}\right)_V = 2R\left(\frac{3}{2}n - A_1x + 3A_2x^2 - 5A_3x^3 + \ldots\right). \tag{8}$$

Первые члены в разложениях (6) и (8) представляют собой классические значения кинетической энергии колебания и гармонической теплоемкости, равные $1.5Rn$ и $3Rn$ соответственно. Следующие члены в обоих разложениях представляют собой квантовую поправку к классическим значениям. Неравенство (7) дает нижнюю границу области сходимости рядов (6) и (8). Со стороны высоких температур их применимость ограничена влиянием ангармоничности. Как показано в [14], экспериментальные данные по теплоемкости можно с высокой степенью точности описать рядом (8) при $0.3\Theta_D < T < 0.6\Theta_D$ (Θ_D – температура Дебая).

Кинетическую энергию кристаллической решетки в целом, K_T, мы определили по температурной зависимости теплоемкости пирита при постоянном объеме C_V, которая была получена в [15] из экспериментальных данных по C_p с учетом термодинамического равенства

$$C_p - C_V = \alpha_V^2 VT/\kappa, \tag{9}$$

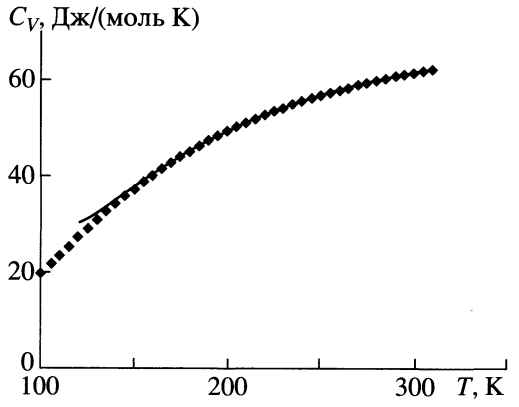


Рис. 1. Подгонка экспериментальных данных по теплоемкости пирита рядом по четным обратным степеням абсолютной температуры. Экспериментальные значения теплоемкости взяты из [15]. Полином вычислен по экспериментальным точкам, взятым в температурном интервале 200–350 K. $C_V = 2R \times (4.5 - 8.2297 \times 10^{-2}x + 3 \times 3.5395 \times 10^{-4}x^2 - 5 \times 2.1526 \times 10^{-6}x^3)$; $x = 10^6/T^2$.

где α_V – объемный коэффициент теплового расширения, а $\kappa \equiv -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T$ – сжимаемость, и обычно используемого предположения $\alpha_V \sim C_V''$.

На рис. 1 представлены результаты аппроксимации температурной зависимости теплоемкости пирита с использованием ряда (8). При этом мы удерживали только члены этого ряда до x^3 включительно. Расчет коэффициентов проводили по методу наименьших квадратов, результаты представлены в табл. 1. Для расчета коэффициентов использованы значения, лежащие в интервале температур 200–300 K. Этот интервал температур удовлетворяет приведенному выше соотношению $0.3\Theta_D < T < 0.6\Theta_D$ (температура Дебая по оценке [15] равна 605 ± 15 K). Как видно из рис. 1, найденные значения коэффициентов позволяют проводить экстраполяцию полученных результатов в сторону низких температур до 180 K. Если учитывать более высокие члены разложения (8), то можно удовлетворить экспериментальным данным вплоть до 100 K. Однако при этом возрастает погрешность в расчете коэффициентов разложения (8), что делает учет более высоких членов нецелесообразным. При комнатных и повышенных температурах, которые и представляют основной интерес для химии изотопов, вклад от членов, пропорциональных x^4 и более высоким степеням, в величину $\ln\beta$ мал, и им можно пренебречь. Подстановка найденных значений A_i в (6) позволяет вычислить K_T, кинетическую энергию колебаний кристаллической решетки в целом.

Кинетическую энергию тепловых колебаний подрешетки железа в пирите мы найдем из данных [16] по температурному сдвигу в мессбауэровских спектрах пирита. Как показано в [16], температурный сдвиг резонансной частоты в мессбауэровских спектрах пирита может быть описан в рамках модели Дебая с характеристической температурой $\Theta_M = 610 \pm 15$ K. При выполнении условия (7) температурный сдвиг резонансной частоты может быть выражен знакопеременным рядом по обратным температурам [12, 17]

$$S = -\frac{3RT}{2mc}\left(1 + \frac{1}{12}\frac{\Theta_2^2}{T^2} - \frac{1}{720}\frac{\Theta_4^4}{T^4} + \frac{1}{30240}\frac{\Theta_6^6}{T^6} - \ldots\right), \quad (10)$$

где величины Θ_n, имеющие размерность температуры, связаны с характеристической температурой Θ_M соотношением

$$\Theta_n = \left(\frac{3}{n+3}\right)^{1/n}\Theta_M. \quad (11)$$

Из (3) непосредственно следует, что величина в правой части уравнения (9), умноженная на mc, представляет собой в случае пирита кинетическую энергию подрешетки железа в расчете на один моль вещества. Подстановка (10) и (11) в (3) позволяет получить разложение по обратным степеням температуры для кинетической энергии подрешетки железа K_{Fe}, полностью аналогичное разложению (6) для полной кинетической энергии кристаллической решетки K_T. Однако найденное таким образом значение K_{Fe} представляет собой кинетическую энергию колебаний подрешетки "мессбауэровского" изотопа ^{57}Fe, которое несколько отличается от энергии коле-

Таблица 1. Коэффициенты A_i в разложениях (6) и (8) для расчета теплоемкости (C_V), кинетической энергии колебаний решетки в целом (K) и кинетической энергии колебаний подрешетки железа в пирите (K_{Fe}) и стандартное отклонение (δ)

$A_1 \times 10^2$	δ	$A_2 \times 10^4$	δ	$A_3 \times 10^7$	δ
		K и C_V			
8.2297	2.61×10^{-5}	3.5395	1.55×10^{-6}	21.526	5.32×10^{-8}
		K_{Fe}			
2.7908	1.416×10^{-3}	1.2362	1.2861×10^{-5}	8.5196	1.3627×10^{-7}

баний решетки, состоящей из смеси изотопов. Для расчета поправки, вызванной наличием смеси изотопов, необходимо учесть, что вследствие идеальности смеси изотопов [18], квантовая поправка к классическому значению кинетической энергии, $K - 1.5RT$, обратно пропорциональна массе изотопа. Следовательно, значения коэффициентов в разложении кинетической энергии по обратным степеням абсолютной температуры должны быть умножены на множитель (m_{ef}/m_{57}), представляющий собой эффективную (среднюю) массу атома в подрешетке железа, m_{ef}, и массы изотопа ^{57}Fe, m_{57}. Эффективную массу можно определить по формуле

$$\frac{1}{m_{eff}} = \sum \frac{r_i}{m_i}, \qquad (12)$$

где r_i – распространенность i-го изотопа железа, а m_i – его масса. Суммирование ведется по всем четырем стабильным изотопам железа: ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Fe. Подсчитанное по (12), $m_{eff} \approx 55.84$ отн. ед., а значение массы ^{57}Fe – 56.94 отн. ед.

Коэффициенты разложения кинетической энергии по обратным степеням абсолютной температуры, вычисленные в соответствии с указанным выше $\Theta_M = 610 \pm 15$ K с учетом поправки на эффективную массу, представлены в табл. 1.

Подстановка разложений типа (6) для K и K_{Fe} с коэффициентами из табл. 1 в (5) позволяет найти полином для расчета зависимости $\beta^{34}S$-фактора пирита от температуры

$$10^3 \ln\beta = (1.5853 \pm 0.0419)x - (6.8095 \pm 0.4279) \times 10^{-3}x^2 + (3.9960 \pm 0.5682) \times 10^{-5}x^3. \qquad (13)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные по формуле (13) значения $\beta^{34}S$-факторов пирита представлены на рис. 2, на котором приведены также результаты расчетов [19], сделанных традиционным способом с применением модели Дебая. Сравнительный анализ этих результатов сделан в табл. 2. Разница между нашими результатами и расчетами [19] составляет в пересчете на температуру 25 K. Для большинства приложений, в частности для геотермометрии, такая разница является приемлемой. Согласие результатов, полученных разными способами с использованием различных приближений, свидетельствует об их надежности. В то же время различие между нашими данными и результатами расчетов [19], как видно из рис. 2, превосходит погрешность предлагаемого здесь метода, которая сравнима с типичными значениями экспериментальной погрешности при определении равновесных изотопных констант.

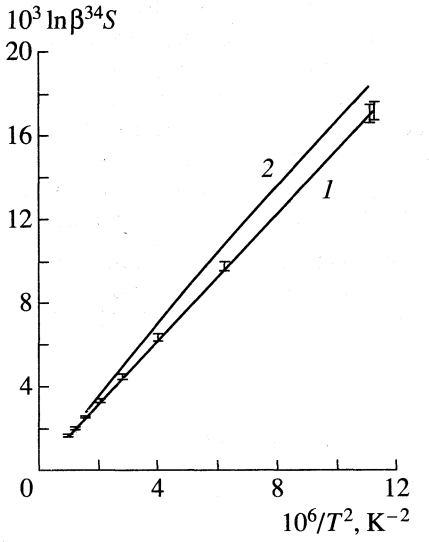


Рис. 2. Сравнение $\beta^{34}S$-факторов пирита, полученных по данным по мессбауэровской спектроскопии и калориметрии (*1*), с расчетами [19] (*2*).

Таким образом, данные по температурному (доплеровскому второго порядка) сдвигу резонансной частоты в спектрах Мессбауэра в сочетании с данными по теплоемкости позволяют определять равновесные изотопные константы (β-факторы) традиционно используемых в изотопной химии элементов, S, O, C, и т.п. Такой способ применим к веществам, состоящим из атомов двух элементов, один из которых имеет "мессбауэровский" изотоп. Подход основан на уравнении (2), выражающем β-фактор через кинетическую энергию замещаемого атома и разность масс изотопов [6–8]. Калориметрические данные по теплоемкости используются для расчета кинетической энергии кристаллической решетки в целом, а данные по температурному сдвигу в мессбауэровских спектрах позволяют определить кинетическую энергию колебаний подрешетки элемента, имеющего

Таблица 2. Сравнение $\beta^{34}S$-факторов пирита, полученных по данным мессбауэровской спектроскопии и калориметрии, с результатами [19] (в скобках)

T, K	$10^3 \ln\beta$
375	10.94
400	9.74 (10.9)
475	6.90
500	6.29 (7.0)
575	4.73
600	4.40 (4.8)
675	3.45
700	3.35 (3.6)

"мессбауэровский" изотоп. Вследствие аддитивности кинетической энергии, простое вычитание кинетической энергии подрешетки элемента, имеющего "мессбауэровский" изотоп, из общей кинетической энергии кристаллической решетки позволяет определить кинетическую энергию колебаний подрешетки второго элемента и тем самым найти его β-фактор по формуле (4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-32727, 98-05-64930 и 98-05-64275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polyakov V.B.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 4213.
2. *Поляков В.Б.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 690.
3. *Bigeleisen J., Mayer M.G.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.
4. *Urey H.C.* // J. Chem. Soc. L., 1947. P. 562.
5. *Singh G., Wolfsberg M.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 62. P. 4165.
6. *Поляков В.Б., Харлашина Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 390.
7. *Поляков В.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1317.
8. *Polyakov V.B., Kharlashina N.N.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2561.
9. *Pound R.V., Rebka G.A. Jr.* // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 274.
10. *Josephson B.D.* // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 341.
11. *Липкин Г.* Квантовая механика. М.: Мир, 1977. 592 с.
12. *Housley R.M., Hess F.* // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 517.
13. *Рейсленд Дж.* Физика фононов. М.: Мир, 1975. 367 с.
14. *Naumov V.N., Frolova G.I., Atake T.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 299. P. 101.
15. *Ogawa S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41. P. 462.
16. *Nishihara Y., Ogawa S.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3796.
17. *O'Connor D.A., Reeks M.W., Skyrme G.* // J. Phys. F: Metal. Phys. 1972. V. 2. P. 1179.
18. *Поляков В.Б.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 470.
19. *Sakai H.* // Geochem. J. 1968. V. 2. P. 29.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1017–1021

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИЗОТОПНОГО РАВНОВЕСИЯ. ГЕМАТИТ

© 2001 г. В. Б. Поляков*, С. Д. Минеев*, В. М. Гуревич*, Д. А. Храмов*, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов**, Л. Н. Голушина****

Российская академия наук

** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

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

Поступила в редакцию 24.02.2000 г.

По температурному (доплеровскому второго порядка) сдвигу в Мессбауэровских спектрах ядер ^{57}Fe гематита и его теплоемкости определена температурная зависимость равновесной изотопной константы β^{18}O-фактора. Мессбауэровкие спектры гематита получены в интервале температур 85–290 K. Показано, что температурный сдвиг и зависимость вероятности эффекта Мессбауэра от температуры описываются дебаевской моделью с характеристической температурой $\Theta_M = 503 \pm 25$ K. Калориметрические исследования гематита проведены в интервале температур 98–340 K. Проведено разбиение теплоемкости на решеточную и магнитную составляющие в области 130–240 K, где гематит обнаруживает антиферромагнитные свойства. Для температурной зависимости β^{18}O-фактора гематита получен полином: $10^3 \ln\beta = (5.9923 \pm 0.4291)x - (0.05203 \pm 0.007403)x^2 + (0.0005242 \pm 0.0001574)x^3$, где $x = 10^6/T^2$, а $T > 300$ K.

В данной работе на примере гематита рассмотрено применение метода определения равновесных изотопных констант (β-факторов[1]) по данным калориметрии и мессбауэровской спектроскопии применительно к веществам, обладающим спонтанной намагниченностью. В этом смысле данная статья является непосредственным продолжением статьи [1], в которой предлагаемый метод был применен к немагнитным веществам (в качестве примера был рассмотрен пирит). Метод может быть непосредственно применен к веществам, состоящим из атомов двух химических элементов (например, оксидам, сульфидам), один из которых содержит "мессбауэровский" изотоп.

Рассматриваемый метод основан на уравнении, выражающем в первом порядке термодинамической теории возмущений β-фактор через разность масс изотопов и кинетическую энергию изотопнозамещаемого атома

$$\ln\beta = \left(\frac{K}{zRT} - \frac{3}{2}\right)\frac{\Delta m}{m^*}, \qquad (1)$$

где K – кинетическая энергия изотопнозамещаемого атома m – его масса, $\Delta m = m^* - m$. Подобно тому, как это сделано для β^{34}S-фактора пирита в [1], для β^{18}O-фактора гематита кинетическую энергию кислорода можно представить как разность кинетических энергий решетки в целом и подрешетки кислорода

$$\ln\beta = \frac{1}{9}\left(\frac{K_T - 2K_{Fe}}{3RT} - \frac{3}{2}\right), \qquad (2)$$

где K_T – кинетическая энергия кристаллической решетки в целом в расчете на один моль, а K_{Fe} – кинетическая энергия подрешетки железа в расчете на один грамм-атом.

Так же как и для пирита мы найдем кинетическую энергию колебаний кристаллической решетки в целом из данных по теплоемкости гематита, а кинетическую энергию колебаний подрешетки железа из данных по температурному (доплеровскому второго порядка) сдвигу в мессбауэровских спектрах.

[1] β-фактор определяется как отношение статистических сумм изотопнозамещенной и незамещенной форм, нормированное на соответствующее отношение классических статистических сумм [2–4]: $\beta^z = (Q^*/Q)/(Q^*/Q)_{class}$, или в логарифмической форме: $zRT\ln\beta = (F^* - F)_{class} - F^* - F$. В этих формулах β – β-фактор, Q – статистическая сумма, F- свободная энергия; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z – кратность изотопного замещения, "*" относится к изотопнозамещённой форме, а индекс "class" к величинам, рассчитанным в классическом приближении. Для гематита в случае подстановки $^{16}O \longrightarrow {}^{18}O$ $Fe_2{}^{16}O_3$ и $Fe_2{}^{18}O_3$ представляют собой незамещенную и изотопнозамещенную формы соответственно, а $z = 3$. β-фактор связан с непосредственно измеряемой величиной – равновесным коэффициентом разделения изотопов α_e между двумя веществами A и B, простым соотношением $\alpha_e = \beta_A/\beta_B$.

Таблицы 1. Экспериментальные значения теплоемкости гематита (Дж/(моль K))

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
98.64	30.603	171.04	65.861	259.41	95.663
102.26	32.517	176.10	67.962	264.67	96.543
105.90	34.434	181.15	69.973	269.92	98.520
109.74	36.410	186.30	71.883	274.56	99.359
113.63	38.566	191.57	73.914	279.82	100.69
117.52	40.531	196.78	75.925	285.08	101.81
121.42	42.493	202.04	77.699	290.34	102.99
125.34	44.454	207.27	79.581	295.64	104.16
129.28	46.415	212.52	81.383	300.95	105.10
133.22	48.377	217.77	82.982	306.23	106.13
137.20	50.287	222.92	84.682	311.68	107.02
141.19	52.144	228.04	86.431	317.05	108.19
145.87	54.716	233.25	87.960	322.42	109.28
150.89	57.130	238.48	89.556	327.76	110.34
155.93	59.422	243.71	91.107	333.19	111.67
160.95	61.521	248.94	92.543	338.58	112.66
165.99	63.763	254.18	94.326		

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕМАТИТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Исследования проводили на адиабатическом калориметре с объемом ампулы 2 см^3, используя образец синтетического гематита марки "ос. ч.", от азотных температур до комнатных. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 0.2%. Результаты измерений приведены в табл. 1. Полученные результаты находятся в очень хорошем согласии с результатами [5]. Кривая теплоемкости (рис. 1) имеет типичный вид и так же как и в [5] не обнаруживает особенностей вблизи ~260 K, где для гематита наблюдается переход Морина, связанный с изменением направления магнитного момента и переходом антиферромагнетик – слабый ферромагнетик [6]. В интервале 130–240 K значения теплоемкости отвечают уравнению (4) с коэффициентами A_i и A_M, представленными в табл. 2. В интервале выше 290 K тому же уравнению (4), но с другим значением A_M, равным 2.79628×10^{-7} Дж моль$^{-1}$ град$^{-4}$. Изменение значения A_M связано с переходом Морина в районе 260 K. Пунктирная линия отвечает решеточной части теплоемкости, подсчитанной по уравнению (4) с коэффициентами A_i из табл. 2 без учета магнитной составляющей $A_M T^3$.

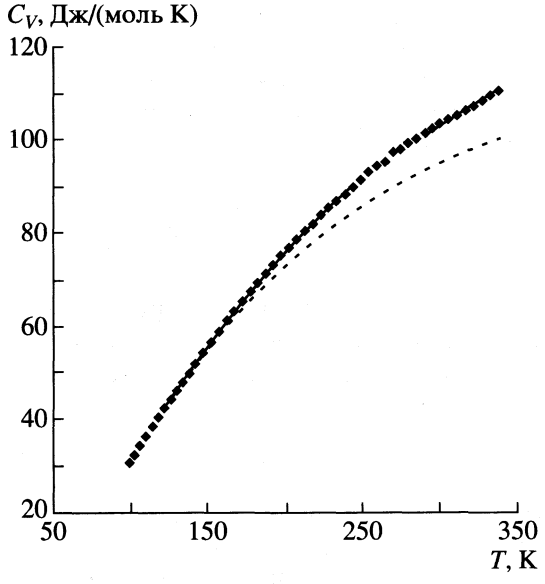


Рис. 1. Аппроксимация экспериментальных значений уравнением (4).

Кинетическую энергию колебаний кристаллической решетки мы найдем, используя разложение Тирринга [7] по обратным четным степеням абсолютной температуры, аналогично тому, как это было сделано в [1]. При этом необходимо учесть вклад магнитной составляющей в теплоемкость. При температурах ниже перехода Морина гематит является антиферромагнетиком с температурой Нееля 948 K. Для антиферромагнетиков в широком интервале температур магнитная часть теплоемкости пропорциональна кубу абсолютной температуры [8, 9]. Таким образом, для кинетической энергии тепловых колебаний решетки и теплоемкости можно записать

$$K = RT(7.5 + A_1 x - A_2 x^2 + A_3 x^3 + \ldots); \quad x = 10^6/T^2, \tag{3}$$

$$C_V = 2R(7.5 - A_1 x + 3A_2 x^2 - 5A_3 x^3 + \ldots) + A_M T^3. \tag{4}$$

Дополнительный член в выражении для теплоемкости $A_M T^3$ по сравнению с аналогичным выражением для теплоемкости пирита (уравнение (8) в [1]) описывает вклад спонтанной намагниченности в теплоемкость.

В табл. 2 даны коэффициенты A_i и A_M, найденные по экспериментальным значениям в интервале 130–240 K (табл. 1). На рис. 1 можно видеть насколько хорошо уравнение (4) описывает экспериментальные данные в исследуемом интервале температур. В интервале температур свыше 290 K экспериментальные данные хорошо описывают-

ся уравнением (4) с теми же A_i, но другим A_M, равным 2.79628×10^{-7} Дж моль$^{-1}$ град$^{-4}$. На рис. 1 также представлен вклад решеточной составляющей теплоемкости C_V.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ГЕМАТИТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОДРЕШЕТКИ ЖЕЛЕЗА

Мессбауэровские спектры гематита сняты в интервале температур от 85 до 290 K на спектрометре "Мессбауэровская лаборатория" производства Венгерской республики. Погрешность при оценке изомерного сдвига не превышала 0.01 мм/с, а погрешности в определении интенсивности и ширины линии ≤0.5% и 0.01 мм/с соответственно. Обработка спектров проведена по методике и программам, описанным в [10]. Типичные спектры гематита приведены на рис. 2. В табл. 3 даны значения наблюдаемого сдвига "центра тяжести" спектра в зависимости от температуры. Зависимость сдвига от температуры можно представить в виде [11–13]

$$\delta(T) = \delta_0 + S, \qquad (5)$$

где $\delta(T)$ – наблюдаемый сдвиг; δ_0 – не зависящий от температуры электронный изомерный сдвиг; S – температурный сдвиг, обусловленный доплеровским сдвигом второго порядка. Последний обычно описывают с помощью модели Дебая (см., например, 14, 15])

$$S = -K_{Fe}/Mc = -\frac{9R\Theta_M}{16Mc}\left[1 + 8\left(\frac{T}{\Theta_M}\right)^4 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^3}{\exp(x)-1}dx\right], \qquad (6)$$

где M – масса грамм-атома изотопа ^{57}Fe; c – скорость света; Θ_M – характеристическая температура, аналог температуры Дебая. Наши экспериментальные данные по изомерному сдвигу удовлетворительно описываются моделью Дебая с $\delta_0 = 0.6171 \pm 0.0004$ и $\Theta_M = 502 \pm 25$ K (табл. 3). Найденное значение Θ_M находится в хорошем согласии с найденным ранее по десяти образцам $\Theta_M = 500 \pm 40$ K [15]. В рамках модели Дебая с найденным значением Θ_M удовлетворительно описывается также температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра (f'), для гематита (рис. 3).

Представлены значения площади пиков, нормированные на соответствующее значение при 80 K. Расчетные значения (сплошная кривая) вычислены в рамках модели Дебая по формуле

$$f' = \exp\left\{-\frac{3}{2}\frac{E_R}{k\Theta_M}\left[1 + 4\left(\frac{T}{\Theta_M}\right)^2 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x}{\exp(x)-1}\right]\right\}$$

со значениями $E_R = 0.002$ эВ и $\Theta_M = 503$ K.

Для кинетической энергии колебаний атомов железа в гематите, также как и для кинетической энергии решетки в целом, справедливо разложение Тирринга по обратным степеням абсолютной температуры, которое, в частности, можно получить разложением Дебаевского интеграла в (6) в ряд по Θ_M/T

$$K = -\frac{3RT}{2}\left(1 + \frac{1}{12}\frac{\Theta_2^2}{T^2} - \frac{1}{720}\frac{\Theta_4^4}{T^4} + \frac{1}{30240}\frac{\Theta_6^6}{T^6} - \ldots\right). \qquad (7)$$

Величины Θ_n могут быть выражены непосредственно через Θ_M с помощью соотношения [7, 16]

$$\Theta_n = \left(\frac{3}{n+3}\right)^{1/n}\Theta_M. \qquad (8)$$

Таблица 2. Значения найденных по экспериментальным данным коэффициентов A_i и A_M для расчета кинетической энергии колебаний и теплоемкости по уравнениям (3) (4)

Коэффициент	Значение	Погрешность
A_1	2.0042×10^{-1}	1.062×10^{-2}
A_2	-1.5213×10^{-3}	2.733×10^{-4}
A_3	1.4710×10^{-5}	4.922×10^{-6}
A_4	-9.4704×10^{-8}	4.720×10^{-8}
A_5	2.6861×10^{-10}	1.836×10^{-10}
A_M, (Дж/(моль K^4))	3.6154×10^{-7}	5.008×10^{-8}

Таблица 3. Зависимость сдвига "центра тяжести" относительно α-Fe в мессбауэровских спектрах гематита от температуры мм/с

T, K	$\delta_э$	$\delta_р$
85.00	0.472	0.475
120.00	0.466	0.465
140.00	0.457	0.457
160.00	0.447	0.449
190.00	0.440	0.434
210.00	0.427	0.423
230.00	0.410	0.411
250.00	0.397	0.399
270.00	0.387	0.387
290.00	0.372	0.374

Примечание. Для экспериментальных значений $\delta_э$ погрешность измерения сдвига <0.01 мм/с, а измерения температуры – <0.5 K; $\delta_р$ – расчет по формулам (5) и (6) с $\delta_0 = 0.06172$ и $\theta_M = 503$ K.

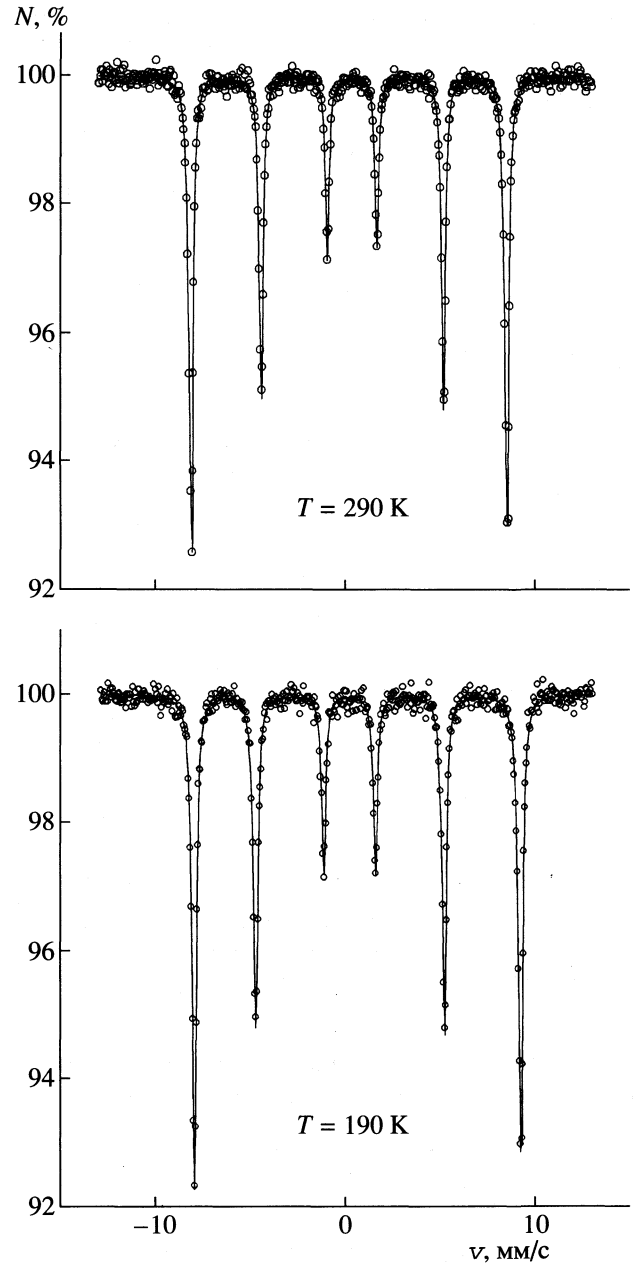


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в гематите.

Формулы (6)–(8) позволяют непосредственно рассчитать кинетическую энергию подрешетки железа по найденному значению $\Theta_M = 503 \pm 25$ K.

РАСЧЕТ β^{18}O-ФАКТОРОВ ГЕМАТИТА. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подстановка формул (3), (6)–(8) с учетом представленных в табл. 2 значений коэффициентов A_i и значения $\Theta_M = 503 \pm 25$ K дает возможность рассчитать искомые величины β^{18}O-факторов гематита. Температурная зависимость может быть представлена в виде полинома по обратным четным степеням абсолютной температуры

$$10^3 \ln\beta = (5.9923 \pm 0.4291)x - $$
$$- (0.05203 \pm 0.007403)x^2 + $$
$$+ (0.0005242 \pm 0.0001574)x^3, \quad (9)$$

где, как и выше $x = 10^6/T^2$, а $T > 300$ K.

Численная оценка представлена на рис. 4., где для сравнения даны результаты расчетов, проведенных полуэмпирическим методом в [17] и результатами калибровки [18], проведенной по природным образцам с применением минеральных геотермометров. Коэффициент разделения кварц-гематит рассчитан по значениям β^{18}O-факторов гематита в соответствии с (9) и температурной зависимостью β^{18}O-факторов кварца из [21]: $10^3 \ln\beta = 12.116(\pm 0.264)x - 0.370\ (\pm 0.00847)x^2 + 0.0123(\pm 0.000785)x^3$; ($x = 10^6/T^2$). Равновесные изотопные константы для кварца были предметом многочисленных исследований, значения $\ln\beta$ для кварца считаются одними из наиболее надежных. Именно поэтому в изотопных исследованиях кварц часто используют в качестве эталонного минерала. Как видно из рис. 4, наблюдается хорошее согласие указанных оценок, сделанных различными методами. Погрешность определения $10^3 \ln\beta$ изменяется от 1.5 до 0.5 в интервале температур 500–1000 K, что соответствует погрешности определения равновесных изотопных констант традиционными методами [20].

Вместе с тем в области температур от комнатных до 425 K наблюдается значительное отличие наших результатов от данных по изотопному фракционированию между гематитом и водой при синтезе гематита [19]. Разница в коэффициентах разделения гематит–вода достигает 10%. Причины столь значительного отличия результатов [19] от данных [17, 18] и наших результатов представляются неясными. Одной из возможных причин является отсутствие изотопного равновесия между гематитом и водой в процессе синтеза гематита при низких температурах. Другой причиной может быть относительно высокая погрешность в определении второго и третьего коэффициентов полинома (9), что приводит к существенной ошибке в области температур ≤450 K. Окончательный ответ на вопрос о величинах β^{18}O-факторов гематита для этих температур должны дать дальнейшие исследования.

Проведены измерения теплоемкости гематита марки ОСЧ при температурах от 98 до 340 K. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с более ранними измерениями [5]. Разница в значениях теплоемкости не превышает 0.3% и со-

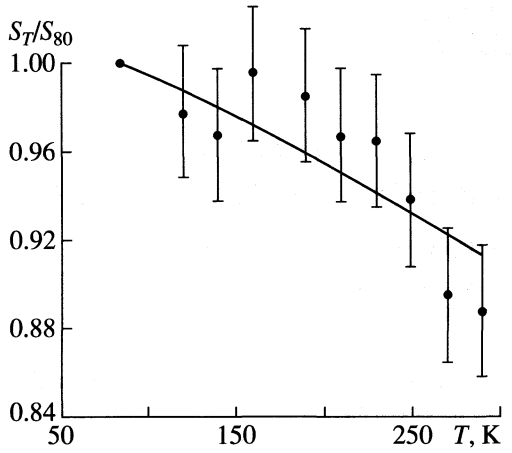


Рис. 3. Температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра гематита.

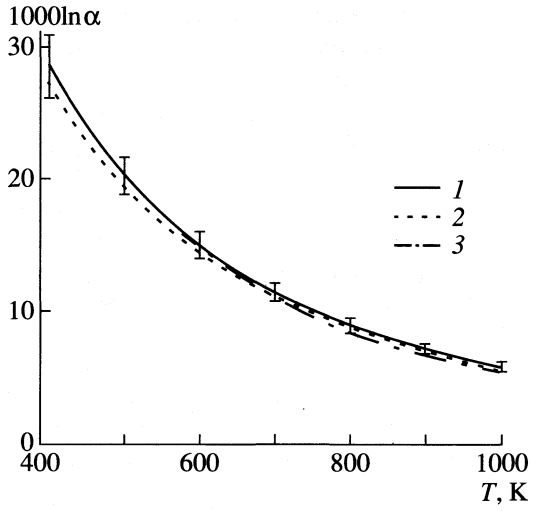


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента разделения кварц-гематит; *1* – наши результаты, *2* – [17], *3* – [18].

ответствует оценкам погрешностей в обоих экспериментах.

По данным по теплоемкости гематита с использованием разложения Тирринга и зависимости T^3 для магнитной составляющей проведена оценка решеточного и магнитного вклада в теплоемкость и определена температурная зависимость кинетической энергии колебаний кристаллической решетки.

Температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра также согласуется с найденным значением Θ_M. По температурному сдвигу определена кинетическая энергия колебаний подрешетки железа в гематите.

По разности кинетических энергий решетки гематита в целом и подрешетки железа, используя уравнение, связывающее β-фактор с разностью масс изотопов и кинетической энергией колебаний изотопнозамещаемого атома, рассчитаны значения β^{18}O-фактора гематита в широком интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-32727 98-05-64930 и 98-05-64275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поляков В.Б., Минеев С.Д., Гуревич В.М. и др.* // Журн. физ. жимии. В печати.
2. *Bigeleisen J., Mayer M.G.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.
3. *Urey H.C.* // J. Chem. Soc. L. 1947. P. 562.
4. *Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
5. *Grønvold F., Westrum R.F., Jr* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1780.
6. *Néel L.* Revs. Mod. // Phys. 1953. V. 25. P. 58.
7. *Housley R.M., Hess F.* // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 517.
8. *Барьяхтар В.Г., Попов В.А.* // Укр. физ. журн. 1961. Т. 6. С. 340.
9. *Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 270 с.
10. *Русаков В.А.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Дис. .... докт. физ.-мат. наук. Москва, МГУ, 1999. С. 320.
11. *Pound R.V., Rebka G.A. Jr.* // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 274.
12. *Josephson B.D.* // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 341.
13. *Липкин Г.* Квантовая механика. М.: Мир, 1977. 592 с.
14. *Heberle J.* // Mössbauer effect methodology. 1971. V. 7. P. 299
15. *De Grave E., Van Alboom A.* // Phys. Chem. Minerals 1991. V. 18. P. 337.
16. *O'Connor D.A., Reeks M.W., Skyrme G.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1972. V. 2. P. 1179.
17. *Zheng Y.-F.* // Geochim. Cosmochim. Acta 1991. V. 55. P. 2299.
18. *Agrinier P., Javoy M.* // Chem. Geol. 1988 V. 70. P. 182.
19. *Bao H., Koch P.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta 1999. V. 63. P. 599.
20. *Chiba T., Chacko T., Clayton R.N., Goldsmith J.R* // Geohim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 2985.
21. *Clayton R.N., Kieffer S.W.* // Stable Isotope Geochemistry: A Tribute To Samuel Epstein / Ed. by H.P. Taylor, Jr., J.R. O'Neil, I.R. Kaplan. The Geochemical Society Division of Sciences, Mathematics and Engineering Trinity University, San Antonio; Texas: Lancaster Press, 1991. P. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1022–1024

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2001 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Получено соотношение, связывающее энергии активации вязкого течения при постоянном давлении и при постоянном объеме. Показано, что из двух механизмов вязкого течения, описываемых на основе теории Эйринга и теории свободного объема, последний гораздо лучше согласуется с экспериментальными значениями вязкости жидкостей различной химической природы. Вывод подтвержден результатами расчетов динамической вязкости девяти бинарных систем, состоящих из растворителей различной природы.

Существуют две широко известные полуэмпирические теории вязкого течения. Первая из них, активационная (Эйринга [1]), основана на представлениях о преодолении молекулой энергетического барьера в элементарном акте вязкого течения. Вторая базируется на концепции свободного объема [2], связывая текучесть с необходимостью образования полости соответствующего размера, куда могла бы переместиться молекула.

В работе Маседо и Литовица [3] предпринята попытка объединить две теории с целью описания температурной зависимости вязкости жидкостей. Принимается, что молекула совершает колебания относительно временного положения равновесия до тех пор, пока не произойдет совпадение событий: 1) молекула приобретает энергию, достаточную для преодоления сил притяжения со стороны соседей и 2) образуется дырка, в которую молекула может совершить прыжок.

В итоге получены соотношения:

$$\frac{E_p}{RT} = \frac{E_V}{RT} + \frac{1}{\tilde{V}-1}, \qquad (1)$$

где E_p – энергия активации при постоянном давлении,

$$E_p = R\left[\frac{\partial \ln\eta}{\partial(1/T)}\right]_p, \qquad (2)$$

E_V – энергия активации при постоянном объеме,

$$E_V = R\left[\frac{\partial \ln\eta}{\partial(1/T)}\right]_V, \qquad (3)$$

$\tilde{V} = V/V_0$ – приведенный объем, V_0 – занятый объем, V – молярный объем.

Маседо и Литовиц [3] на основании формулы (1) с помощью итерационной процедуры нашли E_V и V_0 для ряда жидкостей (триоксид бора, расплав SiO_2, ртуть, аргон, спирты, углеводороды), предполагая независимость E_V от V. По результатам их расчетов, величина E_V для спиртов составляет примерно $(1/2–2/3)E_p$, а для ван-дер-ваальсовых жидкостей $(1/4–1/3)E_p$. Теория Маседо и Литовица не раз подвергалась критике в последующие годы. Так, Браммер [4] показал, что даже если E_V считать произвольной функцией объема, уравнение Маседо–Литовица не согласуется с экспериментальными данными. Хагенбум [5] пришел к выводу, что уравнение Меседо–Литовица применимо только в том случае, если учитывать зависимость: $E_V = E_V(V)$ и $V_0 = V_0(p)$, но тогда появляется очень много настраиваемых параметров.

Между тем, строгое соотношение между E_p и E_V можно установить с помощью преобразований якобианов переходом от переменных p, T к переменным V, T

$$E_V = R\frac{\partial(\ln\eta, V)/\partial(1/T, p)}{\partial(1/T, V)/\partial(1/T, p)}. \qquad (4)$$

Путем введения коэффициентов объемного расширения α и изотермической сжимаемости β_T из уравнения (4) получают соотношение:

$$E_V = E_p - (\alpha RT^2/\beta_T)(\partial \ln\eta/\partial p)_T. \qquad (5)$$

Величины E_p и α известны практически для всех жидкостей и очень многих смесей. Коэффициенты изотермической сжимаемости β_T изучены менее, но могут быть рассчитаны из данных по скорости ультразвука, теплоемкости и плотности. Зависимости $\eta(p)$ изучены менее всего, но есть данные для ряда жидкостей и некоторых смесей углеводородов [6–8].

В табл. 1 при температуре 298.15 K приведены экспериментальные значения $(\partial \ln\eta/\partial p)_T$, α [9–

11], β_T [9–10] для некоторых чистых жидкостей, являющихся компонентами исследованных в работе смесей. Коэффициенты изотермической сжимаемости β_T для бензола, ацетонитрила и тетрахлорметана рассчитывали по соотношению

$$\beta_T = \beta_s + \frac{VT\alpha^2}{C_p}, \qquad (6)$$

где β_s – коэффициент адиабатической сжимаемости [11], C_p – молярная теплоемкость данных жидкостей [12].

В табл. 2 приведены экспериментальные значения E_p [11]; E_V, рассчитанные по формуле (5), и величины $RT(1/\tilde{V} - 1)$ данных жидкостей. Приведенный объем $\tilde{V}$ определяли в рамках теории Флори [13] по соотношению:

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = \alpha T/3(1 + \alpha T). \qquad (7)$$

Как видно из табл. 2, найденные величины E_V и $RT(1/\tilde{V} - 1)$ близки между собой для алканолов и удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями E_p. Однако в случае *н*-алканов, бензола, ацетонитрила и тетрахлорметана картина совершенно иная. Из табл. 2 следует достаточно хорошее согласие экспериментальных (E_p) и расчетных данных по теории свободного объема ($RT(1/\tilde{V} - 1)$), однако активационный механизм здесь не играет столь заметной роли. Для проверки правильности полученного вывода проведены расчеты динамической вязкости на основе теории свободного объема для девяти бинарных систем. Расчет проводился при температуре 298.15 K и при эквимолярном соотношении компонентов по соотношению [2]:

$$\ln\eta = x_A \ln\eta_A + x_B \ln\eta_B + \\ + (1/(\tilde{V} - 1) - x_A/(\tilde{V}_A - 1) - x_B/(\tilde{V}_B - 1)), \qquad (8)$$

где η – динамическая вязкость раствора, η_A, η_B – вязкости компонентов A и B соответственно, x_A x_B – мольные доли компонентов A и B соответственно (при эквимолярном соотношении $x_A = x_B = 0.5$ м. д.), $\tilde{V}$ – приведенный объем, определяемый по соотношению (7).

Экспериментальные значения вязкости растворов ($\eta_{эксп.}$) и чистых жидкостей взяты из работ [6, 14–15] и из справочника [11].

Анализ проведенных расчетов показывает (табл. 3), что для указанных систем расчеты в рамках теории свободного объема хорошо согласуются с экспериментальными данными. Средняя погрешность в расчетах величин вязкости составила 5.8%. Таким образом, можно предположить, что выявленные возможности расчета вязкости

Таблица 1. Экспериментальные значения величин α, β_T, $(\partial \ln\eta/\partial p)_T$ некоторых жидкостей при $T = 298.15$ K

Жидкость	$\alpha \times 10^4$, K^{-1}	$\beta_T \times 10^4$, $МПа^{-1}$	$(\partial \ln\eta/\partial p)_T \times 10^9$
этанол	11.2 [9]	11.5 [9]	6.64 [6]
пропанол	10.2 [9]	10.1 [9]	8.11 [6]
бутанол	9.32 [10]	9.42 [10]	9.73 [7]
гексан	13.9 [9]	16.9 [9]	8.69 [6]
гептан	12.5 [9]	14.5 [9]	10.1 [6]
декан	10.4 [10]	11.4 [10]	10.5 [8]
бензол	12.5 [11]	9.84 (6)	8.43 [8]
ацетонитрил	14.5 [11]	11.8 (6)	3.23 [8]
тетрахлорметан	12.5 [11]	10.9 (6)	8.97 [8]

Таблица 2. Расчетные значения величин E_V, E_p, $RT(1/(\tilde{V} - 1))$ некоторых жидкостей при $T = 298.15$ K

Жидкость	E_p [11], кДж/моль	E_V, кДж/моль	$RT(1/(\tilde{V} - 1))$, кДж/моль
этанол	14.8	10.1	9.12
пропанол	16.7	10.5	9.87
бутанол	18.9	11.5	10.6
гексан	6.68	1.47	7.65
гептан	7.77	1.40	8.37
декан	10.2	2.96	9.65
бензол	10.7	2.79	8.36
ацетонитрил	6.96	4.02	7.43
тетрахлорметан	10.6	3.12	8.37

Таблица 3. Расчетные ($\eta_{расч}$ – по теории свободного объема) и экспериментальные значения динамической вязкости бинарных неэлектролитных систем при эквимолярном соотношении компонентов ($T = 298.15$ K)

система	$\eta_{расч} \times 10^3$, Па с	$\eta_{эксп} \times 10^3$, Па с
этанол + гексан	0.442	0.439 [6]
пропанол + гексан	0.595	0.549 [6]
бутанол + гексан	0.678	0.640 [14]
ацетонитрил + бензол	0.524	0.450 [11]
этанол + бензол	0.660	0.712 [11]
пропанол + бензол	0.806	0.846 [11]
ацетонитрил + тетрахлорметан	0.568	0.574 [11]
бензол + гептан	0.438	0.413 [11]
гексан + гептан	0.337	0.341 [15]

жидких смесей на основе теории свободного объема имеют более универсальный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
2. *Cohen M.H., Turnbull S.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
3. *Macedo P.B., Litovitz T.A.* // Ibid. 1965. V. 42. № 2. P. 245.
4. *Brummer S.B.* // Ibid. 1965. V. 42. № 12. P. 4317.
5. *Hogenboom D.L., Webb W., Dixon S.A.* // Ibid. 1967. V. 46. № 7. P. 2586.
6. *Papaioannou D, Panayiotou C.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 3. P. 463.
7. *Papaioannou D, Panayiotou C.* // Ibid. 1995. V. 40. № 1. P. 202.
8. *Beggerow G.* Eigenschaften der Materie bei hohen Drucken. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1980.
9. *Heintz A.* // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.
10. *Bender M., Heintz A.* // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 67. P. 241.
11. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
12. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
13. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.
14. *Nath J., Pandey J.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 6. P. 1133.
15. *Aucejo A., Cruz Burguet M., Munoz R., Marques J.L.* // Ibid. 1995. V. 40. № 1. P. 141.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1025–1032

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.139

ДЕФОРМАЦИЯ РЕЛЯТИВИСТСКИХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2001 г. Г. Б. Дейнека

Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Эрмитов базис *B*-сплайнов использован для расчетов релятивистских атомных и молекулярных волновых функций в сильных магнитных полях для атома, молекулярного иона и молекулы водорода. Показано различное поведение больших и малых релятивистских компонент под действием сильного магнитного поля. Проанализированы величины релятивистских поправок для различных проекций одноэлектронного момента (как обычно без учета движения ядер в магнитном поле). Приведены описание и оценка возможностей используемого метода вычислений.

В астрофизических исследованиях "белых карликов" большое внимание уделяется спектральным свойствам простейших атомных и молекулярных систем в сильных магнитных полях (более 10^9 Гс). Относительно невысокие температуры (5000–25000 K), характерные для таких звездных систем [1], делают возможным существование не только атомов, но и простейших молекул. В литературе представлено большое количество различных расчетов атома, иона и молекулы водорода [2–11] в сильных магнитных полях, в основе которых лежит, как правило, нерелятивистское рассмотрение таких систем. В то же время понятно, что если величина магнитного поля становится сравнимой со скоростью света, то более последовательным является релятивистское рассмотрение. В приведенном списке литературы с таких позиций проведены вычисления атома водорода [5].

В настоящей работе с единых вычислительных позиций с использованием эрмитова базиса *B*-сплайнов в эллиптической системе координат [12, 13] проведены расчеты волновых функций атома, молекулярного иона и молекулы водорода как в релятивистских, так и в нерелятивистском приближениях; получены коэффициенты продольного и поперечного сжатия для полной электронной плотности и отдельно для большой и малой релятивистских компонент, получены релятивистские поправки для одноэлектронных энергий с учетом различной ориентации полного одноэлектронного момента в магнитном поле.

ЭРМИТОВ БАЗИС *B*-СПЛАЙНОВ В МЕТОДЕ ХАРТРИ–ФОКА–ДИРАКА

В результате проведенных нами в [12, 13] исследований был разработан метод, позволяющий в приближении Хартри–Фока–Дирака (ХФД) получать двумерные волновые функции с учетом обменного взаимодействия. Этот метод, основанный на применении эрмитова базиса *B*-сплайнов (ЭБС), позволяет проводить вычисление волновых функций в полях аксиальной симметрии. В настоящей работе мы с единых вычислительных позиций рассмотрим энергетическую и пространственную структуру атома, молекулярного иона и молекулы водорода в сильном продольном магнитном поле.

Релятивистский гамильтониан для двухатомной молекулы в поле с векторным потенциалом **A** определяется как

$$H = \sum_j \left[c\alpha_j \left(\mathbf{p}_j - \frac{\mathbf{A}}{c} \right) + c^2 \beta_j - \frac{Z_1}{r_{1j}} - \frac{Z_2}{r_{2j}} \right] + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где α и β – обычные матрицы Дирака, Z_1 и Z_2 – заряды ядер, r_1 и r_2 – расстояние до ядер, c – скорость света.

Пусть $\mathbf{A} = [\mathbf{B} \times \mathbf{r}] = (-By, Bx, 0)$ – векторный потенциал магнитного поля, направленного вдоль оси z с амплитудой B. С учетом аксиальной симметрии двухатомной молекулы для описания четырехкомпонентной одноэлектронной функции Ф нами использована эллиптическая система координат (ρ, τ, φ):

$$\begin{aligned} \rho &= (r_1 + r_2)/D, \\ \tau &= (r_1 - r_2)/D, \end{aligned} \quad (2)$$

где D – межъядерное расстояние.

В приближении ХФД в эллиптической системе координат однодетерминантная волновая функ-

ция строится из одноэлектронных четырехкомпонентных волновых функций следующего вида

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_0(\rho, \tau)e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ \phi_1(\rho, \tau)e^{i(\mu+1/2)\varphi} \\ i\phi_2(\rho, \tau)e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ i\phi_3(\rho, \tau)e^{i(\mu+1/2)\varphi} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где μ – z-проекция полного одноэлектронного момента. После отделения угловой координаты φ уравнения ХФД для одноэлектронных функций могут быть записаны в виде

$$\begin{pmatrix} V(\rho, \tau) & \Pi + \frac{B}{c}G \\ -\Pi - \frac{B}{c}G, & 2c^2 + V(\rho, \tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где V – оператор потенциальной энергии, включающий в себя, в общем случае, кулоновский и обменный операторы межэлектронного взаимодействия; P – большая релятивистская компонента (ϕ_0, ϕ_1), а Q – малая (ϕ_2, ϕ_3); Π – матричный оператор

$$\Pi = \frac{c}{R(\rho^2 - \tau^2)} \begin{pmatrix} \Pi^z & \Pi^- \\ \Pi^+ & -\Pi^z \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь обозначено [14]:

$$R = D/2,$$

$$\Pi^z = \tau(\rho^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \rho} + \rho(1 - \tau^2)\frac{\partial}{\partial \tau},$$

$$\Pi^+ = W\left(\rho\frac{\partial}{\partial \rho} - \tau\frac{\partial}{\partial \tau}\right) - (\rho^2 - \tau^2)(\mu - 1/2)/W,$$

$$\Pi^- = W\left(\rho\frac{\partial}{\partial \rho} - \tau\frac{\partial}{\partial \tau}\right) + (\rho^2 - \tau^2)(\mu + 1/2)/W,$$

$$W = ((\rho^2 - 1)(1 - \tau^2))^{1/2}.$$

Можно показать, что матричный оператор G в (4), возникающий при "включении" магнитного поля имеет вид

$$G = \begin{pmatrix} 0 & R^2(\rho^2 - \tau^2)W \\ -R^2(\rho^2 - \tau^2)W, & 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Поведение большой компоненты одноэлектронной волновой функции в сильных магнитных полях хорошо изучено и представляет собой процесс монотонного (по интенсивности поля) пространственного сжатия электронной плотности (как поперечного – относительно направления магнитного поля, так и, в меньшей степени, продольного). В нашем исследовании появляется возможность включить в детальное рассмотрение и поведение малой компоненты. Из матричного уравнения (4) можно получить выражение для малой компоненты с точностью до членов $\sim 1/c^2$ (с учетом того, что в рассматриваемых полях $B/c \approx 1$)

$$Q = \frac{1}{c}\left(\Pi P + \frac{B}{c}GP\right), \quad (7)$$

т.е. малая компонента представляет собой линейную комбинацию функции, соответствующей малой компоненте в отсутствие поля (ΠP), и произведения большой компоненты на функциональную матрицу (GP). Такой состав малой компоненты позволяет предположить возможность немонотонного (по величине поля) поведения плотности малой компоненты за счет смешения разных по пространственным свойствам функций. Так, например, для свободного атома водорода в $1s_{1/2}$-состоянии большая компонента имеет s-, а малая – p-симметрию. Кроме того, результат смешивания определяется направлением поля, т.е. знаком B.

При модификации координат (ρ, τ) введением параметров "растяжения" в области фокусов (d_ρ и d_τ)

$$s(\rho) = \rho^2/[\rho - (1 - d_\rho)],$$
$$t(\tau) = \tau/[(1 + d_\tau)^2 - \tau^2] \quad (8)$$

мы получаем для одноэлектронной волновой функции с z-проекцией полного момента μ следующее выражение

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_0(s, t)e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ \phi_1(s, t)e^{i(\mu+1/2)\varphi} \\ \phi_2(s, t)e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ \phi_3(s, t)e^{i(\mu+1/2)\varphi} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Релятивистские компоненты ϕ_k ($k = 0, 1, 2, 3$) в представлении финитных функций имеют вид:

$$\phi_k(s, t) = [(\rho^2 - 1)(1 - \tau^2)]^{(\mu-1/2+\lambda)/2} \times$$
$$\times \sum_{i_s, i_t, h_s, h_t} C(i_s, i_t, h_s, h_t, k)F(i_s, i_t, h_s, h_t; s, t), \quad (10)$$

где ($i_s = 1, \ldots, N_s$, $i_t = 1, \ldots, N_t$) узловые индексы для (s, t), (h_s, h_t) – индексы эрмитовых компонент и $\lambda = (0, 1, 0, 1)$ для $k = (0, 1, 2, 3)$. В нашей работе двумерные финитные функции построены как произведения одномерных элементов из ЭБС $f(i, h; x)$

$$F(i_s, i_t, h_s, h_t; s, t) = f(i_s, h_s; s)f(i_t, h_t; t). \quad (11)$$

Аналитические свойства первых двух эрмитовых компонент B-сплайнов $f(i, h; x)$ следующие [12, 15]:

$$f(i, 0; x) = \begin{cases} 0, & |a| \geq 1, \\ (1-a)^2(1+2a), & a \geq 0, \\ (1+a)^2(1-2a), & a < 0, \end{cases}$$

$$f(i, 1; x) = \begin{cases} 0, & |a| \geq 1, \\ (1-a)^2 a, & a \geq 0, \\ (1+a)^2 a, & a < 0, \end{cases} \qquad (12)$$

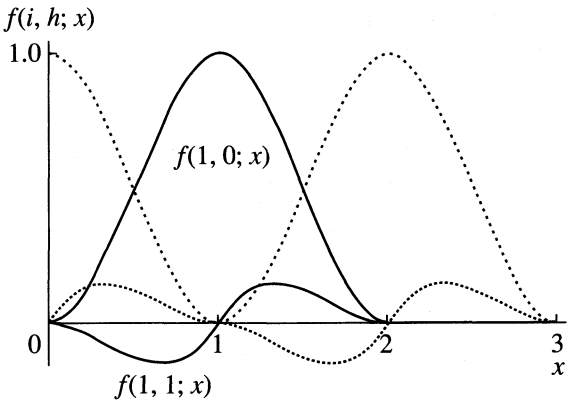
где $a = (x - id)/d$, d – расстояние между ближайшими узловыми точками. Внешний вид этих функций представлен на рисунке. Каждая финитная функция занимает пространство только между своей центральной узловой точкой (i_s, i_t) и ближайшими узлами $(i_s \pm 1, i_t \pm 1)$. Мы будем называть это пространство областью локализации финитной функции.

Пусть $\alpha = (i_s, i_t, h_s, h_t, k)$ – обобщенный индекс финитной функции (11), где $k = (0, 1, 2, 3)$ – индекс релятивистской компоненты. Если число узловых точек по каждой из переменных (s, t) составляет N_s и N_t соответственно, число эрмитовых компонент (по каждой переменной) равно двум, а число релятивистских компонент составляет четыре, то общее число базисных функций равно $(16N_sN_t)$. Так например, в наших расчетах атома водорода $N_s = 13$ и $N_t = 9$ число базисных функций на одну релятивистскую компоненту (эта величина приводится в таблицах для сравнения с нерелятивистскими расчетами) составляло $13 \times 9 \times 4 = 468$, а общее число базисных функций – 1872.

Матричные элементы $\langle\alpha|H|\alpha_1\rangle$ вычисляются численно в пересечениях областей локализации с использованием семиточечной квадратурной формулы в равномерной сетке с 24 точками интегрирования между любыми двумя узловыми точками по каждой переменной. Разложение (10) ведет к $(16N_sN_t) \times (16N_sN_t)$ симметричной обобщенной задаче на собственные функции и собственные значения для вектора C

$$(H_m + J - K)C = ESC, \qquad (13)$$

где H_m, J, K и S – одноэлектронный, кулоновский, обменный и перекрывания матричные операторы соответственно. Число $m = \mu - 1/2$ определяет свойства симметрии волновой функции Ф. Выбор двумерных финитных функций как произведение одномерных и вид одноэлектронных операторов (5), которые представляют собой сумму произведений функций и операторов с разделяющимися переменными, позволяет свести вычисление большинства одноэлектронных матричных элементов к одномерным интегралам.



Первые две компоненты из эрмитового набора B-сплайнов $f(i, h; x)$, центрированные на узле 1 ($i = 1$). Пунктирной линией обозначены сплайны на соседних узлах 0 и 2 ($f(0, 0; x)$; $f(0, 1; x)$, $f(2, 0; x)$ и $f(2, 1; x)$).

В случае двухэлектронных интегралов используются интерполяционные свойства ЭБС [13, 16]. Основная идея заключается в следующем. Пусть для некоторой функции $Z(x, y)$ имеет место следующее разложение по эрмитовому базису B-сплайнов:

$$Z(x, y) \approx \approx \sum_{i_x, i_y, h_x, h_y} C(i_x, i_y, h_x, h_y) f(i_x, h_x; x) f(i_y, h_y; y), \qquad (14)$$

тогда значения коэффициентов C определяются значением функции Z и ее производных в узлах (i_x, i_y)

$$C(i_x, i_y, h_x, h_y) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{h_x} \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^{h_y} Z(x, y)|_{i_x, i_y}. \qquad (15)$$

Напомним, что переменные $h_x = (0, 1)$ и $h_y = (0, 1)$ нумеруют эрмитовы компоненты базиса на одном узле. Рассмотрим для примера матричный элемент обменного оператора

$$K^{k,k1}_{\alpha,\alpha1} = \langle\alpha|\langle\phi_{k1}|g(s, t, s_1, t_1)|\alpha_1\rangle|\phi_k\rangle = = \langle\alpha|G_{\alpha1,k1}(s, t)|\phi_k\rangle, \qquad (16)$$

где $\alpha = (i_s, i_t, h_s, h_t, k)$ – обобщенный индекс финитной функции (11), функция $G_{\alpha1,k1}(s, t)$ является результатом численного интегрирования по относительно малой области, в которой финитная функция $F(\alpha_1; s, t)$ принимает значения, отличные от нуля. Более того, учитывая разложение (14) и выражение (15), нет необходимости проводить вычисления для всех точек интегрирования (s, t). Достаточно вычислить значения функции F и ее производных только в узловых точках (i_s, i_t). Таким образом, в процессе интегрирования вычисляется не сама функция $G_{\alpha1,k1}(s, t)$, а коэффициенты ее разложения по финитным функциям.

Таблица 1. Зависимость полной энергии (E_s), точности вычислений $|\Delta E_s|$, релятивистских поправок к энергии (R_c) от числа базисных функций на одну релятивистскую компоненту (N_b в наших вычислениях) и от числа узлов в сетке (N_p) в [17] для H_2^+

N_b	$-E_s$	$\lvert\Delta E_s\rvert$	$-R_c \times 10^{-6}$	N_p	$-E_s$	$\lvert\Delta E_s\rvert$	$-R_c \times 10^{-6}$
	Настоящая работа				[17]		
120	1.1027204866	7.9×10^{-5}	7.3689	121	1.10408781	1.3×10^{-3}	7.22
168	1.1026813906	4.0×10^{-5}	7.3667				
224	1.1026596742	1.8×10^{-5}	7.3667				
288	1.1026512414	9.6×10^{-6}	7.3666	256	1.102694840	5.3×10^{-5}	7.358
360	1.1026473438	5.7×10^{-6}	7.3666				
440	1.1026452809	3.7×10^{-6}	7.3666	441	1.1026462146	4.6×10^{-6}	7.3660
528	1.1026440929	2.5×10^{-6}	7.3665				
624	1.1026433680	1.8×10^{-6}	7.3665	676	1.10264199741	4.0×10^{-7}	7.36651
				961	1.102641606652	2.6×10^{-8}	7.366544
				2601	1.10264158113086	1.0×10^{-10}	7.36653872

Примечание. Значения приведены в а.е., межъядерное расстояние составляло 2.0 а.е.

Можно показать, что при соответствующем выборе нумерации двумерных финитных функций (11) матричное уравнение (13) имеет блочную структуру, подобную системе дифференциальных уравнений (4), т.е. допускает выражение вектора **C** в (10) для малой компоненты через большую подобно (7) и переход в пределе $c \longrightarrow \infty$ к нерелятивистской обобщенной матричной задаче. Этот метод построения нерелятивистского предела и был использован нами при решении конкретных задач.

В заключении этого раздела приведем табл. 1, в которой для H_2^+ показана зависимость результатов расчетов от количества базисных функций. Сравнение проводится с высокоточными расчетами [17], в которых использовались B-сплайны на базе слаболокализованных кусочно-гладких полиномов типа Лагранжа. Каждый такой полином занимает область в несколько узлов и большие размеры этой области значительно затрудняют вычисления двухэлектронных интегралов. Число базисных функций на одну релятивистскую компоненту в таких расчетах совпадает с числом узлов (N_p), на которых центрированы кусочно-гладкие базисные функции.

Сравнение с нашими результатами позволяет сделать вывод, что при умеренной длине базиса, позволяющей проводить полную диагонализацию матричной задачи (13) в разумные времена (отметим, что в [17] использован метод обратных итераций, позволяющий найти только одно собственное решение) точность наших расчетов E_s и особенно релятивистских поправок E_c не хуже чем в [17]. А с учетом того, что максимально локализованный эрмитов базис B-сплайнов позволяет еще и относительно быстро вычислять двухэлектронные интегралы, мы надеемся на широкое использование этого базиса для решения атомных и молекулярных задач. Возможность вычисления двухэлектронных интегралов использована нами при расчете молекулы водорода с параллельной и антипараллельной ориентациями спинов.

Пакет программ написан на алгоритмическом языке C++. Расчеты проводились на IBM PC P-II-233 в операционной системе OS/2 Warp.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения с имеющимися в литературе данными мы использовали параметр B/B_0, где $B_0 = 2.35 \times 10^9$ Гс (137 а.е.). Результаты для атома водорода представлены в табл. 2, где они сравниваются с детальными нерелятивистскими расчетами [11], сделанными на базисе B-сплайнов и с релятивистскими расчетами на конечном базисе из [5]. Для интенсивности поля (B/B_0 от 0 до 10) авторы [11] использовали сетку $35 \times 16 = 560$, что в 1.2 раза больше, чем для отдельной релятивистской компоненты в наших вычислениях (468). Несмотря на то, что точность вычисления энергии в наших расчетах меньше чем в [5], величины релятивистских поправок находятся в хорошем согласии. В табл. 2 показан эффект сжатия релятивистских волновых функций. Средний радиус в направлении поперек поля (x–y-направление) R_{xy} (т.е. средний радиус в цилиндрической системе координат) монотонно уменьшается как для полной электронной плотности, так и для малой компоненты ($k = 2, 3$ в (9)) с увеличением интенсивности поля. Однако для малой компоненты средний радиус

Таблица 2. Энергии (E_s) основного состояния атома водорода, релятивистские поправки (R_c), относительные поправки (R_c/E_{nrl}), величина сжатия (K) для среднего радиуса в i-м направлении для полной (R_i) плотности и для малой (Q_i) компоненты

B/B_0	$-E_s$	$R_c/E_{nrl} \times 10^{-6}$	$-R_c \times 10^{-6}$	$K(R_{xy})$	$K(Q_{xy})$	$K(R_z)$	$K(Q_z)$
0.0	0.5000066415	13.3	6.657	1.0 (1.1777)	1.0 (1.1781)	1.0 (0.9995)	1.0 (1.8101)
0.0	0.4999999843	nrl					
0.1	0.5475340019	10.82	5.928	0.9914	0.9484	0.9955	0.9987
0.1	0.5475280736	nrl					
0.1 [5]	0.5475324083429	10.8					
0.2	0.5903904145	9.222	5.445	0.9694	0.8985	0.9839	0.9958
0.2	0.5903849695	nrl					
0.2 [11]	0.5903815	nr					
–1.0[a]	–0.16878489816		40.112	0.7552	1.0057	0.8632	0.8856
1.0	0.8311793578	5.208	4.329	0.7552	0.6601	0.8632	0.9587
1.0	0.8311750285	nrl					
1.0 [11]	0.831169	nr					
1.0 [5]	0.831173226	5.21					
2.0	1.0222267871	4.031	4.121	0.6072	0.5336	0.7716	0.9114
2.0	1.0222226658	nrl					
2.0 [11]	1.022214	nr					
2.0 [5]	0.022218029	4.03					
3.0	1.1645485075	3.476	4.048	0.5222	0.4634	0.7150	0.8738
3.0	1.1645444592	nrl					
3.0 [11]	1.164533	nr					
3.0 [5]	1.164537038	3.48					
4.0	1.2808163924	3.117	3.992	0.4656	0.4166	0.6752	0.8440
4.0	1.2808124002	nrl					
4.0 [11]	1.280798	nr					
8.0	1.6194194786	2.289	3.707	0.3463	0.3167	0.5845	0.7680
8.0	1.6194157712	nrl					
8.0 [11]	1.619384	nr					
10.0	1.7478463122	2.015	3.523	0.3134	0.2886	0.5574	0.7437
10.0	1.7478427892	nrl					
10.0 [11]	1.7477965	nr					
20.0	2.2157351467	1.077	2.388	0.2278	0.2140	0.4798	0.6714
20.0	2.2157327590	nrl					
20.0 [5]	2.215400913	1.09					

Примечание. i – x-, y- или z-направление. Использовано (в наших расчетах) 468 базисных функций на одну релятивистскую компоненту. Все значения в а.е.; nr – нерелятивистские вычисления, nrl – нерелятивистский предел в наших расчетах.

убывает быстрее для значений B/B_0 от 0 до 20.0. Средняя длина в z-направлении R_z (среднее квадратичное отклонение z-проекции вектора, отсчитанного от ядра) для полной плотности уменьшается быстрее чем для малой компоненты.

В табл. 3 представлены наши результаты для H_2^+. Рассмотрено симметричное состояние $1(-1/2_g)^1$. Равновесное расстояние R_e определялось с помощью квадратичной аппроксимации зависимости полной энергии от межъядерного расстояния. В случае антипараллельной ориентации поля и z-проекции полного момента (положительные значения B/B_0) релятивистские поправки, поперечные размеры электронной плотности иона и размеры малой компоненты уменьшаются при увеличении интенсивности поля аналогично атому водорода.

Таблица 3. Полные энергии (E_t), равновесное межъядерное расстояние (R_e)

B/B_0	$-E_s$	$R_c \times 10^{-6}$	$-E_t$	R_e	$K(R_{xy})$	$K(Q_{xy})$
0.00 [6]		nr	0.60263462	1.99719		
0.00	1.10334036	nrl	0.60263788	1.997194	(0.957659)	
0.00	1.10334774	−7.3772	0.60264525	1.997194	1.0 (0.95764)	1.0 (1.08362)
0.02 [6]		nr	0.61257052	1.99699		
0.02	1.113327412	nrl	0.61257377	1.99697		
0.02	1.113334597	−7.1850	0.61258096	1.99697	0.99985	0.99449
0.10 [6]		nr	0.65103820	1.99221		
0.10	1.15299661	nrl	0.65104149	1.99221	0.99647	
0.10	1.15300313	−6.5229	0.65104801	1.99221	0.99646	0.97084
−0.10	1.05300513	−8.5243	0.55105001		0.99647	1.02410
0.20	1.20187690	−5.8942	0.69633157	1.97806	0.98651	0.93907
−0.20	1.00188103	−10.027	0.49633570		0.98652	1.04133
1.00 [7]		nr	0.97321	1.76		
1.00	1.54576549	nrl	0.97499184	1.752008	0.83666	
1.00	1.54576963	−4.1401	0.97499598	1.752008	0.83666	0.72811
−1.00	0.54576549	−38.663	−0.02500815		0.83666	0.99836
2.00	1.86877182	−3.6984	1.2129584	1.524824	0.69635	0.59015
−2.00	−0.13111124	−120.62	−0.7869246		0.69635	0.86803
3.00	2.12263028	−3.4913	1.3955526	1.375369	0.60793	0.51121
4.00	2.33530466	−3.3227	1.5472894	1.269011	0.54672	0.45855
−4.00	−1.66425498	−443.67	−2.4522702		0.54674	0.69928
8.00	2.97278069	−2.5994	1.9998079	1.027778	0.41299	0.34670
10.00	3.21982390	−2.1806	2.17498954	0.957089	0.37519	0.31551
−10.00	−6.77747928	−2698.9	−7.82231364		0.37522	0.48819

Примечание. Знак B/B_0 соответствует ориентации поля, в круглых скобках приведены значения R_{xy} и Q_{xy} для $B/B_0 = 0.0$. Использовано (в наших расчетах) 440 базисных функций на одну релятивистскую компоненту. Остальные обозначения см. табл. 2.

Иная картина наблюдается в случае параллельной ориентации (отрицательные B/B_0). Релятивистские поправки увеличиваются по закону, близкому к квадратичному с увеличением интенсивности поля. Похожее поведение можно наблюдать и для H в табл. 2 (отмечено [a]). Поперечные размеры R_{xy} малой компоненты увеличиваются при изменении B/B_0 от 0 до −0.2, восстанавливают свое прежнее значение при $B/B_0 \approx -1.0$ и уменьшаются далее для $B/B_0 < -1.0$.

В табл. 4 представлены результаты расчета методом Хартри–Фока–Дирака в варианте "неограниченный" (т.е. различные орбитали для различных z-проекций полного одноэлектронного момента) для синглетного состояния H_2 с релятивистской конфигурацией $1(1/2_g)^2$. Это состояние имеет локальный минимум полной энергии как функции межъядерного расстояния для всех рассмотренных величин поля. Продольные и поперечные размеры молекулы водорода уменьшаются под действием поля, так же как и в случае иона, но зависимость от поля малой компоненты различна для электронов с $\mu = -1/2$ и $+1/2$ (μ–z-проекция полного одноэлектронного момента). Средний радиус малой компоненты в x–y-направлении для электронов с $\mu = -1/2$ с увеличением интенсивности поля монотонно уменьшается, а для электронов с $\mu = +1/2$ – увеличивается, достигая максимальных значений при $B/B_0 = 0.4$ и остается больше начальных размеров (в отсутствие поля) вплоть до $B/B_0 = 1.0$. То же самое различие в поведении малой компоненты наблюдалось и для конфигураций $1(-1/2_g)$ и $1(+1/2_g)$ в случае H_2^+ ($\pm B/B_0$ в табл. 3). Релятивистские поправки квадратично увеличиваются с полем, так же как и для H_2^+ в случае параллельной ориентации. Таким образом, подтверждается эффект немонотонности и зависимости от ориентации поля в поведении ма-

Таблица 4. Полные энергии H_2 (E_t), одноэлектронные энергии (E_s), равновесное межъядерное расстояние (R_e) для $1(1/2_g)^2$ конфигурации H_2. Использовано 432 базисных функций на одну релятивистскую компоненту

Конфигурация	E_t	$R_c \times 10^{-6}$	R_e	Оболочка	E_s	$K(R_{xy})$	$K(Q_{xy})$
			$B/B_0 = 0.0$				
$1(1/2_g)^2$	−1.133682	−14.57	1.3866	$1(\pm 1/2_g)$	−0.596797	1.0 (1.0336)	1.0 (1.0906)
$1(-1/2_g)1(-1/2_u)$	−0.770784	−17.17		$1(-1/2_g)$	−0.912118	1.0 (0.9030)	1.0 (0.9969)
				$1(-1/2_u)$	−0.209154	1.0 (1.5096)	1.0 (1.3773)
			$B/B_0 = 0.1$				
$1(1/2_g)^2$	−1.129851	−14.89	1.3825	$1(-1/2_g)$	−0.644655	0.99461	0.96101
				$1(+1/2_g)$	−0.544658	0.99461	1.03376
			$B/B_0 = 0.2$				
$1(1/2_g)^2$	−1.118632	−15.82	1.3719	$1(-1/2_g)$	−0.688265	0.98020	0.92150
				$1(+1/2_g)$	−0.488271	0.98019	1.05855
			$B/B_0 = 0.35$				
$1(1/2_g)^2$	−1.089485	−18.35	1.3459	$1(-1/2_g)$	−0.747251	0.98020	0.94478
				$1(+1/2_g)$	−0.397262	0.98019	1.17371
$1(-1/2_g)1(-1/2_u)$	−1.049322	−13.89		$1(-1/2_g)$	−1.063811	0.96928	0.94771
				$1(-1/2_u)$	−0.335201	0.86675	0.78693
			$B/B_0 = 0.4$				
$1(1/2_g)^2$	−1.076896	−19.47	1.3373	$1(-1/2_g)$	−0.765152	0.93671	0.84965
				$1(+1/2_g)$	−0.365165	0.93670	1.07798
$1(-1/2_g)1(-1/2_u)$	−1.080677	−13.76		$1(-1/2_g)$	−1.082742	0.96148	0.88676
				$1(-1/2_u)$	−0.347619	0.84301	0.76626
			$B/B_0 = 0.8$				
$1(1/2_g)^2$	−0.937093	−33.45	1.2554	$1(-1/2_g)$	−0.890144	0.84388	0.74181
				$1(+1/2_g)$	−0.090174	0.84387	1.04590
			$B/B_0 = 1.0$				
$1(1/2_g)^2$	−0.847670	−43.69	1.2169	$1(-1/2_g)$	−0.943051	0.80358	0.70150
				$1(+1/2_g)$	0.056907	0.80357	1.01730
			$B/B_0 = 2.0$				
$1(1/2_g)^2$	−0.289418	−126.9	1.0676	$1(-1/2_g)$	−1.153913	0.66011	0.57082
				$1(+1/2_g)$	0.845959	0.66010	0.87837
			$B/B_0 = 4.0$				
$1(1/2_g)^2$	1.095431	−454.2	0.898	$1(-1/2_g)$	−1.446390	0.51404	0.44690
				$1(+1/2_g)$	2.553149	0.51404	0.70365
			$B/B_0 = 10.0$				
$1(1/2_g)^2$	5.949146	−2726.6	0.6868	$1(-1/2_g)$	−1.986936	0.35056	0.31030
				$1(+1/2_g)$	8.010314	0.35059	0.48887

Примечание. В нерелятивистском случае символы конфигурации $1(1/2_g)^2$ и $1(-1/2_g)1(-1/2_u)$ соответствуют $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_g 1\sigma_u$ молекулярной конфигурации R_e в отсутствие поля ср. [18]. Остальные обозначения см. табл. 2, 3.

лой компоненты при возрастании интенсивности магнитного поля.

В табл. 5 приведено сравнение относительного сокращения межъядерного расстояния в H_2^+ и H_2 с относительным сжатием в z- и x–y-направлениях для H. Показано, что коэффициент сжатия в z-направлении для H дает лучшее согласие с относительным сокращением межъядерного расстояния нежели коэффициент сжатия в x–y-направлении.

Таблица 5. Сравнение коэффициента сжатия атома водорода K для R_{xy} и R_z с относительным сокращением межъядерного расстояния D/D_0 под действием магнитного поля

B/B_0	$K(R_z)$ H	$K(R_{xy})$ H	D/D_0 H_2^+	D/D_0 H_2
0.00	1.0	1.0	1.0	1.0
0.10	0.9955	0.9914	0.9975	0.9970
0.20	0.9839	0.9694	0.9904	0.9894
1.00	0.8632	0.7552	0.8772	0.9137
2.00	0.7716	0.6070	0.7634	0.7699
3.00	0.7156	0.5222	0.6886	
4.00	0.6752	0.4656	0.6354	0.6476
8.00	0.5845	0.3463	0.5146	
10.00	0.5574	0.3134	0.4791	0.4953

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33041а). Автор благодарит И.В. Абаренкова и И.И. Тупицына за поддержку и плодотворное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garstang R.H.* // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 105.
2. *Shertzer J., Ram-Mohan L.R., Dossa D.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. № 8. P. 4777.
3. *Ivanov M.V.* // J. Phys. B. 1988. V. 21. P. 447.
4. *Chen Z., Goldman S.P.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 4459.
5. *Chen Z., Goldman S.P.* // Ibid. 1992. V. 45. P. 1722.
6. *Kravchenko Yu.P., Liberman M.A.* // Ibid. 1997. V. 55. № 4. P. 2701.
7. *Kappes U., Schmelcher P.* // Ibid. 1995. V. 51. № 6. P. 4542.
8. *Korolev A.V., Liberman M.A.* // Ibid. 1992. V. 45. № 3. P. 1762.
9. *Ortiz G., Jones M.D., Ceperley D.M.* // Ibid. 1995. V. 52. № 5. P. R3405.
10. *Lai D., Salpeter E.E.* // Ibid. 1996. V. 53. № 1. P. 152.
11. *Xi Jinhua, Wu Lijin, He Xinghong, Li Baiwen* // Ibid. 1992. V. 46. № 9. P. 5806.
12. *Дейнека Г.Б.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. № 2. С. 181.
13. *Дейнека Г.Б.* // Там же. 1998. Т. 84. № 2. С. 198.
14. *Muller B., Rafelski J., Greiner W.* // Phys. Lett. 1988. V. 47B. P. 447.
15. *Марчук Г.И., Агошков В.И.* Введение в проекционно-сеточные методы. М.: Наука, 1981.
16. *Atkinson K.E.* An Introduction to Numerical Analysis. N.Y.: Wiley, 1978.
17. *Yang L., Heinemann D., Colb D.* // Chem. Phys. Letters. 1991. V. 178. P. 213.
18. *Kolos W., Roothaan C.C.* // J. Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 219.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1033–1038

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α-ХИМОТРИПСИНА С 18-КРАУН-6-ЭФИРОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2001 г. Н. Н. Брандт*, И. К. Сакодынская**, А. Ю. Чикишев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
** Физический факультет и международный лазерный центр*
*** Химический факультет*

Поступила в редакцию 19.07.2000 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы конформационные изменения α-химотрипсина при взаимодействии с органическими растворителями и эфиром 18-краун-6. Измерены КР-спектры α-химотрипсина, лиофилизованного в присутствии и в отсутствие 18-краун-6, в твердом состоянии, в ацетонитриле и циклогексане, при различных относительных молярных концентрациях фермента и краун-эфира. В качестве химических моделей для изучения взаимодействия аминогрупп белка с краун-эфиром использованы *трис*-(гидроксиметил)аминометан и его комплексы с 18-краун-6. Показано, что конформация молекул фермента в водном растворе резко отличается от таковой в "сухом" образце и в органических растворителях. Обсуждено влияние краун-эфира и растворителей на конформационно-чувствительные полосы фермента.

Известно, что биологические молекулы могут функционировать не только в своей нативной, водной среде, но и в органических растворителях, причем использование органических сред принципиально расширяет возможности применения ферментов [1, 2]. Известно, что в водной среде сериновые протеазы гидролизуют пептидные и сложноэфирные субстраты. В отсутствие воды (например, в органических растворителях) этот класс белков осуществляет пептидный синтез или переэтерификацию [1–3]. Использование ферментов в органических растворителях имеет ряд преимуществ. Среди них можно выделить: 1) улучшение растворимости гидрофобных субстратов и эффекторов; 2) сдвиг термодинамического равновесия многих практически важных реакций образования амидной или сложноэфирной связи в сторону требуемых продуктов; 3) подавление побочных реакций, протекающих под действием воды; 4) повышение термостабильности фермента по сравнению с водными растворами; 5) иная субстратная специфичность и энантиоселективность фермента, что открывает новые возможности синтеза сложных биомолекул и их модификации при крайне высокой энантиоселективности [1–4].

Существенный недостаток функционирования ферментов в органических средах – снижение их ферментативной активности по сравнению с водными растворами. В связи с этим огромный интерес представляет поиск путей регуляции активности ферментов в органических растворителях. Добавление сахаров, аминокислот, полиэтиленгликолей и солей полиэлектролитов в ряде случаев позволяет повысить ферментативную активность в органических средах [5–8]. Известно, что краун-эфиры повышают активность суспензий сериновых протеаз, тирозиназ [8–12] и липаз [13, 14] в органических растворителях. Было показано, что в результате взаимодействия с краун-эфирами ферментативная активность α-химотрипсина в органических растворителях (ацетонитриле, циклогексане и т.д.) возрастает на несколько порядков [9, 10, 12]. Механизмы активации остаются пока невыясненными, хотя, по-видимому, это явление связано с образованием комплексов поверхностных аминогрупп с краун-эфирами [9, 10].

На сегодняшний день α-химотрипсин – один из самых хорошо изученных представителей сериновых протеаз. Для него известны данные рентгеноструктурного анализа [15, 16], спектры кругового дихроизма (КД) [17, 18], ИК-поглощения [19], комбинационного рассеяния (КР) [20], поляризационно-чувствительного когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [21, 22] и другие.

Функциональная активность белков непосредственно связана с их конформационной динамикой. Интересной задачей представляется исследование связи конформационных изменений α-химотрипсина с изменением его каталитической активности (связь структура–функция). Информация об изменении структуры белка в различных органических растворителях, а также при его взаимодействии с краун-эфирами может быть ре-

шающей для выяснения физической природы активации α-химотрипсина в этих условиях.

В настоящее время огромное количество экспериментальных физических методов позволяет получать информацию о структуре биологических молекул. Однако только немногие из них могут быть применены к исследованию ферментов в органических средах, что связано с нерастворимостью белков в большинстве органических растворителей. К таким методам, в первую очередь, следует отнести методы ИК- и КР-спектроскопии. Спектроскопия КР позволяет проводить достаточно быстрое комплексное изучение конформации биомолекул в растворах, суспензиях и твердом состоянии. Спектры КР белков содержат несколько спектральных линий, чувствительных к их конформации [23]. Полосы амид I (1640–1660 $см^{-1}$) и амид III (1200–1240 $см^{-1}$) определяются вторичной структурой белка. Тирозиновый дублет (830 и 850 $см^{-1}$) и полоса триптофана (1361 $см^{-1}$) чувствительны к окружению (например, полярности и образованию водородных связей) этих аминокислотных остатков. Относительные интенсивности полос при 510, 525 и 540 $см^{-1}$ отражают структуру дисульфидных мостиков.

В настоящей работе для изучения конформационных изменений α-химотрипсина, вызванных его взаимодействием с краун-эфиром в твердом состоянии и органических растворителях, был использован метод спектроскопии КР. Влияние 18-краун-6 на активность α-химотрипсина в ацетонитриле и циклогексане различно: максимальная активация достигается при 50 и 250 эквивалентах краун-эфира по отношению к белку соответственно. При этом скорость реакции возрастала в ~600 раз в обоих растворителях [9–11]. Следовательно, для выяснения природы активации могут быть информативны концентрационные зависимости структурных изменений белка.

Как было отмечено выше, влияние краун-эфира на активность α-химотрипсина предположительно связано с образованием комплекса с поверхностными аминогруппами белка [24]. Однако методы ИК- и КР-спектроскопии не дают возможности прямого исследования аминогрупп белка из-за интенсивной полосы амид I, перекрывающейся с полосами аминогрупп. В связи с этим в настоящей работе взаимодействие аминогрупп белка с 18-краун-6 исследовалось на примере химической модели – *трис*-(гидроксиметил)аминометана(триса) $(HOCH_2)_3C–NH_2$ [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возбуждение КР-спектров осуществлялось с помощью Ar^+-лазера Spectra-Physics 170, генерирующего излучение с длиной волны 488 нм. Мощность излучения на образце составляла ~100 мВт. Слабое паразитное излучение лазерной плазмы отрезалось с помощью дифракционной решетки. Для подавления линии релеевского рассеяния в канале регистрации использовался голографический фильтр (Kaiser Optical Systems SuperNotch filter). Сигнал КР регистрировался с помощью полихроматора solar и многоканального детектора Princeton Instruments LN/CCD-512TK/S. Спектральное разрешение системы составляло ~2 $см^{-1}$. Спектры КР измерялись в двух спектральных диапазонах: 450–1400 и 800–1750 $см^{-1}$. После вычитания фона все спектры сглаживались по пяти точкам с помощью алгоритма Савицкого–Голея (см., например, [26]). Каждый спектр усреднялся по 3–4 реализациям. В результате после обработки спектров положения полос определялись с точностью 3 $см^{-1}$.

В работе использовались α-химотрипсин фирм Sigma и Boehringer, 18-краун-6 фирмы Fluka, *трис*-(гидроксиметил)аминометан, ацетонитрил и циклогексан (марки "х.ч.") производства Реахим. Растворители перед использованием перегонялись.

α-Химотрипсин и 18-краун-6 растворялись в 0.02 М натриевом фосфатном буфере (pH 7.8) в относительных молярных соотношениях 1 : 0 (свободный фермент), 1 : 10, 1 : 50 и 1 : 100 и лиофильно высушивались. Время лиофилизации составляло 20 ч. Здесь и далее мы будем называть приготовленные таким образом образцы "комплексами" 1 : 10, 1 : 50 и 1 : 100. После лиофилизации образцы уравновешивались над насыщенным раствором LiCl ("активность" воды $a_w = 0.113$), что позволяло поддерживать гидратацию фермента постоянной с целью обеспечения воспроизводимости ферментативной активности в органических растворителях [2, 9, 10]. Затем образцы спрессовывались в таблетки массой 7.7 мг. Для проведения измерений в органических растворителях таблетка помещалась в кювету и заливалась растворителем так, что образец был полностью погружен в жидкость (0.1 мл). Отметим, что ни трис, ни α-химотрипсин не растворяются в органических растворителях. Для "комплекса" α-химотрипсина с краун-эфиром в относительной молярной концентрации 1 : 50 было проведено сравнение спектров, полученных для залитой растворителем таблетки и суспензии того же образца в этом же растворителе. Полученные таким образом спектры оказались идентичными. Однако отношения сигнал/фон и сигнал/шум для залитой таблетки были гораздо бóльшими из-за разных условий рассеяния. Во всех последующих экспериментах использовались таблетки, залитые растворителем.

Протонирование аминогруппы определяется значением pH раствора. Величина pH раствора триса в воде доводилась до необходимого значения добавлением соляной кислоты. Далее для со-

блюдения эквивалентных условий образцы приготавливались так же, как и в случае белка. Трис и его «комплексы» с краун-эфиром лиофилизовывались из водных растворов при различных значениях pH. Здесь и далее мы будем называть образцы, лиофилизованные из раствора при определенном значении pH просто образцами при данном pH. "Комплексы" триса с 18-краун-6 в эквимолярных концентрациях исследовались при pH 10, 7.8 и 3. Первое и последнее значения pH соответствуют депротонированной и протонированной формам триса; промежуточное значение pH 7.8 отвечает значению pH оптимума фермента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были измерены спектры КР 18-краун-6, триса, α-химотрипсина и их "комплексов" с 18-краун-6 в ацетонитриле и циклогексане. Спектры сухих таблеток этих образцов и водного раствора α-химотрипсина были получены ранее (см., например, [27]). На рис. 1 показана полоса амид I "сухого" α-химотрипсина, раствора фермента в тяжелой воде и комплекса белка с краун-эфиром в ацетонитриле (1 : 100). Спектры "комплексов" при различных концентрациях краун-эфира в обоих растворителях и в сухой таблетке практически совпадают со спектром сухого химотрипсина. Видно, что спектр раствора фермента в тяжелой воде сильно отличается от всех остальных спектров в основном на крыльях полосы амид I. В отличие от спектра раствора белка все остальные спектры содержат гораздо более интенсивную высокочастотную составляющую полосы амид I. Спектры свободного α-химотрипсина в ацетонитриле и в циклогексане совпадают со спектром сухого образца в этом диапазоне.

На рис. 2 представлены спектры "сухого" α-химотрипсина и его "комплекса" с 18-краун-6 при относительной молярной концентрации 1 : 100, нормированные на амплитуду полосы фенилаланина на частоте 1006 $см^{-1}$ [28]. Спектр свободного фермента в этом диапазоне был аппроксимирован тремя составляющими на частотах 832, 858 и 880 $см^{-1}$. При аппроксимации спектров "комплексов" был использован тот же набор частот и добавлены две дополнительные полосы, соответствующие колебаниям краун-эфира на частотах 811 и 870 $см^{-1}$. Отношение интенсивностей $R_{Туг} = I_{858}/I_{832}$ для свободного белка и комплекса 1 : 100 оказалось равным 1.6 ± 0.2 и 0.4 ± 0.2 соответственно. Значение $R_{Туг}$ для комплексов в относительных молярных концентрациях 1 : 10 и 1 : 50 такое же, как для свободного фермента и комплекса 1 : 100 соответственно. Численно оценить значение $R_{Туг}$ для образцов в ацетонитриле и циклогексане не удалось из-за перекрывания тирозинового дублета с интенсивными полосами растворителей. Однако наблюдается тенденция к уменьшению $R_{Туг}$ при связывании с краун-эфиром.

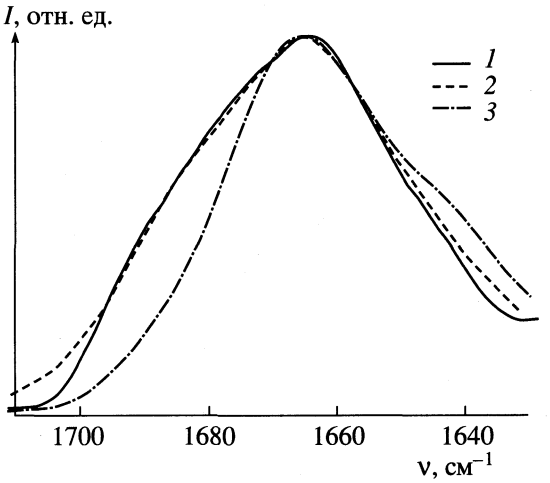


Рис. 1. Полоса амид I свободного "сухого" α-химотрипсина (*1*), раствора белка в тяжелой воде (*2*) и его "комплекса" с 18-краун-6 (1 : 100) в ацетонитриле (*3*).

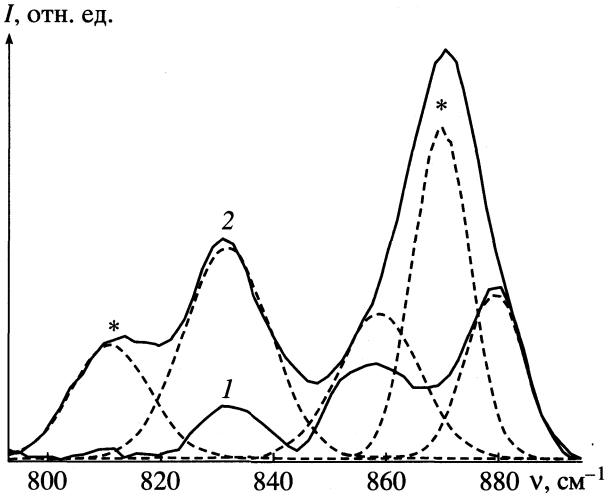


Рис. 2. Спектры КР α-химотрипсина (*1*) и его "комплекса" (*2*) с 18-краун-6 (1 : 100). Пунктиром показано разложение спектра "комплекса" на гауссовы составляющие. Звездочками отмечены линии, соответствующие колебаниям 18-краун-6.

В диапазоне 1300–1370 $см^{-1}$ спектры "сухого" α-химотрипсина и его "комплексов" с краун-эфиром были аппроксимированы двумя линиями на частотах 1341 и 1361 $см^{-1}$. Несмотря на стандартизованную процедуру приготовления образцов, отношение интенсивностей полосы триптофана и маркера фенилаланина $R_{Трп} = I_{1361}/I_{1006}$ для свободного фермента составляло 0.8 ± 0.2. Однако во всех случаях присутствие краун-эфира в образце приводит к уменьшению этого отношения (на 20 ± 5% в случае комплекса 1 : 100). Отметим, что

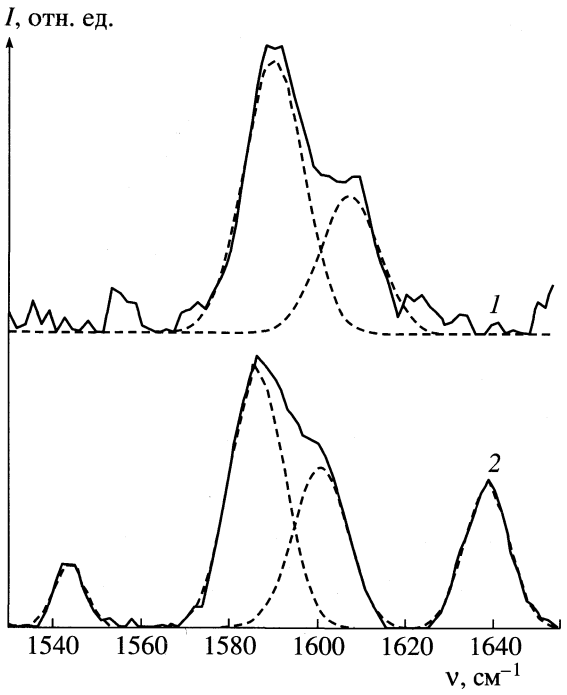


Рис. 3. Спектры КР "комплекса" триса с 18-краун-6 в циклогексане при pH 3 (*1*) и ацетонитриле при pH 7.8 (*2*). Пунктиром показано разложение спектров на гауссовы составляющие.

отношение интенсивности маркера фенилаланина к интенсивности другой полосы триптофана на частоте 1014 см$^{-1}$ составляет 1.2 ± 0.1. Для водного раствора свободного фермента R_{Trp} = 0.7 ± 0.1. Численную оценку R_{Trp} для образцов в ацетонитриле и циклогексане получить не удалось из-за перекрывания интересующего диапазона с интенсивными полосами растворителей.

Ранее было показано, что спектры "сухого" α-химотрипсина сильно отличаются от спектров в водном растворе [27] в диапазоне дисульфидных мостиков (500–550 см$^{-1}$). Спектры образцов в ацетонитриле и циклогексане практически совпадают со спектрами сухого фермента в этом диапазоне; краун-эфир не оказывает существенного влияния на спектр белка.

Как уже упоминалось выше, аминогруппы белка могут быть исследованы только в модельной системе (трис). Деформационные колебания N–H аминогрупп проявляются в КР-спектрах в диапазоне 1500–1700 см$^{-1}$. Этот диапазон не содержит полос ацетонитрила и циклогексана, что упрощает анализ спектров. Полоса при ~1591 см$^{-1}$ и две линии при ~1548 и ~1646 см$^{-1}$ отвечают колебаниям депротонированной и протонированной аминогрупп соответственно (см., например, [29]). В обоих органических растворителях положения этих линий оказались следующими: 1585 ± ± 3 см$^{-1}$ для депротонированной формы, 1544 ± 3 и 1639 ± 3 см$^{-1}$ – для протонированной.

Спектр комплекса депротонированного триса с 18-краун-6 в "сухой" таблетке содержит сложную полосу, представимую в виде суммы двух составляющих на частотах 1591 и 1606 см$^{-1}$. Для образцов в ацетонитриле и циклогексане в спектрах "комплексов" депротонированной формы в диапазоне 1500–1700 см$^{-1}$ присутствует единственная полоса при 1584 ± 3 см$^{-1}$. В спектре "комплекса" протонированного триса в циклогексане полосы на частотах 1544 и 1639 см$^{-1}$ не видны (рис. 3, кривая *1*). Сложная полоса, присутствующая в этом спектре, может быть аппроксимирована суммой двух спектральных компонент на частотах 1590 ± 3 и 1607 ± 3 см$^{-1}$, так же как и в случае "сухого" комплекса. То же имеет место для промежуточных значений pH, когда в спектр дают вклад линии и протонированной, и депротонированной форм. Линии на частотах 1544 и 1639 см$^{-1}$ в этих случаях также отсутствуют. Спектр комплекса триса с краун-эфиром в ацетонитриле при pH 3 и 7.8 также имеет сложную полосу с компонентами при 1587 ± 3 и 1602 ± 3 см$^{-1}$, однако, полосы при 1544 и 1639 см$^{-1}$ по-прежнему присутствуют в спектрах (рис. 3, кривая *2*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение полос амид I показывает, что вторичная структура α-химотрипсина в растворе в тяжелой воде отлична от таковой в таблетке (как сухой, так и залитой органическими растворителями). Для водного раствора фермента характерно меньшее содержание β-структуры и немного большее содержание α-спирали [21, 30, 31]. Содержание β-структуры в сухом α-химотрипсине практически такое же, как в ферменте, погруженном в органические растворители. Сравнение всех спектров позволяет заключить, что взаимодействие с краун-эфиром не приводит к существенным изменениям вторичной структуры белка. Известно, что к кажущемуся возрастанию содержания β-структуры может приводить агрегация белка [32]. Однако следовало бы ожидать, что присутствие краун-эфира препятствует процессу агрегации. В этом случае должно появляться различие в полосе амид I свободного фермента и его "комплексов" с краун-эфиром, чего не происходит, судя по полученным экспериментальным данным. Таким образом, скорее всего, наблюдаемое возрастание содержания β-структуры не вызвано агрегацией.

Перейдем к рассмотрению изменений тирозинового дублета, вызванных присутствием краун-эфира. Известно, что отношение интенсивностей полос на частотах ~855 и 830 см$^{-1}$ зависит от типа водородной связи, образованной фенольной группой аминокислотных остатков тирозина с окружа-

ющими ее молекулами и группами [33]. Для водного раствора α-химотрипсина $R_{Туг} = 1.3 \pm 0.1$. Это означает, что ОН-группа образует слабую водородную связь с молекулами воды. Большее значение $R_{Туг}$ для "сухого" образца по сравнению с водным раствором означает небольшое усиление акцепторных свойств ОН-группы по отношению к окружающим атомам. Уменьшение величины $R_{Туг}$ при повышении относительной концентрации краун-эфира свидетельствует о наличии сильной водородной связи с внешним акцептором, в качестве которого, видимо, выступает 18-краун-6.

Для "спрятанных" аминокислотных остатков триптофана характерно наличие интенсивной полосы при 1361 $см^{-1}$ [34]. Небольшое увеличение разброса интенсивностей этой полосы для α-химотрипсина в таблетках по сравнению с разбросом интенсивностей других полос и этой же полосы в растворе белка может быть связано с повышенной подвижностью аминокислотных остатков триптофана в соответствующих образцах. Для водного раствора α-химотрипсина величина $R_{Трр}$ имеет такое же (в пределах ошибки) значение, как и для сухого образца. Это свидетельствует об отсутствии существенных изменений состояния аминокислотных остатков триптофана при лиофилизации фермента и его взаимодействии с органическими растворителями.

Присутствие 18-краун-6 приводит к уменьшению интенсивности линии триптофана на частоте 1361 $см^{-1}$ для сухого образца и белка в органических растворителях. Однако едва ли можно трактовать данные спектральные изменений как появление большего числа "открытых" аминокислотных остатков триптофана, поскольку такая интерпретация применяется для водных растворов. Основные изменения конформации дисульфидных мостиков связаны с переходом от сухого образца к его водному раствору. Взаимодействие с краун-эфиром и органическими растворителями практически не изменяет линий при ~510, 525 и 540 $см^{-1}$, что указывает на неизменность пространственной структуры дисульфидных мостиков.

Результаты экспериментов с трисом показывают, что и ацетонитрил, и циклогексан разрушают комплекс депротонированной аминогруппы с 18-краун-6. Однако циклогексан не влияет на комплекс протонированной аминогруппы с 18-краун-6, в то время как взаимодействие с ацетонитрилом приводит к частичному разрушению комплексов протонированных аминогрупп. Следовательно, наблюдается существенное различие в состоянии аминогрупп в этих растворителях: меняется концентрационное соотношение протонированная аминогруппа–депротонированная аминогруппа – "комплекс" аминогруппы с краун-эфиром. Эти изменения соответствуют изменению относительного заряда поверхности белка, которое в водных средах контролируется значением pH среды. В органической среде происходит сдвиг pK_a групп белка по сравнению с водой [35]. Контроль pH в этом случае достигается, как правило, либо за счет pH исходного водного раствора (pH-"память" белка [36]), либо за счет использования специальных буферов, растворимых в органических средах [37] или твердых буферных солей, что позволяет стирать pH-"память" [38]. Различие констант связывания протонированной и депротонированной аминогрупп α-химотрипсина с 18-краун-6, возможно, определяет наличие максимума зависимости активности фермента от концентрации краун-эфира в органических растворителях. Различие констант связывания в ацетонитриле и циклогексане может быть причиной различного положения максимумов концентрационных зависимостей активности фермента в этих растворителях.

Таким образом, конформация молекул фермента в водном растворе резко отличается от таковой в "сухом" образце и в органических растворителях. Лиофилизация фермента значительно изменяет конформацию белка, в то время как взаимодействие с краун-эфиром и органическими растворителями не меняет ни вторичной структуры α-химотрипсина, ни конформации дисульфидных мостиков. С другой стороны, краун-эфир предположительно связывается с ОН-группами аминокислотных остатков тирозина и аминогруппами α-химотрипсина. Изменения состояния аминогрупп различны для образцов в ацетонитриле и в циклогексане. Этот факт согласуется с различной ферментативной активностью α-химотрипсина в указанных растворителях и свидетельствует о важной роли состояния поверхностных аминогрупп в процессе функционирования фермента в органических средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahern T.J, Klibanov A.M.* // Sci. 1985. V. 228. P. 1280.
2. *Klibanov A.M.* // Trends Biochem. Sci. 1989. V. 14. P. 141.
3. *Dabulus K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1993. V. 41. P. 566.
4. *Dordick J.S.* // Biotechnol. Progr. 1992. V. 8. P. 259.
5. *Triantafyllou A.O., Wehtje E., Aldercreutz P., Mattiasson B.* // Biotechnol. Bioeng. 1995. V. 45. P. 406.
6. *Volkin D.B., Staubli A., Langer R., Klibanov A.M.* // Ibid. 1991. V. 37. P. 843.
7. *Khmelnitsky Y.L., Welch S.H., Clark D.S., Dordick J.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2647.
8. *Reinhoudt D.N., Eendebak A.M., Nijenhuis W.F. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 399.
9. *Broos J., Sakodinskaya I.K., Engbersen J.F.J. et al.* // Ibid. 1995. P. 255.
10. *Broos J., Engbersen J.F.J., Sakodinskaya I.K. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1995. P. 2899.

11. *Van Unen D-J., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N.* // Biotechnol. Bioeng. 1998. V. 59. P. 553.
12. *Van Unen D.J., Engbersen J.F.J., Sakodinskaya I.K., Reinhoudt D.N.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1998. P. 3341.
13. *Itoh T., Mitsukura K., Kanphai W. et al.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 9165.
14. *Itoh T., Mitsukura K., Kaihatsu K. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1997. P. 2275.
15. *Tsukada H., Blow D.M.* // J. Mol. Biol. 1985. V. 184. P. 703.
16. *Blevins R.A., Tulinsky A.* // J. Biol. Chem. 1985. V. 260. P. 4264.
17. *Gorbunoff M.J.* // Biochemistry. 1971. V. 10. P. 250.
18. *Kudryashova E.V., Gladilin A.K., Vakurov A.V. et al.* // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 55. № 2. P. 267.
19. *Byler D.M., Susi H.* // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 469.
20. *Lord R.C., Yu N.T.* // J. Mol. Biol. 1970. V. 51. P. 203.
21. *Chikishev A.Yu., Lucassen G.W., Koroteev N.I. et al.* // Biophys. J. 1992. V. 63. P. 976.
22. *Chikishev A.Yu., Koroteev N.I., Otto C., Greve J.* // J. Raman Spectr. 1996. V. 27. P. 893.
23. *Carey P.R.* Biochemical applications of Raman and resonance Raman spectroscopies. N.Y.: Acad. Press, 1982.
24. *Izatt R.M., Izatt N.E., Rossieter B.E. et al.* // Sci. 1978. V. 199. P. 994.
25. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53.P. 340.
26. *Press W.H., Teukolsky S.A.* // Computers in Physics. 1990. V. 4. № 6. C. 669.
27. *Brandt N.N., Chikishev A.Yu., Greve J. et al.* // J. Raman Spectr. 2000. V. 31. P. 731.
28. Laser Scattering Spectroscopy of Biological Objects / Ed by J. Stepanek, P. Anzenbacher, B. Sediacek. N.Y.: Elsevier, 1987.
29. *Брандт Н.Н., Молодоженя В.В., Сакодынская И.К., Чикишев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2051.
30. *Lippert J.L., Tyminski D., Desmeules P.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7075.
31. *Williams R.W.* // J. Mol. Biol. 1983. V. 166. P. 581.
32. *Shibata A., Yamamoto M., Yamashita T. et al.* // Biochemistry. 1992. V. 31. P. 5278.
33. *Siamwiza M.N., Lord R.C., Chen M.C. et al.* // Ibid. 1975. V. 14. P. 4870.
34. *Yu N.-T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4664.
35. *Березин И.В., Мартинек К.* Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1977. С. 68.
36. *Zaks A., Klibanov A.M.* // Proc.Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 3192.
37. *Dolman M., Halling P.J., Moore B.D.* // Bitechnol. Bioeng. 1997. V. 55. P. 279.
38. *Zacharis E., Moore B.D., Halling P.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12396.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1039–1044

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.54:541.183

ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА, ВОДЫ И АЦЕТОНИТРИЛА НА СИЛИКАЛИТЕ ПРИ 291–333 K

© 2001 г. Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова

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

Поступила в редакцию 17.12.99 г.

На высококремнеземном цеолите – силикалите измерены изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции бензола при 291, 303, 315 и 333 K, воды при 291 и 303 K и ацетонитрила при 303 K. В начале заполнения пор наблюдаются высокие дифференциальные теплоты адсорбции воды, бензола и ацетонитрила, а также выпуклая к оси давлений форма изотерм, что характерно для цеолитов и свидетельствует о существовании на силикалите гидрофильных центров. Этими центрами являются остаточные катионы Na и OH-группы дефектов структуры, проявляющиеся при заполнении пор, но отсутствующие на внешней поверхности. На гидрофильные свойства влияет также и ситовое действие микропор – емкость силикалита по воде заметно увеличивается по мере увеличения времени и температуры предварительной подготовки образца, а адсорбционный объем при заполнении основных пор водой, бензолом или ацетонитрилом относится как 1 : 3 : 4.5. Обнаружена бипористая структура поверхности, в соответствии с которой при разных температурах наблюдаются ступенчатые изотермы адсорбции бензола, а на кривой зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения при 303 K отмечаются два пика.

С тех пор, как Фланиген с соавторами впервые описали [1] силикалит – цеолит пентасилового ряда, проявляющий гидрофобные свойства, появилась группа экспериментальных работ, относящихся к изучению адсорбции на силикалите [2, 3] и других высококремнеземных цеолитах: ZSM-5 [4], ZSM-11 [5], US-Ex [6], фожасиле [7] и т.п. Однако получить поистине гидрофобный цеолит оказалось делом не простым. Из-за дефектных включений щелочных катионов и силанольных групп [8] появляется значительная гидрофильность цеолита, что препятствует его технологическому использованию и ставит задачу улучшения способов синтеза и исследования адсорбционных свойств.

Известно, что по мере увеличения температуры адсорбции водородная связь адсорбированного вещества с силанольными группами поверхности кремнезема ослабевает и степень взаимодействия адсорбата с поверхностью снижается [9]. Особенно сильно это снижение происходит, когда температура адсорбции близка к нормальной температуре кипения (НТК) адсорбата. Поэтому естественно предположить, что гидрофильные (или гидрофобные) свойства силикалита, как и в случае с кремнеземом, с увеличением температуры будут меняться. С другой стороны, в зависимости от способов получения и методов подготовки образца (длительность и скорость прогрева, нагревание в вакууме или кислороде) степень образования дефектных включений при удалении остатков темплата – молекул органических веществ, в присутствии которых ведется синтез, будет различна. Вместе с тем различия будут и в образующейся системе пор: в одних случаях сохраняются тонкие поры, в других они частично разрушаются и образуется вторичная пористость. Наложение этих двух эффектов весьма затрудняет интерпретацию результатов, полученных при исследовании адсорбции, поэтому метод адсорбционной калориметрии при разных температурах адсорбции будет, как нам представляется, очень хорошим дополнением при изучении адсорбции молекулярных щупов: бензола, воды и ацетонитрила на силикалите при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали силикалит-1 – полупромышленный продукт (п/о VIRUP, г. Братислава) с модулем Si/Al, равным 600, полученный гидротермальным синтезом в присутствии тетрапропиламмонийной гидроокиси (ТПАГ). Отношение Si/Na предположительно составляет 50–100. Предварительная подготовка образца предусматривала сохранение системы тонких пор и состояла в длительном (15–30 ч вакуумировании при 673 K до давлений ~10^{-4} мм рт. ст. Регенерацию образцов после адсорбции проводили либо при этих же условиях, либо при температуре 423–473 K. В некоторых случаях образец дополнительно выдерживали в атмосфере кислорода при 673 K (p = 110 мм рт. ст.) с последующим вакуумированием при этой же температуре.

Бензол и ацетонитрил со степенью частоты "для хроматографии", а также дважды дистилли-

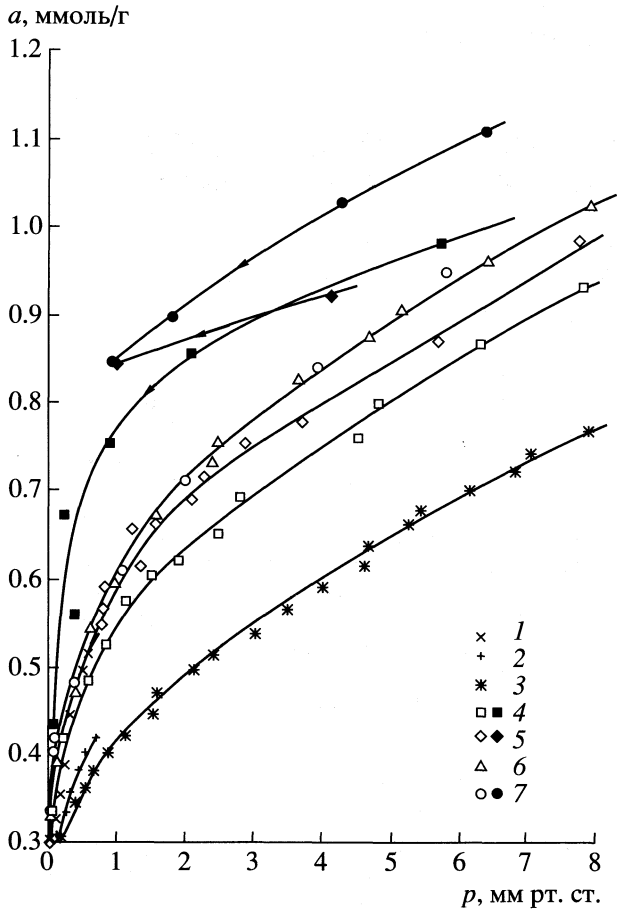


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды на силикалите при 303 K. Условия предварительной обработки (регенерации) и нумерацию кривых см. в табл. 1. Здесь и далее черные точки – десорбция.

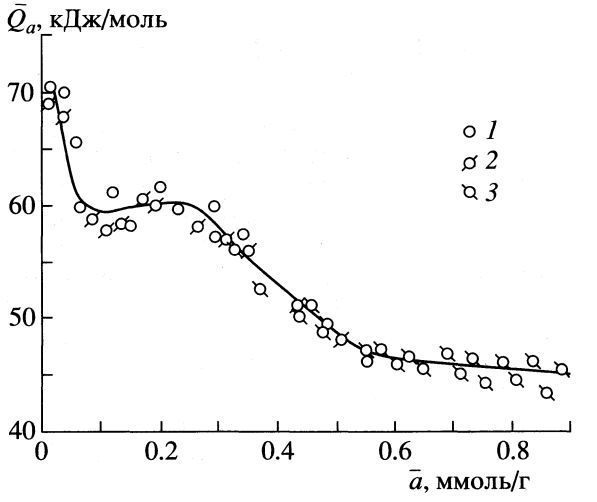


Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в зависимости от количества, адсорбированного при 303 K на силикалите. Условия предварительной обработки и регенерации: 673 (*1*), 453 (*2*), 303 K (*3*).

рованную воду обезгаживали вакуумированием при 77 K.

Измерения адсорбции проводили на вакуумных электромагнитных весах при 291, 303, 315 и 333 K или на объемной установке, сочлененной с микрокалориметром ДАК-1-1 Черноголовского завода экспериментального приборостроения, при 303 и 333 K. Подробности об аппаратуре см. в [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция воды. На рис. 1 представлен ряд изотерм адсорбции на силикалите при 303 K. Все изотермы имеют начальный выпуклый к оси давлений участок, сходный с адсорбцией воды на фожасиле-1 [7]. Это свидетельствует о сохранении некоторой доли гидрофильных адсорбционных центров в виде остатков катионов Na или OH-групп [7]. Если сравнивать изотермы адсорбции воды на фожазите и силикалите, то при давлениях, близких к нулевым, величины адсорбции в первом случае составляют 12–14 ммоль/г, а для силикалита – всего 0.4 ммоль/г [11]. Изотермам *1–3* соответствует кривая дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от заполнения поверхности (рис. 2). Для этой кривой характерно падение теплот от 70 до 60 кДж/моль при малых заполнениях поверхности, затем постоянный уровень 60 кДж/моль в узком интервале концентраций воды на адсорбент 0.1–0.3 ммоль/г и, наконец, быстрое падение теплот адсорбции до значений теплоты конденсации уже при 0.6 ммоль/г.

В случае с цеолитами CaA и NaA область с постоянной теплотой адсорбции воды интерпретируется в [12] объемным заполнением полостей цеолита с образованием H-связей между молекулами, а резкое падение теплот в начале заполнения связывается с активными нестехиометрическими примесями. Дальнейшее падение теплот до теплоты конденсации связано с адсорбцией во вторичной пористости. Для измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции предварительно образец силикалита вакуумировали при 673 K в течение 20 ч, а затем после адсорбции воды (кривая *1*) проводили регенерацию при 453 K и вновь измеряли адсорбцию (кривая *2*). Как видно из сопоставления этих кривых, полной регенерации в вакууме при 453 K не происходит – адсорбция воды после регенерации снижается приблизительно на 22%, т.е. почти четверть (табл. 1) поверхности продолжает удерживать воду. Еще больше (~28%) воды остается на поверхности при длительном вакуумировании образца при 303 K, т.е. изотермы адсорбции (кривые *1–3*) при этой температуре необратимы. Однако кривые дифференциальных теплот адсорбции различаются между собой незначительно – расхождения между ними находятся на грани ошибок опыта, но также как и изотермы адсорбции, хорошо совпадают с теплотами на

фожасиле [7], что свидетельствует о малой гидрофильности образца.

После адсорбции воды на другом исходном образце, вакуумированном на 8 ч дольше (кривая *4*), регенерация путем прогрева в вакууме при 673 K немного увеличивает адсорбцию воды (кривая *5*). Еще больше (на ~10–13%) увеличивается емкость силикалита по воде в результате выдержки образца в атмосфере кислорода (p = 110 мм рт. ст.) при 673 K (кривая *6*). Во всех случаях адсорбция воды необратима, хотя вода в условиях регенерации удаляется практически полностью. Чем больше время вакуумирования и жестче условия регенерации, тем больше необратимость изотерм: отличие десорбционной ветви изотерм от адсорбционной составляет от 40 до 56% (рис. 1, табл. 1).

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что изотермы адсорбции воды на силикалите необратимы не только при 303 K – температуре измерения адсорбции, но даже при 453 K, т.к. вода при этих температурах полностью не удаляется. Прогрев в вакууме второго исходного образца при 673 K в течение 23 ч тоже недостаточен для полного удаления летучих примесей и стабилизации адсорбционных свойств поверхности образца.

Дополнительный прогрев при 673 K в течение семи ч при регенерации образца после адсорбции воды приводит силикалит к более стабильному состоянию, однако дополнительное вакуумирование и обработка при 673 K кислородом увеличивает адсорбцию воды еще немного, после чего регенерация силикалита при 673 K в вакууме в течение 10 ч практически не меняет адсорбцию воды. Отметим, что увеличение адсорбционной емкости силикалита по воде по мере ужесточения предварительной обработки отличает его от фожасила-1, емкость которого по воде по мере увеличения температуры вакуумирования понижается. Этому может быть простое объяснение: предварительное вакуумирование фожасила при 473 K не удаляет всех гидроксильных групп, образовавшихся при отмывке $SiCl_4$ [7].

Адсорбция в порах. Итак, для предварительной подготовки силикалита годится либо длительное (не менее 30 ч) вакуумирование при 673 K, либо обработка в атмосфере кислорода при 673 K с последующим вакуумированием при этой же температуре. При этих условиях освобождаются каналы цеолита, занятые остатками ТПАГ, и изотерма адсорбции воды становится воспроизводимой. На таком образце при 291 K были измерены изотермы адсорбции-десорбции воды (рис. 3а) и бензола (рис. 3б) до p/p_s = 1. Определенный из этих изотерм общий объем пор, V_s, занятый водой, составил 0.05 см^3/г, а бензолом в три раза больше – 0.15 см^3/г. Форма десорбционных ветвей обеих изотерм характерна для десорбции с микропористых адсорбентов. Казалось бы, что

Адсорбция воды (a, ммоль/г) при p = 1 мм рт. ст., условия обработки силикалита и отклонения (Δ) от адсорбции на исходном образце

№	T, K	τ, ч	a	Δ, %
1.И	673	15	0.580	–
2.Р	453	3	0.450	–22.4
3.Р	303		0.415	–28.4
4.И	673	23	0.545 (0.765)	– (+40.4)
5.Р	673	7	0.585 (0.845)	+7.3 (+55.0)
6.Р	673		0.590	+8.3
7.Р	673	10	0.590 (0.850)	+8.3 (+56.0)

Примечание. Значения в скобках относятся к десорбции; 1, 4 – исходные, 2, 3, 5–7 – регенерированные образцы вакуумированные при температуре T в течение времени τ. Образец 6.Р дополнительно был обработан кислородом при p = = 110 мм рт. ст. и вакуумирован при 673 K в течение 15 ч.

молекула воды, благодаря своим малым размерам, может проникнуть в поры, для бензола недоступные, и занять больший адсорбционный объем. Однако происходит обратное, из чего следует вывод, что силикалит не обладает достаточным количеством центров, способных удерживать воду. Десорбционная ветвь изотермы воды имеет одну ступень при p/p_s = 0.31–0.35, а на изотерме десорбции бензола четко различимы две ступени (при p/p_s = 0.05 и 0.25), одна из которых при p/p_s = 0.05 совпадает со ступенью на адсорбционной ветви. Рассчитанные из десорбционных ветвей этих изотерм без каких бы то ни было поправок кривые распределения объема пор по их диаметрам представлены на рис. 4. Эффективный диаметр пор, в которые способны проникать молекулы бензола, составляет 14.5 и 30.5 Å, а молекулы воды – 5 и 19.5 Å (рис. 4). Эти величины значительно выше размеров пор силикалита по литературным дан-

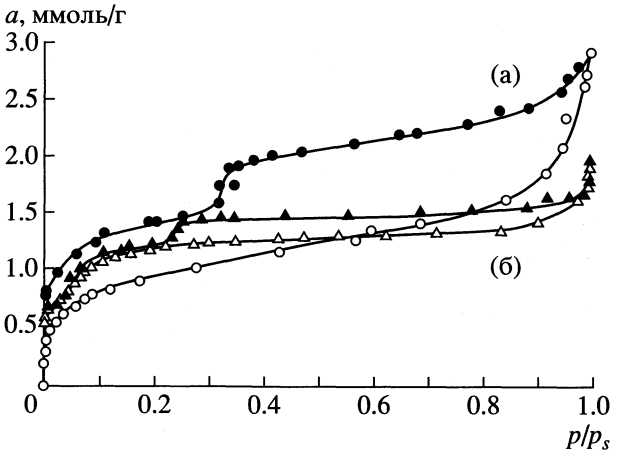


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды (а) и бензола (б) на силикалите при 291 K.

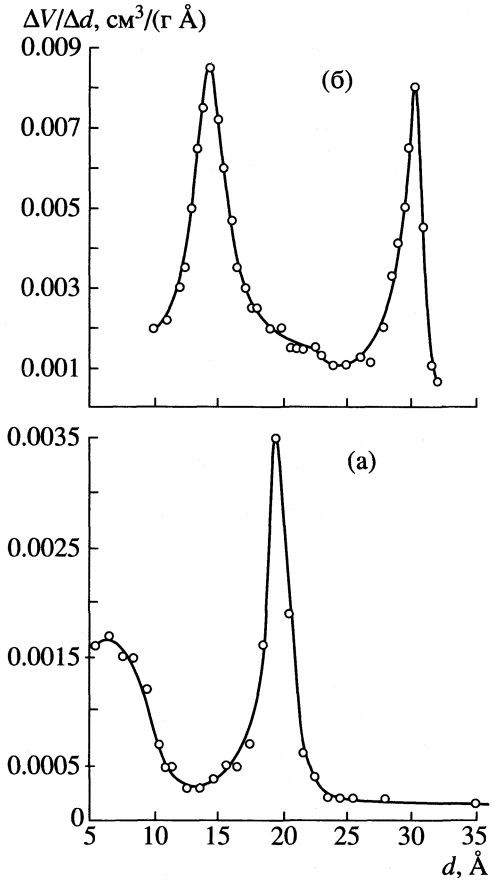


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по их диаметрам, определенные из десорбционных ветвей изотерм рис. 3: по воде (а), по бензолу (б).

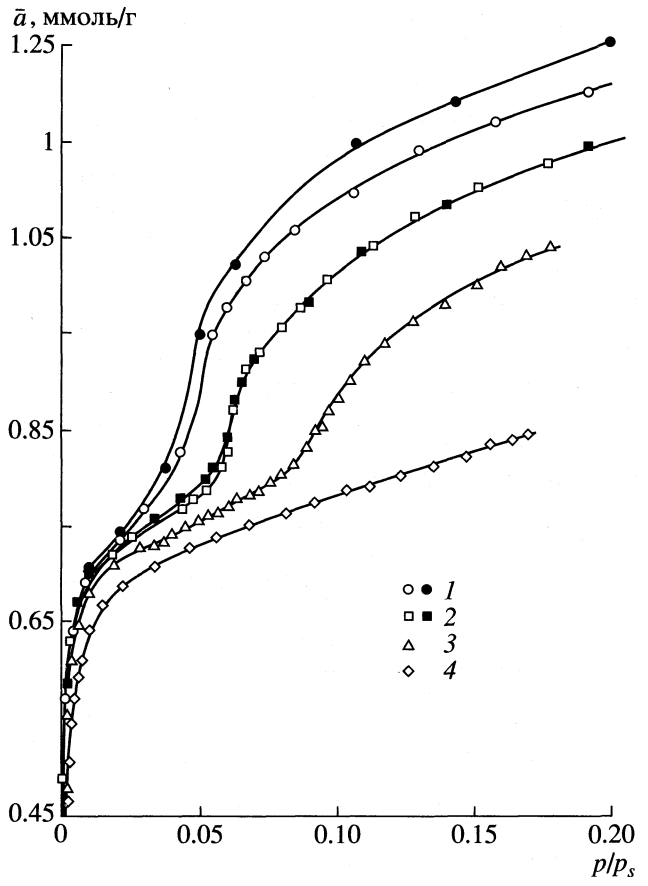


Рис. 5. Начальные участки изотерм адсорбции бензола на силикалите при разных температурах: 291 (*1*), 303 (*2*), 315 (*3*), 333 K (*4*).

ным и могут быть связаны с дефектами геометрической структуры, возникшими при удалении ТПАГ. Узкие пики на кривой распределения (б) (ширина пиков на половине высоты составляет 2–3 Å) свидетельствуют об однородности пор силикалита, в которых адсорбируется бензол, а микропоры, в которые проникает вода, разнородны (размытый пик в начале кривой (а)).

Адсорбция бензола. Отмеченная выше ступень на изотерме бензола при малых относительных давлениях (p/p_s = 0.05) по мере увеличения температуры адсорбции уменьшается и переходит в область более высоких относительных давлений (при 315 K ступень соответствует p/p_s = 0.1), а при 333 K практически незаметна совсем (рис. 5). Изотерма адсорбции бензола обратима (рис. 3б) даже при температуре измерения адсорбции – 291 K. Это значит, что молекулы бензола могут легко переориентироваться на другие более энергетически выгодные центры, которые становятся более доступными, чем в начале заполнения, вероятно, в результате сорбционной деформации [13, 14] образца, которая была отмечена даже на цеолите NaX [14] в случае адсорбции CO_2.

Кривая дифференциальных теплот адсорбции бензола на силикалите при 303 K характеризует энергетический уровень этих центров (рис. 6). Кривая имеет два минимума и максимума, составляющие два пика. После регенерации образца вторая серия измерений хорошо совпадает с первой. Точно такую же кривую наблюдали на силикалите при адсорбции бензола при 301 K в [2]. Первый пик по своей протяженности и местоположению на оси адсорбции точно соответствует первой ступени на изотерме адсорбции-десорбции при 303 K (рис. 5 и 6) и исчезает, так же как и ступень, при 333 K. Второй более узкий пик не находит своего отражения на изотерме, а с увеличением температуры адсорбции сужается и смещается в сторону меньших заполнений силикалита. Энергетический уровень и количество адсорбционных центров до заполнения около 0.75 ммоль/г приблизительно одинаковы при 303 и 333 K, т.к. эти участки кривых практически совпадают (рис. 6). Как и в случае адсорбции воды, резкое падение теплот от 87 до 54–55 кДж/моль связывается с наличием нестехиометрических гидрофильных центров, а

горизонтальный участок при 54–55 кДж/моль с заполнением полостей силикалита.

Этими центрами могут оказаться остаточные катионы Na и ОН-группы дефектов структуры. Подтверждением тому служат малоинтенсивные полосы при 620, 960 и 1223 $см^{-1}$ ИК-спектра решеточных колебаний гидроксилсодержащих соединений силикалита, которые отнесены к локальным нарушениям структуры силикалита [15]. Малая интенсивность указанных полос соответствует на силикалите малому (не более 0.05 ммоль/г) заполнению пор, которое отвечает середине участка, где происходит резкое падение теплот адсорбции, в то время как на NaY высокие величины (~80 кДж/моль [16]) сохраняются до самого конца заполнения пор. Здесь уместна аналогия с адсорбционными свойствами поверхности кремнеземов. Высокие начальные теплоты веществ, способных к донорно-акцепторному взаимодействию, сохраняются в начале заполнения поверхности кремнезема при довольно высоких температурах (~473 K), а горизонтальные участки по крайней мере до НТК. Если механизм взаимодействия бензола с поверхностью кремнезема и высококремнеземного силикалита одинаков, то при переходе адсорбции от 303 к 333 K дифференциальные теплоты адсорбции бензола не должны заметно меняться (рис. 6). Начальные теплоты адсорбции бензола на кремнеземах составляют ~50 кДж/моль [17], поэтому можно допустить, что энергетический уровень 54–55 кДж/моль (рис. 6) соответствует как раз взаимодействию с ОН-группами поверхности с учетом усиления адсорбционного потенциала при заполнении основного объема пор. Этот объем составляет примерно треть общего объема пор, что соизмеримо с объемом всей адсорбированной воды. Если сравнить адсорбцию воды или бензола на кремнеземе при заполнении половины монослоя с постоянными теплотами, которые относят к заполнению основных пор при адсорбции на силикалите или цеолите NaY, то окажется, что теплоты на кремнеземе, силикалите и цеолите составляют 52, 60, 70 кДж/моль по воде и 41, 55, 80 кДж/моль по бензолу соответственно. Таким образом, оказывается, что силикалит по энергетическому уровню адсорбционных центров занимает промежуточное положение.

Адсорбция ацетонитрила и триэтиламина. При взаимодействии с гидроксильными группами или катионами Na ацетонитрил проявляет более ярко, чем вода или бензол, свойства донора электронов. Кроме того, молекула ацетонитрила значительно меньше молекулы бензола и может проникать в более узкие каналы или поры. В результате начальные теплоты адсорбции ацетонитрила оказались наиболее высокими, а его сорбционный объем, соответствующий заполнению пор по механизму донорно-акцепторного взаимодействия, приблизительно в 1.6 раза больше соответствующего объема бензола (рис. 7а). Как и в случае адсорбции воды, адсорбционная ветвь изотермы ацетонитрила (рис. 7б) не имеет ступеней, хотя на кривой дифференциальной теплоты адсорбции подъем теплот и их резкое падение к теплоте конденсации после заполнения пор на-

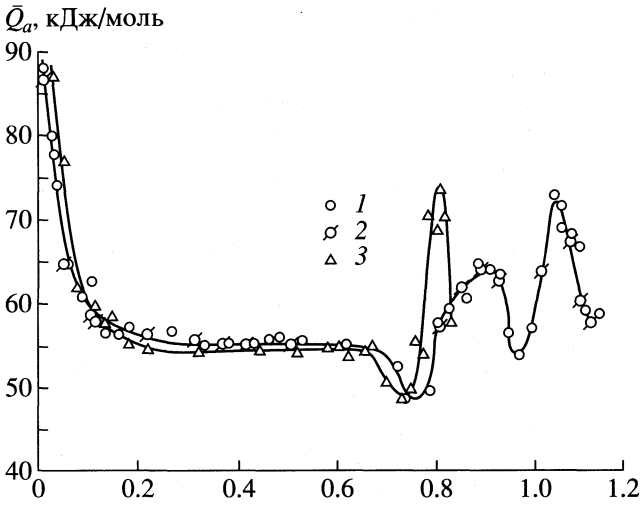


Рис. 6. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в зависимости от количества, адсорбированного на силикалите при 303 K: первая серия (*1*), вторая серия (*2*) и при 333 K (*3*).

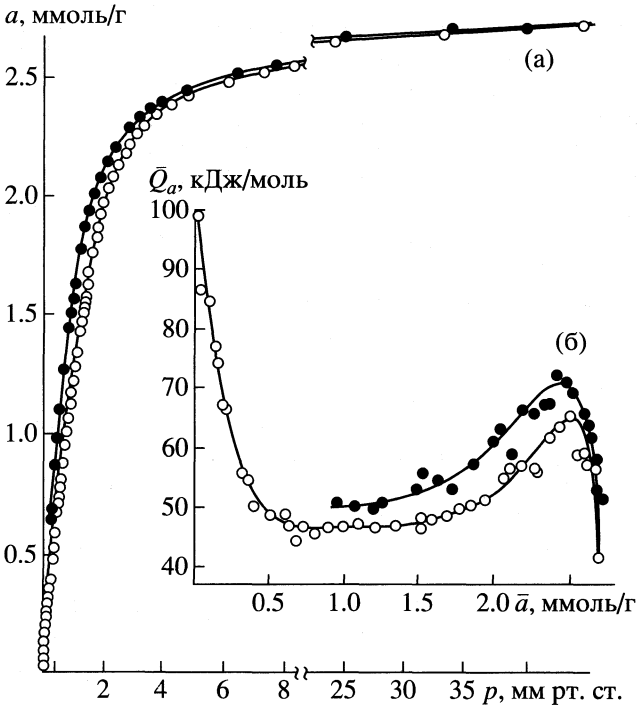


Рис. 7. Изотерма (а) и зависимость дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированного на силикалите ацетонитрила (б) при температуре 303 K.

блюдается. При этом фиксируется один пик на кривой зависимости теплот адсорбции от заполнения, а второй лишь слабо обозначен. Как и изотерма адсорбции, эта кривая имеет гистерезис, характерный для микропористых адсорбентов.

Следует обратить внимание на то, что начальная теплота адсорбции триэтиламина – очень сильного донора электронов значительно ниже теплот ацетонитрила и бензола, всего 63 кДж/моль. Эта теплота резко падает до 49 кДж/моль, и при этом быстро растет равновесное давление (при адсорбции ~10 мкмоль/г p = 5.5 мм рт. ст.). Следовательно, наиболее крупные молекулы триэтиламина адсорбируются только на внешней поверхности силикалита, которая не имеет ни гидроксильных групп, ни каких-либо других центров – акцепторов электронов, так как с нее легко удаляется темплат, не образуя дефектов.

Подводя итог изложенным фактам, отметим следующее: во-первых, по энергетическому уровню теплот адсорбции изученных веществ силикалит занимает промежуточное положение между поверхностью кремнезема и цеолитами, поэтому полупромышленный продукт – силикалит-1 за счет дефектов структуры в действительности слабо гидрофилен, а следовательно, гидрофобность силикалита понятие относительное. Эта гидрофильность проявляется при заполнении пор, зависит от способов предварительной обработки и не обнаруживается на внешней поверхности. Во-вторых, силикалит имеет бипористую структуру, которая наиболее ярко проявляется при адсорбции бензола. Заполнению первой группы пор соответствует ступень на изотерме и первый пик на кривых дифференциальных теплот адсорбции бензола, которые по мере увеличения температуры адсорбции исчезают. Вероятно, при низких температурах адсорбции происходит сорбционная деформация силикалита, в результате которой открывается доступ к дополнительным адсорбционным центрам, обладающим высокой энергией, а поскольку этот участок изотерм обратим, оказывается энергетически выгодным переход молекул бензола со слабых на более сильные центры, что и фиксирует первый пик. Таким образом, в-третьих, кривые зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения отражают не только энергетический уровень и количество адсорбционных центров, но и позволяют получить сведения об изменении геометрической структуры в процессе адсорбции (сорбционной деформации). Второй пик, в соответствии с [2], отнесен к образованию ионных кластеров к моменту окончания заполнения пор, и перемещается в сторону более низких заполнений с увеличением температуры адсорбции.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MDX 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flanigen E.M., Bennett J.M., Grose R.W. et al.* // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
2. *Thamm H., Regent N.I.* // Z. Chem. 1982. H. 22. S. 232.
3. *Thamm H.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 8.
4. *Ющенко В.В., Романовский Б.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 328.
5. *Слинкин А.А., Клячко А.Л., Брагина Г.О. и др.* // Кинетика и катализ 1993. Т. 34. № 1. С. 136.
6. *Джигит О.М., Рахманова Т.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22. № 1. С. 32.
7. *Дубинин М.М., Исирикян А.А., Регент Н.И. и др.* // Изв. АН СССР. 1987. № 3. С. 484.
8. *Zhdanov S.P., Fioktistova N.N., Titova T.Y. et al.* // Adv. Coll. Int. Sci. 1986. V. 25. P. 203.
9. *Деркауи А., Киселев А.В., Кузнецов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 159.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. Ч. II–III. С. 46.
11. *Dzhigit O.M., Kiselev A.V., Mikos K.N. et al.* // Trans. Faraday Soc. II. 1971. V. 67. P. 458.
12. *Исирикян А.А., Регент Н.И.* // Тез. докл. конф. "Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства цеолитов и цеолитоподобных молекулярных сит". С.-Петербург, 1998. С. 34.
13. *Твардовский А.В., Фомкин А.А., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 8. С. 1477.
14. *Пулин А.Л., Фомкин А.А., Синицын В.А., Прибылов А.А.* // Тез. докл. V Всерос. симп. "Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах". М., 1999. С. 33.
15. *Титова Т.И., Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А.* // Тез. докл. Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново-Плес, 1998. С. 27.
16. *Худиев А.Т., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.Р. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 717.
17. *Curthoys G., Davidov V.Ja., Kiselev A.V. et al.* // J. Coll. Interface Sci. 1974. V. 48. P. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1045–1048

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18.04.043.3

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ОКИСЛЕННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2001 г. В. Б. Копылов

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 24.12.99 г.

Методом сорбционной микрокалориметрии с использованием в качестве сорбента активированного угля зарегистрирована необратимость процесса сорбции–десорбции проб кислорода, полученных в ходе термолиза оксида ртути и термообработки стекол. Эффект обусловлен присутствием в них синглетного кислорода. Методом ИК-спектрофотометрии показано, что возбужденные состояния представлены в основном формой $^1\Delta_g$. Проведен расчет содержания триплетного и синглетного состояний, его зависимости от температуры в интервале 20–1000°С.

Хроматографический анализ газовых проб, термодесорбируемых с поверхности оксидов и ИК-спектрофотометрия высокого разрешения [1–3] позволили идентифицировать электронно-возбужденные состояния молекулярного кислорода и количественно определить их содержание. Применение этих методов открывает новые возможности в исследовании гетерогенных процессов с участием кислорода, структуры переходных состояний и роли возбужденных форм. Однако оно требует дополнительной сравнительной оценки полученных результатов, которая может быть проведена путем анализа объектов, обладающих ярко выраженной термодесорбционной функцией по кислороду в виде основного и возбужденных состояний. При этом лучшим подтверждением их присутствия является прямая регистрация главного специфического свойства синглетных состояний – энергии возбуждения. Уровень их возбуждения позволяет провести количественный анализ путем сравнения тепловых эффектов гетерогенной дезактивации при адсорбции и следующей за ней десорбции, в ходе которой происходит полное удаление адсорбированных молекул кислорода в основном состоянии.

Изотермический калориметрический метод детектирования [4], основанный на полной дезактивации синглетного кислорода платиновой проволокой, которая покрыта кобальтом, практически неприменим для количественных определений в области малых концентраций, так как малочувствителен и неселективен. Точность и чувствительность сорбционно-десорбционного измерения непосредственно связана с выбором адсорбента, поверхность которого должна обеспечивать полную дезактивацию возбужденных молекул, исключая при этом возможность их хемосорбционного связывания. Наиболее подходящей в этом смысле представляется поверхность активированного угля , которая достаточно глубоко окислена и обладает высоким сорбционным потенциалом за счет микропористости структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали установку, блок-схема которой представлена на рис. 1. В кварцевый реактор *1* помещали сухую точную навеску исследуемого образца (0.05–1.0 г). Измерениям десорбции во всех случаях предшествовало удаление воздуха из реактора при комнатной температуре вакуумным насосом *5* до остаточного давления не более 10^{-2} Торр . Переключателем *7* реактор отсоединяли от насоса, одновременно происходило

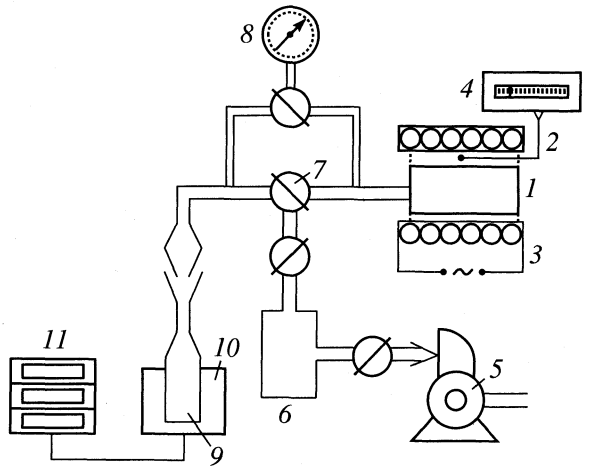


Рис. 1. Схема адсорбционно-калориметрической установки: *1* – кварцевый реактор, *2* – термопара, *3* – печь сопротивления, *4* – потенциометр, *5* – вакуумный насос, *6* – форбаллон с активированным углем, *7* – кран-переключатель, *8* – мановакуумметр, *9* – калориметрическая ампула, *10* – камера микрокалориметра, *11* – самописец.

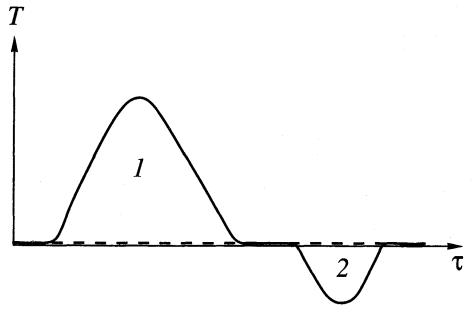


Рис. 2. Вид кривых регистрации тепловых эффектов сорбции (*1*) и термодесорбции (*2*) проб кислорода.

соединение с линией вакуумирования медной калориметрической ампулы *9*, которая была заполнена активированным углем марки АГ-5, обеспечивающим, наряду с достаточной сорбционной емкостью, высокую скорость адсорбции и теплопроводность.

Таким образом, в период термообработки исследуемого образца проходила стадия десорбции в калориметре, ход и завершение которой регистрировались самописцем *11*. Калориметрическая ампула *9* закреплялась в камере *10* микрокалориметра теплового потока на чувствительных анизотропных термоэлементах из висмута, калибровка которых была проведена с использованием эффекта Джоуля. В работе осуществляли пошаговое повышение температуры с достижением равновесных состояний при каждом значении в интервале 20–900°C, с помощью печи сопротивления *3*, термопары *2* и потенциометра *4*. Время выдержки в каждой точке составляло 10 мин и, по данным газохроматографического анализа, превышало время установления равновесия. Скорость нагрева составляла 10 K/мин.

Адсорбция газовых проб активированным углем в момент соединения реактора и калориметра сопровождалась экзотермическим тепловым эффектом (рис. 2), по завершении которого калориметр отключался и вакуумировался, при этом в ходе десорбции регистрировался эндотермический тепловой эффект. Тепловыделение в данном случае соответствовало теплоте адсорбции молекул кислорода в триплетном состоянии и дезактивации возбужденных молекул. Можно предположить, что последние в основном представлены $^1\Delta_g$-формой синглетного кислорода, энергия возбуждения которого составляет 99.7 кДж/моль [5]. (Среднее значение теплоты неспецифической сорбции триплетного кислорода на активированном угле может быть оценено величиной 0.42 кДж/моль [6].) Предварительный анализ проб кислорода и воздуха показал полную тепловую обратимость процесса их сорбции – десорбции и подтвердил правомерность использования указанного значения теплоты неспецифической сорбции молекулярного кислорода. Эксперимент проводился в области давлений от 10^{-2} до 20 мм рт. ст., возможная степень заполнения объема микропор находилась в диапазоне 0–0.5.

В качестве опытных образцов в настоящей работе использовали оксид ртути, поверхность кварцевого и боросиликатного стекол (пирекс). Во всех случаях наблюдалось значительное различие величин тепловых эффектов адсорбции и десорбции, типичное проявление которого показано на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина теплоты адсорбции может быть представлена суммой:

$$Q_{адс} = [O_2]q_{адс} + [^1O_2]q^* = s_{адс}K,$$

где $[O_2]$ – количество триплетного кислорода, моль; $[^1O_2]$ – количество синглетного кислорода, $q_{адс} = q_{дес} - q$ (q – теплота неспецифической адсорбции (десорбции) триплетного кислорода), q^* – энергия возбуждения синглетного ($^1\Delta_g$) кислорода, $s_{адс}$ – площадь пика адсорбции, $s_{дес}$ – площадь пика десорбции, K – калибровочный коэффициент. Теплоте десорбции при этом соответствует выражение:

$$([O_2] + [^1O_2])q_{дес} = s_{дес}K = Q_{дес},$$

которое позволяет рассчитать общее количество молекулярного кислорода в термодесорбируемой пробе. Количество синглетного кислорода в соответствии с приведенными выражениями определяется формулой

$$[^1O_2] = (s_{адс} - s_{дес})K/(q^* - q_{дес}).$$

Для оценки достоверности полученных результатов и чувствительности метода в качестве надежного источника различных форм кислорода использовался оксид ртути(II) [7].Термодесорбция проводилась в интервале температур 20–500°C , т.е. до границы разложения. Тепловой эффект, соответствующий стадии адсорбции газовых проб, десорбируемых в области температур выше 150°C, более чем на два порядка превышал теплоту их десорбции. Результаты расчета, представленные на рис. 3, показывают, что эмиссия возбужденного кислорода при 200 и 400°C составляет более 10% от общего количества десорбируемого кислорода. Максимум десорбции триплетного кислорода приходится на 300°C. Процесс завершается при ~450°C, и общее количество выделившегося кислорода соответствует его содержанию в оксиде.

Так как процесс терморазложения оксида ртути может сопровождаться образованием различных возбужденных состояний, включая ион-радикаль-

ные, оценка корректности полученных результатов и правомерности выводов о преобладающем вкладе в теплоту сорбции синглетного состояния требует анализа in situ состава газовых проб. При этом влияние атомарного кислорода, очевидно, можно не учитывать, так как его время жизни и условия эксперимента предполагают быструю рекомбинацию атомов на исходной поверхности.

ИК-спектрофотометрирование газовых проб с использованием прибора высокого разрешения и газовой кюветы [3] показало, что в области колебательных переходов возбужденных молекул (рис. 4) наибольшей интенсивностью характеризуются полосы поглощения, которые соответствуют первой синглетной форме ($^1\Delta_g$). Можно также отметить появление следов второго синглетного состояния ($^1\Sigma_g^+$), интенсивность набора полос поглощения которого значительно меньше.

Анализ спектральной области, в которой активны ион-радикальные формы [8], подтверждает их присутствие, однако, фоновый уровень интенсивности полос поглощения позволяет оценить концентрацию этих состояний как пренебрежимо малую по сравнению с синглетным.

Изменения интенсивности полос поглощения первого синглетного состояния в зависимости от температуры соответствуют виду и положению экстремумов в его термоэмиссионном спектре (рис. 3). Полученные результаты подтверждают гипотезу о природе наблюдаемого эффекта необратимости процесса сорбции–десорбции термодесорбируемых газовых проб и правомерность расчета количеств основного и синглетного состояний, основанного на ней.

Наблюдаемый характер термодесорбции, очевидно, связан со ступенчатой диссоциацией оксида ртути по схеме

$$4HgO = 2HgO + O_2^*, \quad 2HgO = 4Hg + O_2^*.$$

Можно предположить, что источником энергии возбуждения синглетных форм является процесс рекомбинации атомов кислорода в момент выделения.

Сорбционно-десорбционный процесс газовых проб, термодесорбируемых с поверхности кварцевого и боросиликатного стекол, используемых в качестве материала реакторов, также характеризуется значительной необратимостью, которая позволяет определить термоэмиссионые спектры основной и синглетной форм молекулярного кислорода (рис. 5). Характерная особенность обеих – наличие максимумов выделения кислорода при 100 и 300°C для пирекса; 600 и 800°C для кварца. Их сравнение с термодесорбционными спектрами, полученными газохроматографически [1], показывает, что по положению максимумов и количеству выделяемого кислорода они хорошо согласуются друг с другом. Однако из данных хроматографического эксперимента [2] следует, что кварц является источником $^1\Sigma_g^+$-формы синглетного

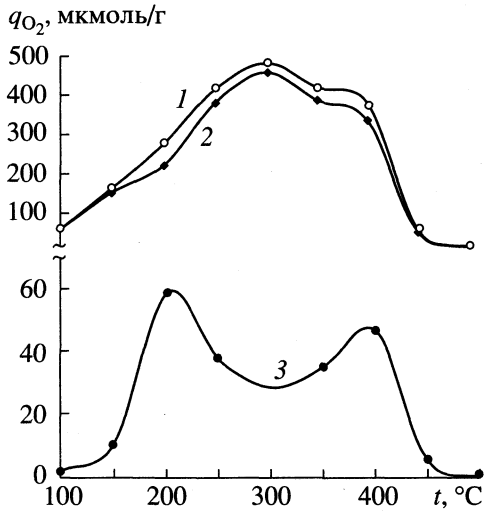


Рис. 3. Термодесорбция кислорода при термолизе оксида ртути; *1* – общее количество молекулярного кислорода, *2* – количество триплетного кислорода, *3* – количество синглетного кислорода.

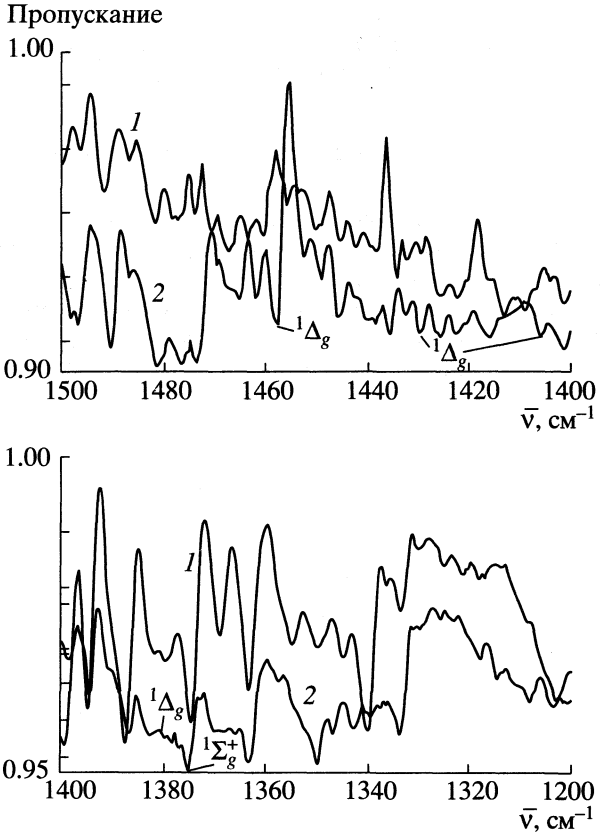


Рис. 4. ИК-спектры газовых проб термолиза оксида ртути при 100 (*1*) и 200°C (*2*).

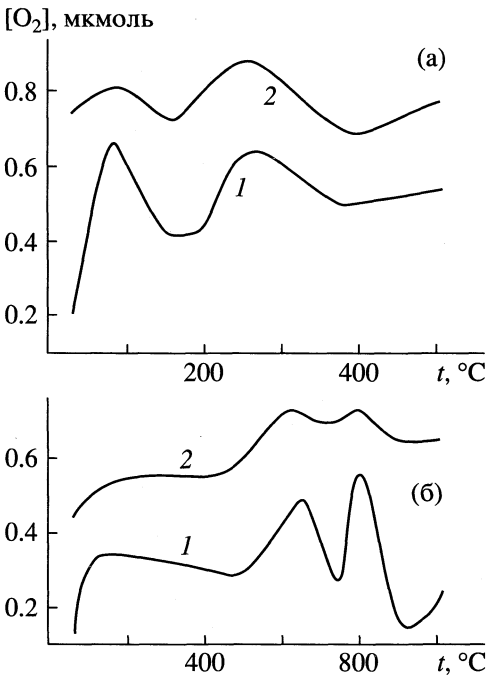


Рис. 5. Термодесорбция кислорода с поверхности пирекса (а) и кварцевого стекла (б); *1* – $^1O_2$, *2* – $^3O_2$.

кислорода, что противоречит результатам настоящей работы.

Это противоречие, по нашему мнению, связано с различием в условиях проведения экспериментов. В первом случае образцы термообрабатывались в атмосфере газа-носителя, которым служил гелий. Как известно [9], атомы инертных газов обладают наименьшей активностью в столкновительной дезактивации синглетных молекул. В этом процессе исключительно активны молекулы триплетного кислорода, что объясняется увеличением вероятности передачи энергии в результате действия неоднородного магнитного поля последних. Эффективность гелия в этих процессах более чем на два порядка меньше эффективности таких молекул, как кислород и вода. Таким образом, можно объяснить, почему в условиях проведения настоящего эксперимента газовые пробы содержат в основном наиболее стабильную из синглетных состояний форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копылов В.Б., Лосева Н.И., Пак В.Н.* // Журн. прикл.химии. 1996. Т. 69. № 6 С. 926.
2. *Копылов В.Б., Лосева Н.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2226.
3. *Копылов В.Б.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2261.
4. *Шинкаренко Н.В., Алесковский В.Б.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 3. С. 406.
5. *Цивенко В.И., Мясников И.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1218.
6. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 553 с.
7. *Мясников И.А., Григорьев Е.И., Цивенко В.И.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 2. С. 161.
8. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука,1984. 176 с.
9. *Findlay F.D.,Snelling D.R.* // J. Chem. Phys. 1971. Т. 55. С. 545.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1049–1052

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПИРИДИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

© 2001 г. Л. Ю. Манько, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

Неэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутана изучено взаимодействие молекулы пиридина (Py) с поверхностью заряженного ртутного электрода. Электрод моделировался плоским семиатомным кластером Hg_7 с поверхностной плотностью заряда $\sigma = \pm 12.5$ мкКл/см^2. Исследованы электронные свойства системы $[Hg_7^{\pm} \ldots NC_5H_5]$, построены энергетические профили адсорбции. Зависимость изменения полной энергии адсорбционной системы от расстояний r(Hg–Py) в случае положительной плотности заряда и взаимодействии молекулы Py с металлом через неподеленную электронную пару атома азота характеризуется наиболее глубоким минимумом. Установлено, что при положительном заряде поверхности ($\sigma > 0$) вертикальная ориентация молекулы адсорбата является предпочтительной, тогда как при $\sigma < 0$ адсорбция отсутствует.

Одним из направлений современной теоретической химии является создание микроскопических моделей адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на межфазной границе электрод–раствор. Циклические и гетероциклические соединения нашли широкое применение в прикладной электрохимии для получения электролитических покрытий и ингибирования коррозии. Изучение ориентации адсорбированных молекул и зависимости адсорбционных характеристик от потенциала электрода позволяет получить представления о механизме влияния циклических соединений на скорость электродных процессов. Молекула пиридина представляет собой удобную модель для изучения взаимодействия циклических соединений с металлической поверхностью. Отметим, что адсорбция пиридина на заряженных поверхностях интенсивно изучалась экспериментальными методами [1–10], в то время как микроскопические характеристики адсорбционной системы заряженная металлическая поверхность – пиридин неэмпирическими методами квантовой химии практически не исследовались.

В настоящей работе неэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутана изучалось взаимодействие молекулы пиридина с поверхностью заряженного ртутного электрода. Для описания валентных электронов атомов ртути использовался дважды расщепленный базисный набор [11], тогда как влияние внутренних электронов учитывалось с помощью эффективного остовного потенциала Хея–Вадта [11]. Валентные электроны атомов углерода, азота и водорода описывались базисом D95V [12]. Поверхность электрода моделировалась плоским семиатомным кластером Hg_7 с плотностью заряда $\sigma = \pm 12.5$ мкКл/см^2. Следует отметить, что существует несколько способов моделировать поверхностный заряд в рамках кластерной модели металла [13]. В нашей работе мы использовали метод изменения числа электронов в системе "кластер–адсорбат". Однако варьируемой переменной может служить и потенциал электрода, причем непрерывное изменение электродного потенциала в широком диапазоне достигается соответствующим изменением орбитальных потенциалов ионизации атомов кластера. Реализация такого подхода ограничена полуэмпирическими методами квантовой химии. Наконец, электродную поляризацию можно учесть введением в гамильтониан членов, описывающих взаимодействие с внешним однородным электрическим полем.

Построены энергетические профили адсорбции и исследованы электронные характеристики системы $Hg^{\pm}$–NC_5H_5. В случае положительного заряда поверхности рассматривались две ориентации молекулы пиридина (рис. 1), а именно с перпендикулярным расположением плоскости ароматического кольца относительно поверхности металла при взаимодействии с металлом через неподеленную пару азота и плоскопараллельным, причем в последнем случае во взаимодействии с поверхностью участвуют π-электроны ароматического кольца. На отрицательно заряженном электроде исследовалась вертикальная ориентация адсорбированной молекулы. При изучении

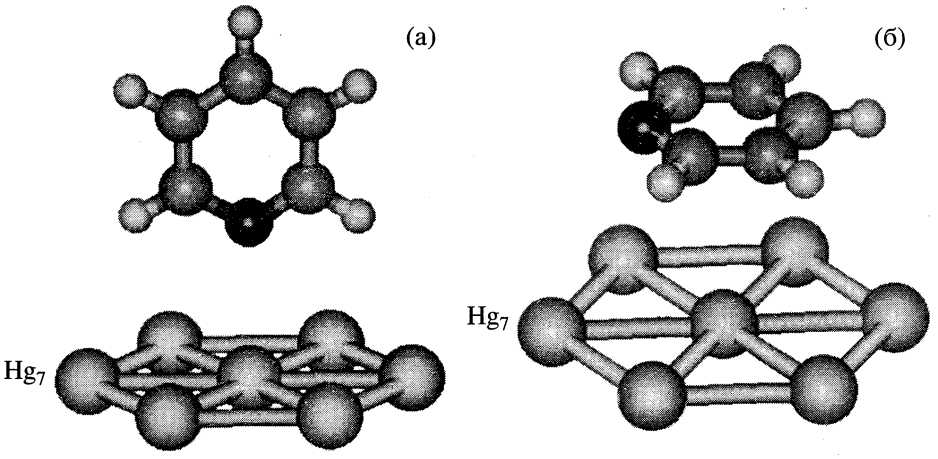


Рис. 1. Молекула пиридина, адсорбированная на поверхности ртутного электрода: а – вертикальная ориентация, б – плоскопараллельная.

свойств адсорбционной системы заряженная металлическая поверхность – пиридин использовалась жесткая геометрия молекулы адсорбата, полученная в результате полной оптимизации длин связей и валентных углов. Расчеты выполнялись с использованием квантовохимической программы GAUSSIAN 94 [14].

Полученные из квантовохимических расчетов энергетические профили адсорбции пиридина на заряженном ртутном электроде представлены на рис. 2 и рис. 3. Видно, что все энергетические кривые имеют минимумы, однако, формы кривых различны. Так, зависимость энергии в случае положительного заряда поверхности и вертикальной ориентации адсорбированной молекулы имеет наиболее глубокий относительно узкий минимум, что свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с металлом. Адсорбционная кривая для плоско-параллельной ориентации также характеризуется хорошо выраженным минимумом, который, однако, является более размытым по сравнению с предыдущим. Следовательно, сравнение энергетических кривых (рис. 2) показало, что взаимодействие молекулы пиридина с поверхностью металла через π-электроны ароматического кольца слабее взаимодействия через неподеленную пару атома азота. Интересно отметить, что при отрицательном заряде электрода энергетический профиль адсорбции также имеет минимум, который является, однако, слабовыраженным и размытым. Расстояния, соответствующие минимумам потенциальных кривых, приведены в табл. 1.

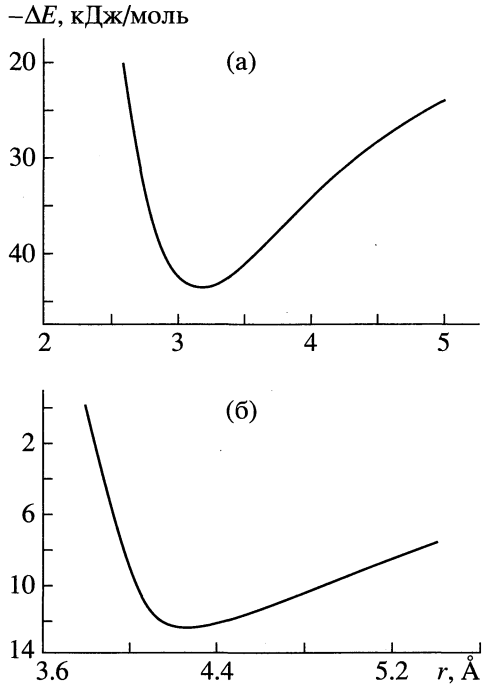


Рис. 2. Энергетический профиль взаимодействия молекулы пиридина через неподеленную электронную пару азота (а) и π-электроны ароматического кольца (б) с поверхностью ртутного электрода при положительном заряде ($\sigma > 0$).

Полученные результаты позволили оценить энергию адсорбции молекулы пиридина ($\Delta E_{адс}$) на заряженном ртутном электроде. Величина $\Delta E_{адс}$ рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta E_{адс} = E[Hg_7^{\pm}...NC_5H_5] - E[Hg_7^{\pm}] - E[NC_5H_5],$$

где $E[Hg_7^{\pm}...NC_5H_5]$, $E[Hg_7^{\pm}]$, $E[NC_5H_5]$ – квантово-химически рассчитанные полные энергии адсорбционной системы, кластера металла и молекулы пиридина, соответственно. Отметим, что оценки суперпозиционной ошибки базисного набора показали, что ее величина незначительна, поэтому при расчетах $\Delta E_{адс}$ она не учитывалась.

Как видно из табл. 1, взаимодействие молекулы пиридина с положительно заряженной поверхностью характеризуется большими значениями энергии $\Delta E_{адс}$, что свидетельствует о том, что в случае использования жесткой геометрии молекулы адсорбата при положительном заряде поверхности предпочтительной из рассмотренных ориентаций молекулы пиридина является вертикальная.

Важным микроскопическим параметром молекулярной системы, отражающим распределение электронной плотности, является распределение зарядов. В табл. 2 представлены рассчитанные в соответствии со схемой Малликена атомные заряды для адсорбционной системы при положительном и отрицательном заряде металлической поверхности в случае вертикальной ориентации адсорбированной молекулы. В системе $[Hg_7^+ \ldots NC_5H_5]$ происходит перенос заряда с молекулы адсорбата на металл, величина которого составляет 0.07 а.е. Интересно отметить, что при отрицательном заряде электрода также происходит перенос заряда с молекулы пиридина на металл (≈0.02 а.е.).

Таким образом, в результате проведенного квантово-химического моделирования взаимодействия молекулы пиридина с фрагментом заряженной поверхности ртутного электрода установлено, что при положительном заряде электрода и отсутствии значительных искажений структуры молекулы адсорбата, вертикальная ориентация пиридина является энергетически более выгодной по сравнению с плоско-параллельной, тогда как вероятность обнаружения молекул пиридина на отрицательно заряженной поверхности ртути в вертикальной ориентации незначительна. Полученные результаты согласуются с современными экспериментальными данными об ориентации адсорбированного пиридина на поверхности металлических электродов. В частности методами хронокулонометрии, циклической вольтамперометрии и дифференциальной емкости изучалось адсорбционное поведение пиридина на золоте и серебре [5–7]. Авторами установлено, что на положительно заряженной поверхности золота и серебра молекулы пиридина ориентированы вертикально и обращены атомом азота к поверхности металла. Исследование спектров усиленного адсорбцией комбинационного рассеяния пиридина на платиновом электроде Билмсом с сотрудниками показало, что при положительных электродных потенциалах в образовании адсорбционной связи пиридина участвует неподеленная пара N-атома, и молекула ориентирована плоскостью кольца нормально к поверхности электрода [4]. Методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением было показано, что при высоких степенях заполнения пиридином поверхности ртутного электрода преимущественной является вертикальная ориентация молекулы адсорбата, а взаимодействие происходит через атом азота [10].

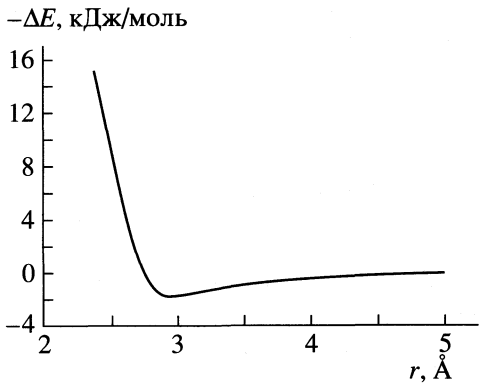


Рис. 3. Зависимость изменения энергии $\Delta E_{адс}$ от расстояния молекулы пиридина до поверхности металла при $\sigma < 0$ и вертикальной ориентации молекулы адсорбата.

Результаты данной работы будут использованы при теоретическом изучении электрохими-

Таблица 1. Квантово-химические характеристики адсорбционной системы ртуть–пиридин

Ориентация	r, Å	$-\Delta E_{адс}$, кДж/моль
	Hg_7^+	
Вертикальная	3.2	43.8
Плоско-параллельная	4.2	12.85
	Hg_7^-	
Вертикальная	3.3	1.84

Таблица 2. Распределение зарядов (Q, а.е.) в адсорбционной системе $[Hg^{\pm} \ldots NC_5H_5]$

Атомы	Hg_7^+	Hg_7^-
Hg_7	0.93	−1.02
N	−0.29	−0.24
C1	−0.14	−0.14
C2	−0.21	−0.23
C3	−0.10	−0.12
C4	−0.20	−0.22
C5	−0.14	−0.14
H1	0.21	0.24
H2	0.24	0.21
H3	0.25	0.21
H4	0.24	0.21
H5	0.21	0.24

ческой адсорбции пиридина на металлических электродах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleischman M., Hendra P.J., Mc Quillan A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 2. P. 163.
2. *Conway B.E., Dhar H.P.* // Colloid. and Polym. Sci. 1975. V. 253. P. 11.
3. *Маринюк В.В., Лазоренко-Маневич Р.М., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1019.
4. *Bilmes S.A., Rubim J.C., Otto A., Arvia A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 159. P. 89.
5. *Stolberg I., Lipkowski J., Irish D.E.* // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 238. P. 333.
6. *Ianelli A., Richer I., Lipkowski J.* // Langmuir. 1989. V. 5. P. 466.
7. *Stolberg L., Lipkowski J., Irish D.E.* // J. Electroanalyt. Chem. 1990. V. 296. P. 171.
8. *Zelenay P., Rice-Jackson L.M., Wieckowski A.* // Langmuir. 1990. V. 6. P. 974.
9. *Krauskopf E.K., Rice-Jackson L.M., Wieckowski A.* // Ibid. Langmuir. 1990. V. 6. P. 970.
10. *Netzer F.P., Rangelov G.* // Surf. Sci. 1990. V. 225. P. 260.
11. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
12. *Dunning T.H., Hay P.J.* // Modern Theoretical Chemistry. V. 3 / Ed. by H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum Press, 1977. P. 1.
13. *Nazmutdinov R.R., Probst M., Heinzinger K.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. P. 101.
14. *Foresman J.B., Frisch A.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc. Pittsburgh: PA, 1996.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1053–1057

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

О ТЕПЛОЕМКОСТЯХ АДСОРБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

© 2001 г. А. А. Лопаткин

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

Поступила в редакцию 20.06.2000 г.

Методами адсорбционной термодинамики получены общие выражения для трех дифференциальных и трех интегральных теплоемкостей вещества в адсорбированном состоянии на поверхности твердого адсорбента соответственно при p = const, Γ = const и ϕ = const, где p – давление, Γ – величина избыточной адсорбции и ϕ – аналог "двумерного" давления. Показано, как можно вычислить эти теплоемкости из температурной и концентрационной зависимостей калориметрических и равновесных теплот адсорбции.

Теплоемкости адсорбированного вещества (всюду в дальнейшем подразумевается адсорбция из однокомпонентного газа на твердом адсорбенте) представляют собой термодинамические характеристики адсорбционной фазы, по которым можно судить о состоянии адсорбата в поле поверхности и особенностях движения адсорбированных молекул. Однако, как будет показано ниже, поскольку адсорбционная система в ряде отношений (не во всех) подобна двухфазной двухкомпонентной системе жидкий раствор–пар летучего компонента, физический смысл этих теплоемкостей не прост и требует специального анализа. Некоторые из них было бы правильнее называть "температурными коэффициентами" теплот адсорбции. С другой стороны, и их экспериментальное определение является трудной задачей, предъявляющей достаточно высокие требования к точности измерений и требующей (особенно в случае калориметрических методов) введения ряда допущений и приближений.

Вследствие указанных причин работы, посвященные либо прямому калориметрическому определению теплоемкостей адсорбированного вещества, либо их расчету из температурной зависимости изотерм и теплот адсорбции, очень малочисленны. Ссылки на ранние работы в этой области можно найти, например, в [1, 2]. Значительное внимание к проблемам, связанным с теплоемкостями, уделено в работах А.В. Киселева с сотр. (см., например, [3–5]). Следует упомянуть также статью Е. Пейса [6]. Для определения теплоемкости адсорбированного вещества в области Генри в некоторых работах использовались газохроматографические данные [7–10].

Как видно из литературы, в подходе к определению теплоемкостей нет единообразия. Более того, нередко встречается нечеткость в формулировках и недостаточна привязка к последовательной и самосогласованной термодинамической теории адсорбционного равновесия. Следует еще раз подчеркнуть принципиальное различие между неравновесными (калориметрическими) и равновесными термическими характеристиками адсорбционной системы и происходящих в ней процессов. В первую очередь, это касается неравновесных (измеряемых в калориметре) и равновесных (рассчитываемых из температурной зависимости изотерм) теплот адсорбции. Между этими теплотами можно установить только *численное*, а не функциональное соответствие (или несоответствие). По этому вопросу в литературе имеются существенные разногласия (подробнее см., например, [11]). Ниже мы вернемся к этой проблеме.

В термодинамике определяют целый ряд теплоемкостей, т.е. производных теплоты (теплового эффекта, сопровождающего какой-то процесс) по температуре при постоянстве разных внешних условий (индекс при производной). В зависимости от индекса они будут иметь различный физический смысл [12]. Соответственно любые производные теплоты формально равны величинам или разности величин, которые можно условно назвать теплоемкостями (или их разностью) и которые действительно ими обычно являются в случае однофазной системы. В случае же двухфазной системы (например, системы жидкость–пар) ситуация существенно осложняется, поскольку появляется возможность определить *температурный коэффициент* изменения теплоты вдоль кривой равновесия (например, равновесия жидкость–пар), что приводит к появлению в формулах дополнительных членов и даже к некоторым "парадоксам" [13–15].

Аналогичная возможность возникает и в случае адсорбционного равновесия, но, в отличие от моновариантной системы жидкость–пар, адсорбционная система является бивариантной, вследствие чего при интерпретации полученных значений "теплоемкостей" (скорее, "температурных коэффициентов") требуется особая аккуратность в обращении с индексами. Отметим еще, что в ка-

честве опорной величины для газа (который всюду в дальнейшем будем считать идеальным) традиционно принимается величина $\tilde{C}_p^{\mathrm{G}} = \bar{C}_p^{\mathrm{G}}$, где тильда (˜) означает, что это среднемольная или интегральная величина, а черта (¯) – что это дифференциальная величина. Для идеального газа дифференциальная и интегральная теплоемкости, очевидно, равны. В случае системы жидкость–пар дополнительные члены, возникающие в выражении для производной при увеличении температуры на dT при движении системы по кривой равновесия, приплюсовываются к теплоемкости газа [13, 14], что и приводит к упомянутым "парадоксам", когда теплоемкость пара может стать отрицательной. Для жидкости "равновесная" теплоемкость практически равна $\tilde{C}_p^{\mathrm{L}}$ [13]. В случае адсорбционного равновесия о $\tilde{C}_p^{\mathrm{s}}$ (теплоемкости адсорбированного вещества) обычно ничего не известно, хотя адсорбционную фазу часто уподобляют жидкости в некотором особом состоянии.

Мы будем рассматривать следующие формально определенные величины, которые условно назовем разностями теплоемкостей.

1. Дифференциальные величины:

$$(\partial\bar{q}/\partial T)_p \equiv \Delta\bar{C}_p \longrightarrow \bar{C}_p^{\mathrm{G}} - \bar{C}_p^{\mathrm{s}} = \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \bar{C}_p^{\mathrm{s}}, \qquad (1)$$

$$(\partial\bar{q}/\partial T)_\Gamma \equiv \Delta\bar{C}_\Gamma \longrightarrow \bar{C}_\Gamma^{\mathrm{G}} - \bar{C}_\Gamma^{\mathrm{s}} = \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \bar{C}_\Gamma^{\mathrm{s}}, \qquad (2)$$

$$(\partial\bar{q}/\partial T)_\phi \equiv \Delta\bar{C}_\phi \longrightarrow \bar{C}_\phi^{\mathrm{G}} - \bar{C}_\phi^{\mathrm{s}} = \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \bar{C}_\phi^{\mathrm{s}}. \qquad (3)$$

Здесь ϕ – аналог "двумерного" давления – определяется соотношением [16]:

$$\phi = RT\int_0^p \frac{\Gamma}{p}dp = RT\int_0^\Gamma \frac{\Gamma}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial\Gamma}\right)_T d\Gamma, \qquad (4)$$

Γ – величина адсорбции.

2. Интегральные величины:

$$(\partial\tilde{q}/\partial T)_p \equiv \Delta\tilde{C}_p \longrightarrow \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \tilde{C}_p^{\mathrm{s}}, \qquad (5)$$

$$(\partial\tilde{q}/\partial T)_\Gamma \equiv \Delta\tilde{C}_\Gamma \longrightarrow \tilde{C}_\Gamma^{\mathrm{G}} - \tilde{C}_\Gamma^{\mathrm{s}} = \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \tilde{C}_\Gamma^{\mathrm{s}}, \qquad (6)$$

$$(\partial\tilde{q}/\partial T)_\phi \equiv \Delta\tilde{C}_\phi \longrightarrow \tilde{C}_\phi^{\mathrm{G}} - \tilde{G}_\phi^{\mathrm{s}} = \tilde{C}_p^{\mathrm{G}} - \tilde{C}_\phi^{\mathrm{s}}. \qquad (7)$$

Между дифференциальными и интегральными величинами существует универсальная связь [16]:

$$\bar{Y} = \tilde{Y} + \Gamma(\partial Y/\partial\Gamma)_T, \qquad (8)$$

где Y – любая экстенсивная величина, в том числе и теплота q, равная в нашем случае разности двух экстенсивных величин. Из (8) следует, что, например,

$$\tilde{q} = \frac{1}{\Gamma}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma. \qquad (9)$$

Действительно, предполагая (для проверки), что соотношение (9) справедливо, и подставляя его в (8), получаем

$$\frac{1}{\Gamma}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma + \Gamma\frac{\partial}{\partial\Gamma}\left(\frac{1}{\Gamma}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma\right) = \frac{1}{\Gamma}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma - \Gamma\left(\frac{1}{\Gamma^2}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma\right) + \Gamma\left(\frac{1}{\Gamma}\frac{\partial}{\partial\Gamma}\int_0^\Gamma \bar{q}d\Gamma\right) = \bar{q}. \qquad (10)$$

Рассмотрим теперь, что представляет собой величина $\bar{q}$, входящая в уравнения (1)–(3). Известно, что в случае адсорбционных систем экспериментально легче определяются именно дифференциальные теплоты. Таким образом, $\bar{q}$ может быть неравновесной дифференциальной калориметрической теплотой $\bar{q}_{\mathrm{cal}}$ или равновесной так называемой изостерической теплотой q_{st} [16], а также "дифференциальной" теплотой q_{dif} [11], очевидно, тоже равновесной. По определению [16]

$$q_{\mathrm{st}} = RT^2\left(\frac{\partial\ln p}{\partial T}\right)_\Gamma = \tilde{H}^{\mathrm{G}} - \bar{U}^s, \qquad (11)$$

где $\tilde{H}^{\mathrm{G}}$ – мольная энтальпия газа, а $\bar{U}^s$ – дифференциальная избыточная внутренняя энергия адсорбированного вещества. Соответственно

$$q_{\mathrm{dif}} = RT^2\left(\frac{\partial\ln c}{\partial T}\right)_\Gamma = \tilde{U}^{\mathrm{G}} - \bar{U}^s = q_{\mathrm{st}} - RT, \qquad (12)$$

где $c = p/RT$ – концентрация газа. Многочисленные попытки разных авторов вывести приближенное соотношение между равновесными и калориметрическими теплотами приводят к неодинаковым результатам, зависящим от конструкции калориметра и от описания процессов, происходящих при впуске вещества в измерительную часть. По-видимому, достаточно реалистической оценкой можно считать приближенное равенство [11] (см. также [17], с. 51):

$$\bar{q}_{\mathrm{cal}} \cong q_{\mathrm{st}}. \qquad (13)$$

Здесь, в частности, опущены члены, связанные с так называемым "мертвым объемом" измерительной установки, который можно сделать очень малым. Соотношение (13) имеет одно существенное ограничение, которое связано с самим определением величины q_{st}, и может приближенно выполняться лишь до тех пор, пока не слишком явно проявляется избыточный характер

адсорбционных величин, а именно, до приближения к максимуму на изотермах адсорбции газов (не паров) при высоких давлениях, когда наклон изостер в координатах $\ln p - 1/T$ изменяет знак. Обычные условия адсорбционных измерений, как правило, удовлетворяют этому требованию.

Теплота q_{st} имеет достаточно ясный физический (термодинамический) смысл, и ее можно рассматривать как функцию любых двух переменных (бивариантная система) из набора (p, Γ, T, ϕ). В силу (13) мы можем распространить это утверждение и на $\bar{q}_{cal}$. Для полного описания адсорбционной системы с последующим определением теплоемкостей достаточно иметь набор $\bar{q}_{cal}(\Gamma)$ при разных температурах в определенном температурном интервале (чем больше значений температур, при которых проводились измерения $\bar{q}_{cal}(\Gamma)$, тем точнее будут дальнейшие вычисления), а также изотермы адсорбции $\Gamma = \Gamma(p)$ при тех же температурах. Такие подробные экспериментальные данные встречаются в литературе нечасто (см., например, [18]), поэтому расчеты теплоемкостей по схеме, приведенной ниже, по-видимому, до сих пор никем не проводились. По необходимости вычисления температурной и концентрационной (функция от Γ) зависимости теплоемкостей приходится проводить численными методами. Аналитическая, а по существу эмпирическая, формула для $\tilde{C}_p^s(T)$ и то лишь для области Генри, была получена только в [10]. Делались попытки использовать для расчета теплоемкости различные модели (модель полимолекулярной адсорбции по Брунауэру, Эмметту и Теллеру [19], модель молекулярных ассоциатов [20] и др.), но, по нашему мнению, при современном уровне молекулярной теории адсорбции прямая обработка первичных экспериментальных данных предпочтительнее.

Перейдем теперь к выводу уравнений связи между различными, формально определенными разностями теплоемкостей и к обсуждению получаемых соотношений. Будем оперировать с величинами $\bar{q}$ и $\tilde{q}$, учитывая (13) и не расшифровывая их конкретно. Если $\bar{q} = \bar{q}(p, T)$, то

$$d\bar{q} = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial p}\right)_T dp. \qquad (14)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_\Gamma = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma = \\ = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma. \qquad (15)$$

Используя приведенные выше обозначения, получаем

$$\Delta\bar{C}_\Gamma = \Delta\bar{C}_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma = \\ = \Delta\bar{C}_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \frac{p}{RT^2} q_{st}. \qquad (16)$$

Здесь использовано определение (11). Если примем, что $\bar{q} = \bar{q}_{cal} \cong q_{st}$, то (16) удобно записать в виде

$$\Delta\bar{C}_\Gamma = \Delta\bar{C}_p + \left(\frac{\partial \bar{q}_{cal}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \frac{p}{RT^2} \bar{q}_{cal}. \qquad (17)$$

Отметим, что сходная по виду, но ошибочная по существу формула была получена ранее в работе [21]. С помощью формулы (17) можно обрабатывать описанный выше массив данных: $\bar{q}_{cal} = \bar{q}_{cal}(\Gamma, T)$ и $\Gamma = \Gamma(p, T)$. Из этой обработки определяются производные: $(\partial \bar{q}_{cal}/\partial T)_\Gamma$, $(\partial \bar{q}_{cal}/\partial \Gamma)_T$ и $(\partial \Gamma/\partial p)_T$. В результате находим $\Delta\bar{C}_p$. А зная из справочников $\tilde{C}_p^G(T) = \tilde{C}_p^{\circ G}(T)$, легко вычислить $\bar{C}_p^s(\Gamma, T)$ (см. (1)).

Интегральную теплоту $\tilde{q}$ (=$\tilde{q}_{cal}$) можно найти непосредственно из эксперимента, суммируя последовательные тепловые эффекты для серии впусков, или численно интегрируя зависимость $\bar{q}_{cal}$ от Γ (9). Используя формулу, аналогичную (14), и далее следуя описанным выше путем, получаем

$$\Delta\tilde{C}_\Gamma = \Delta\tilde{C}_p + \left(\frac{\partial \tilde{q}_{cal}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \frac{p}{RT^2} \bar{q}_{cal}, \qquad (18)$$

откуда определяем $\Delta\tilde{C}_p$ и $\tilde{C}_p^s(\Gamma, T)$ (см. (5)). Подчеркнем, что во все формулы входят только *интенсивные* величины.

Теперь найдем таким же способом другую серию формул, рассматривая $\bar{q}$ как функцию ϕ и T. Из (14) следует

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_\phi = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\phi. \qquad (19)$$

Согласно известному соотношению [16], производную $(\partial p/\partial T)_\phi$ можно преобразовать. В результате получаем

$$\Delta\bar{C}_\phi = \Delta\bar{C}_p + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial \Gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p}\right)_T \frac{p}{RT^2} \left(\tilde{q} - \frac{\phi}{\Gamma}\right), \qquad (20)$$

где $\bar{q}$ и $\tilde{q}$ можно заменить на $\bar{q}_{cal}$ и $\tilde{q}_{cal}$. И для интегральных теплоемкостей имеем

$$\Delta\tilde{C}_\phi = \Delta\tilde{C}_p + \left(\frac{\partial\tilde{q}}{\partial\Gamma}\right)_T\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial p}\right)_T\frac{p}{RT^2}\left(\tilde{q} - \frac{\phi}{\Gamma}\right), \qquad (21)$$

В случае формул (19)–(21) удобно воспользоваться найденными из эксперимента (см. выше) значениями $\Delta\bar{C}_p$ и $\Delta\tilde{C}_p$, вычисленными ранее производными и рассчитанной по (4) величиной ϕ и найти соответственно величины $\Delta\bar{C}_\phi$ и $\Delta\tilde{C}_\phi$. Такой порядок вычислений представляется наиболее рациональным.

Итак, получены четыре соотношения между теплоемкостями, вернее, разностями теплоемкостей. В связи с этими соотношениями можно сделать следующие замечания.

1. В области Генри (индекс 1) теплоты адсорбции по определению не зависят от Г, т.е. $\bar{q}_1 = \tilde{q}_1$. Поэтому будут справедливы соотношения:

$$\Delta\bar{C}_{p,1} = \Delta\bar{C}_{\Gamma,1} = \Delta\bar{C}_{\phi,1}, \qquad (22)$$

$$\Delta\tilde{C}_{p,1} = \Delta\tilde{C}_{\Gamma,1} = \Delta\bar{C}_{\phi,1}, \qquad (23)$$

а также $\bar{C}^s_{p,1} = \tilde{C}^s_{p,1}$, $\bar{C}^s_{\Gamma,1} = \tilde{C}^s_{\Gamma,1}$, $\bar{C}^s_{\phi,1} = \tilde{C}^s_{\phi,1}$ и $\bar{C}^s_{p,1} = \bar{C}^s_{\Gamma,1} = \bar{C}^s_{\phi,1}$, $\tilde{C}^s_{p,1} = \tilde{C}^s_{\Gamma,1} = \tilde{C}^s_{\phi,1}$.

2. Во многих случаях $(\partial\bar{q}/\partial\Gamma)_T < 0$. Но и величины $\Delta\bar{C}_p$ и $\Delta\tilde{C}_p$ также меньше нуля. Тогда разности $\Delta\bar{C}_\Gamma$, $\Delta\bar{C}_\phi$ и $\Delta\tilde{C}_\Gamma$, $\Delta\tilde{C}_\phi$ по абсолютной величине не больше, чем соответственно $\Delta\bar{C}_p$ и $\Delta\tilde{C}_p$.

3. Возникает вопрос, как правильно расшифровать величины, стоящие в левых частях формул (17), (18), (20) и (21). Выше уже отмечалось, что в литературе в случае равновесия жидкость–пар "лишние" слагаемые, получаемые для величины $(d\Delta H_{исп}/dT)_{eq}$, где $\Delta H_{исп}$ – теплота парообразования, а индекс "eq" указывает, что производная берется вдоль кривой равновесия между жидкостью и паром, алгебраически прибавляют к теплоемкости пара [13, 15]. Появление дополнительного слагаемого в приведенных выше формулах с физической точки зрения понятно. Полагая постоянной, например, величину Г, мы по существу превращаем адсорбционную систему в моновариантную (изостерические условия). При изменении температуры на dT система переходит в новое состояние равновесия вдоль изостеры (Г = const). При этом мы должны компенсировать *десорбцию* части молекул, находившихся у поверхности в предыдущем состоянии равновесия (при температуре T) за счет повышения температуры.

Эта компенсация требует затраты энергии на сжатие газа, чтобы а) перевести часть его в адсорбированную фазу и б) создать новую равновесную газовую фазу. За счет этого и возникает поправка, которая по существу к собственно теплоемкости вещества отношения не имеет, а является скорее добавочным "температурным коэффициентом", если мы пользуемся не $\Delta\bar{C}_p$ ($\Delta\tilde{C}_p$), а формально аналогичными по виду величинами, но с другими индексами. Аналогичное рассуждение справедливо и для условия ϕ = const. Чисто формально мы можем определить величины $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\bar{C}^s_\phi$ и соответствующие интегральные "теплоемкости", причем для идеального газа изменение индекса не должно повлиять на величину теплоемкости газа (см. выше), поскольку его темлоемкость зависит только от температуры. Здесь мы приписали добавочный член без должного обоснования теплоемкостям $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\bar{C}^s_\phi$.

4. Поскольку по определению (11) $q_{st} = \tilde{H}^G - \bar{U}^s$, мы можем продифференцировать это соотношение почленно по температуре и приписать производным любой индекс (p, Г, ϕ). Пусть p = const (постоянство давления можно "теоретически" обеспечить введением инертного, "неадсорбирующегося" газа, либо его удалением из системы). Тогда $(\partial\tilde{H}^G/\partial T)_p = \tilde{C}^G_p$. Величину $(\partial\bar{U}^s/\partial T)_p$ *определим* как теплоемкость $\bar{C}^s_p$. Соответственно определяется и величина $\tilde{C}^s_p$, которую, таким образом, можно рассчитать непосредственно из эксперимента, не прибегая ни к каким моделям адсорбционной фазы. Ей в общем случае трудно приписать какой-то совершенно ясный физический смысл вследствие ее избыточного характера, но именно ее следует в первую очередь сравнивать с теплоемкостями жидкости и газа.

Пусть теперь Г = const. Как уже отмечалось, $(\partial\tilde{H}/\partial T)_\Gamma = \tilde{C}^G_p$, а производную $(\partial\bar{U}^s/\partial T)_\Gamma$ следует развернуть с помощью соотношения, подобного (15). Учитывая, что $(\partial\tilde{H}_g/\partial p)_T = 0$, нетрудно получить следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial\bar{U}^s}{\partial T}\right)_\Gamma \equiv \bar{C}^s_\Gamma = \bar{C}^s_p + \left(\frac{\partial\bar{U}^s}{\partial\Gamma}\right)_T\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial p}\right)_T\frac{p}{RT^2}\bar{q}. \qquad (24)$$

Из всего изложенного как будто следует, что поправочный член, аналогичный входящему в (15), действительно должен скорее быть отнесен к $\bar{C}^s_\Gamma$, а не к $\tilde{C}^G_p$, хотя, вообще говоря, из-за структуры уравнения (15) и других этот вопрос можно считать непринципиальным (вернее, неоднозначным), поскольку из эксперимента мы получаем только *разности* теплоемкостей, а отнесение поправки к тому или другому члену этой разности (как, кстати, и в системе жидкость–пар) содер-

жит, по-видимому, элемент произвола. Возможно, разности теплоемкостей для адсорбционных систем было бы так же целесообразно сравнивать с соответствующими разностями для систем жидкость–пар и твердое тело–пар, как и сами теплоемкости.

Как уже отмечалось, для расчетов по приведенным формулам требуются довольно обширные экспериментальные данные по зависимости теплот адсорбции от T и Г. Такие расчеты теплоемкостей $\tilde{C}^s_p$ и $\tilde{C}^s_\Gamma$ и их зависимости от T и Г приводятся в [22] для системы бензол–фторированное углеродное волокно (исходные данные взяты из [18]). Теплоемкости адсорбированного бензола сравниваются с его теплоемкостями в жидком и газообразном состояниях. Эти результаты следует рассматривать как предварительные, учитывая не очень высокую точность вычислений, что связано с большим и неравномерным шагом по температуре, а также сложным характером зависимости $\bar{q}_{cal}$ от Г. Однако очевидно, что вклад поправочного члена в (18) значителен, так что величина $\tilde{C}^s_\Gamma$ всюду (существенно) превышает $\tilde{C}^s_p$, как это и следует из (24), если $(\partial \bar{U}^s/\partial\Gamma)_T > 0$, а $(\partial q/\partial\Gamma)_T < 0$. Вопрос о физическом смысле величины $\bar{U}^s$ и ее зависимости от Г требует отдельного рассмотрения.

Некоторые положения данной работы не являются общепринятыми и могут служить предметом дискуссии. Автор будет благодарен за все замечания по обсуждаемым здесь вопросам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хилл Т.Л.* // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276–327.
2. *Steele W.A.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 349 p.
3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
6. *Пейс Е.* // Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 98–114.
7. *Bertush T.I., Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Petrova R.S.* // Chromatographia. 1970. V. 3. № 8. P. 369.
8. *Vidal-Madjar C., Gonnord M.-F., Goedert M. et al.* // J.Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 732.
9. *Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 535.
10. *Лопаткин А.А., Шония Н.К.* // Там же. 1999. Т. 73. № 10. С. 1769.
11. *Лопаткин А.А.* // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1987. С. 89–127.
12. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. 344 с.
13. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.; Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1953. 611 с.
14. *Тер-Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 219 с.
15. *Majer V., Svoboda V., Pick J.* Heats of Vaporization of Fluids. Praha: Academia, 1989. 344 p.
16. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
17. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. L.: Longmans, 1966. 432 p.
18. *Кузнецов Б.В., Морева А.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1879.
19. *Березин Г.И., Киселев А.В.* // Там же. 1966. Т. 40. № 8. С. 1702.
20. *Berezin G.I., Kiselev A.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 1345.
21. *Бакаев В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 12. С. 2648.
22. *Морева А.А., Лопаткин А.А., Кузнецов Б.В.* // Тез. докл. VI Всеросс. симп. "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов". М.: ИФХ РАН, 2000. С. 91.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1058–1062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МАГНИТОАКТИВНЫЕ ГРАФИТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

© 2001 г. В. Н. Горшенев*, А. А. Овчинников*, Ю. Н. Новиков**

Российская академия наук

** Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.

Синтезированы терморасширенные графиты, содержащие Fe, Co или Ni и их соединения изучены физико-химические свойства. На основании данных электронной микроскопии и рентгенофазовых исследований проанализированы структурно-морфологические параметры углеродной матрицы и соединений металла на ее поверхности. Определена сорбционная емкость полученных терморасширенных магнитных графитов по отношению к нефти.

Одна из важных экологических задач – создание сорбентов и сорбционных композиций для локализации и сбора разливов углеводородных продуктов с водной поверхности и поверхности земли, образующихся в результате техногенных катастроф [1–7]. Особое место среди таких материалов занимают магнитоактивные сорбенты, которые, обладая высокой сорбционной емкостью обычных сорбентов, позволяют проводить удаление нефтезагрязнений с поверхности воды и земли с использованием магнитного поля, т.е. более простым методом, чем использование сорбционных колонок. Для связывания нефтепродуктов частицами сорбентов и последующего удаления их с использованием неоднородного магнитного поля в настоящее время предложено несколько типов сорбентов:

а) сорбенты, состоящие из частиц ферромагнитных материалов (например, оксидов железа), гидрофобизированных полиметилсилоксаном [8];

б) сорбенты из ферромагнитного материала, в которых поверхность модифицирована углеродом, кремнием или полимерами [9,10];

в) пористые сорбенты неорганического или органического происхождения, которым приданы магнитные свойства либо за счет внедрения высокодисперсных ферромагнитных частиц, либо за счет формирования на их поверхности физико-химическими методами магнитных кластеров [9–11].

В настоящей работе синтезированы магнитоактивные сорбенты на основе металлосодержащих терморасширенных графитов (ТРГ) и исследованы их физико-химические свойства. Предварительные результаты приведены в [12]. Интерес к такого типа сорбентам [13] связан с тем, что ТРГ обладают гидрофобными свойствами, высокой емкостью по отношению к углеводородам и в ряде случаев имеют низкую насыпную массу (~2 г/л), позволяющую сорбентам находиться на поверхности воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения магнитных ТРГ использовали три вида углеродных материалов: природный малозольный графит ГСМ-1 Завальевского месторождения (Украина), содержащий 0.5 мас.% золы; киш-графит ГМ-40К, получаемый из железо-графитовых отходов металлургического производства и содержащий 33.7% железа в виде Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и синтетический металлографит (СИН), получаемый при термокаталитическом распаде CO-содержащих газов на оксиде никеля и содержащий 34.5% никеля в основном в виде Ni.

Магнитные сорбенты на основе ГСМ-1 и соединений Co или Ni получали в несколько стадий [14]. На первой стадии из ГСМ-1 по бисульфатной технологии с использованием азотной кислоты в качестве окислителя получали окисленный графит, который путем термообработки в течение 1 ч в атмосфере сухого очищенного аргона при 800 или 1000°C превращали в ТРГ. На второй стадии полученный ТРГ пропитывали раствором нитрата кобальта или нитратом никеля в ацетоне, смесь перемешивали, сушили до сыпучего состояния и полученный продукт подвергали термическому разложению в восстановительной среде водорода. В результате получали сорбенты ТРГ–Co и ТРГ–Ni. В отличие от ТРГ, киш-графит (ГМ-40К) и синтетический носитель (СИН) уже содержат большое количество металла (Fe и Ni соответственно). Поэтому для получения на их основе магнитных сорбентов необходимо было найти условия окисления углеродной части материала (при сохранении основного количества металла в углеродной матрице) и терморасширения в атмосфере аргона.

Оптимальные результаты были получены при использовании концентрированной (99.3%) азотной кислоты, которая окисляет углеродную часть

Таблица 1. Условия синтеза магнитных сорбентов на основе киш-графита ГМ-40К

Образец	τ, ч	t, °С	m_0, г/л	m_τ, г/л	Fe, %	Формы Fe	σ, Гс/г
ГМ-40К	–	–	–	790	33.7	$Fe_2O_3 > Fe_3O_4$	~19
ГрFe-1	2	–	790	705	–	Fe_2O_3 (аморф.)	–
ГрFe-2	1	600	705	175	33.9	$Fe_2O_3 \gg Fe_3O_4$	~10
ГрFe-3	1	800	705	155	36.1	$Fe_3O_4 \gg Fe_2O_3$	~29
ГрFe-4	1	1000	705	110	45.1	α = Fe	>42

Примечание. Образец ГрFe-1 получен обработкой ГМ-40К 99.3%-ной HNO_3; ГрFe-2 – ГрFe-4 – терморасширением ГрFe-1 при температуре t в течение времени τ (Терморасширение проводилось в токе сухого и чистого аргона в режиме термоудара с последующим прогреванием в течение 1 ч); m_0 и m_τ – насыпная масса исходного и конечного соединений; σ – удельная намагниченность.

Таблица 2. Условия синтеза магнитных сорбентов из металлоуглеродного носителя СИН, содержащего 37% Ni

Образец	τ, ч	t, °С	m_0, г/л	m_τ, г/л	Ni, %	Формы Ni	σ, Гс/г
СИН	–	–	870	–	34.5	Ni	16
ГрNi-1	12	–	870	720	–	$Ni(OH)_2$, NiO	–
ГрNi-1а	1	950	720	464	–	–	18
ГрNi-2	12	–	870	833	–	$Ni(\overline{OH})_2$, NiO	0.28
ГрNi-3	1	400	833	386	34.7	NiO(кр.) ≫ Ni(ам.)	1.1
ГрNi-4	1	600	833	354	40.2	Ni(кр.) ≫ NiO(кр.)	19
ГрNi-5	1	800	833	319	42.2	Ni	23
ГрNi-6	1	1000	833	316	45.5	Ni	23

Примечание. Образцы ГрNi-1 и ГрNi-2 получены обработкой СИН 60%- и 99.3%-ной HNO_3 соответственно; образец ГрNi-1а – терморасширением ГрNi-1, образцы ГрNi-3 – ГрNi-6 – терморасширением ГрNi-2; см. также примечание к табл. 1.

материала, образуя нитраты графита, и существенно не растворяет металл. После обработки азотной кислотой сорбент отмывали водой от избытка кислоты, сушили до сыпучего состояния и подвергали термообработке в режиме термоудара при различных температурах. В табл. 1 и 2 приведены условия получения магнитных сорбентов из ГМ-40К и СИН.

Рентгенофазовое исследование проводилось на дифрактометре "Дрон-3", CuK_α-излучение, Ni-фильтр. Исследование методом растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором проводили на приборах PSEV-500-EDAX при ускоряющем напряжении 25 кВ и токах зонда 10^{-10} А. Время набора сигнала варьировалось от 10^2 до 10^{10} с. Для фиксации гранул сорбента на специальных приборных столиках использовали токопроводящий клей. Магнитные измерения выполняли при 25°С на весах Фарадея "Bruker B-E15"

Оценку сорбционных свойств магнитных сорбентов проводили по отношению к Самотлорской нефти с вязкостью 18–19 мПс. Определение сорбционной емкости графитовых порошков проводили в разборном тефлоновом цилиндре. В открытую нижнюю часть цилиндра помещали тонкий диск стеклоткани, который с помощью тефлоновой прокладки поджимали верхним вставным тефлоновым цилиндром. Порошок сорбента помещался на стеклоткань во внутреннюю часть тефлоновой конструкции. Нижняя часть конструкции соприкасалась с нефтью. В течение 10–15 с образец сорбента массой 0.20 г пропитывался нефтью. Общее время пропитки составляло 3 мин. Для образцов ТРГ с малой насыпной массой время пропитки нефтью увеличивалось до 10 мин. После пропитки образца часть нефти стекала, а порошок сорбента с нефтью взвешивался на электронных весах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитные сорбенты на основе ТРГ. Изучение физико-химических свойств ТРГ-Со и ТРГ-Ni показало, что они в существенной степени определяются свойствами исходного ТРГ. Так, из ТРГ с насыпной массой m = 7.2 г/л (удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составляла 20 м^2/г) был получен ТРГ-Со, содержащий 30% Со и имеющий m = 25 г/л, а из ТРГ с m = 16.0 г/л (удельная поверхность 13 м^2/г) был получен ТРГ-Ni, содержащий 30% и имеющий m = 59.0 г/л. Сопоставление приведенных выше данных показывает, что введение в ТРГ 30% Со или Ni увеличивает m в 3.4–3.7 раза. Рентгенофазовое исследование подтвердило, что как Со, так и Ni в полученных сорбентах присутствуют в виде металла, а из данных спектров ха-

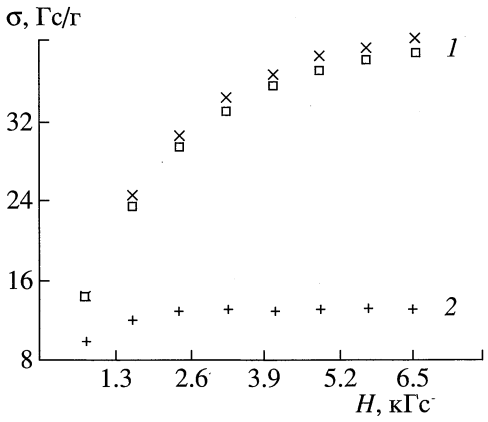


Рис. 1. Зависимости удельной намагниченности (σ) от напряженности магнитного поля (*H*) для образцов ТРГ/Co (*1*) и ТРГ/Ni (*2*).

рактеристического рентгеновского излучения следует, что в этих образцах отсутствуют другие элементы в заметных количествах.

Для полученных сорбентов были определены зависимости удельной намагниченности от величины магнитного поля. Как видно из рис. 1, величина удельной намагниченности насыщения для ТРГ-Co (39 Гс/г, кривая *1*) существенно превышает аналогичную величину для ТРГ-Ni (13 Гс/г, кривая *2*), что преимущественно связано с большей величиной магнитной восприимчивости металлического кобальта по сравнению с металлическим никелем.

Электронно-микроскопическое исследование полученных сорбентов (результаты в виде микрофотографий представлены на рис. 2) показало, что в материалах можно выделить несколько уровней организации, которые определяют их структурно-морфологические и фазовые характеристики. Первый – макроуровень – определяет размер и форм-фактор гранул материала; второй – определяет характер распределения металла или его соединений на поверхности гранул, третий – характер химического и фазового состояния металла; четвертый – степень совершенства кристаллической решетки углерода.

Гранулы материалов ТРГ-Co и ТРГ-Ni аналогичны по своим размерам и форме и схожи с гранулами исходного ТРГ (рис. 2). В первом приближении это овальные частицы со средними размерами $0.8 \times 0.4 \times 0.4$ мм, причем во всех случаях при съемке с разрешением до 100 нм видна слоистая структура углеродного компонента, хотя и неявно выраженная. Металл на поверхности частиц распределен в виде кластеров и агрегатов. Размеры кластерных образований ~100 нм, агрегатов – до 1 мкм. Характер распределения Co и Ni на соответствующих образцах отличается. Так, если Ni распределен на поверхности ТРГ достаточно равномерно, то Co формирует на поверхности

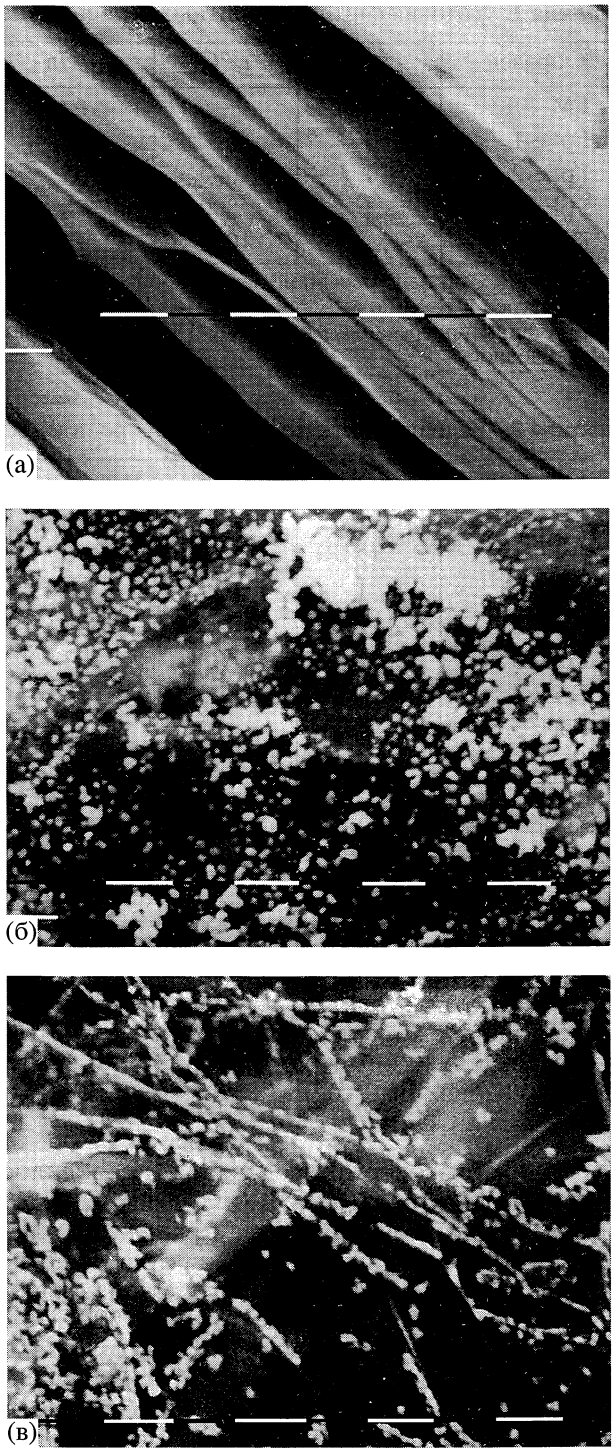


Рис. 2. Микрофотографии ТРГ (а), ТРГ/Ni (б) и ТРГ/Co (в). Масштабная линейка 1 мкм.

ТРГ характерные "декорирующие" поверхность структуры (рис. 2).

Магнитные сорбенты на основе киш-графита ГМ-40К. В табл. 1 приведены условия синтеза и физико-химические свойства сорбентов на основе ГМ-40К. Видно, что насыпная масса конеч-

ного магнитоактивного сорбента существенно зависит от температуры термоудара, уменьшаясь с ее повышением; содержание железа в магнитоактивных сорбентах растет с повышением температуры термообработки, достигая 45.1% (33.7%) в исходном ГМ-40К. Подобное изменение содержания железа связано с рядом причин. С одной стороны, при обработке ГМ-40К азотной кислотой происходит частичное растворение железа, о чем свидетельствуют анализы фильтрата на содержание железа. С другой стороны, в процессе такой обработки происходит окисление углеродной части ГМ-40К с образованием частично окисленного графита, содержащего группы С–ОН, СООН, С=О, С–О–С, а также оксида и диоксида углерода. Последующая термообработка окисленного ГМ-40К (ГрFe-1) приводит к разложению окисленной части графита и удалению углерода в виде СО и CO_2 [15], причем разложение протекает тем глубже, чем выше температура термообработки. Это, по-видимому, является основной причиной увеличения содержания железа в сорбентах с ростом температуры их термообработки. Другая причина состоит в том, что с ростом температуры термообработки происходит постепенное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и Fe (табл. 1), что также приводит к увеличению содержания железа в сорбентах.

Исследование зависимости удельной намагниченности (б) от напряженности магнитного поля (рис. 3) показало, что величина удельной намагниченности насыщения ГрFe-2 (~10 Гс/г, кривая *1*) меньше, чем для исходного ГМ-40К (~19 Гс/г, кривая *4*). Учитывая одинаковое содержание железа в этих образцах, можно полагать, что различие величин σ связано с различным содержанием в них магнитных и немагнитных форм железа. Для ГрFe-3 и ГрFe-4 значения удельной намагниченности насыщения (кривые *2* и *3*) составляют ~29 Гс/г и 42 Гс/г соответственно и существенно превышают аналогичное значение для исходного ГМ-40К (~19 Гс/г, кривая *4*). Тот факт, что при переходе от ГМ-40К к ГрFe-4 содержание железа в сорбентах возрастает в 1.3 раза, а удельная намагниченность насыщения возрастает более чем в 2.2 раза, позволяет считать основной причиной увеличения удельной намагниченности насыщения изменение форм железа в сорбентах.

Среди различных форм железа, которые могут присутствовать в сорбентах, можно выделить три основных, которые по величине магнитной восприимчивости располагаются в следующий ряд: $Fe_2O_3 < Fe_3O_4 < \alpha$-Fe, причем магнитная восприимчивость каждой из этих форм существенно зависит от размеров кластеров этих веществ и их структурной упорядоченности, уменьшаясь при уменьшении размеров кластеров и увеличении степени аморфности структуры этих кластеров.

Рентгенофазовое исследование образцов ГМ-40К и ГрFe показало, что в ГМ-40К и ГрFe-2 железо находится в виде Fe_3O_4 и Fe_2O_3, причем содержание Fe_2O_3 в ГрFe-2 существенно выше, чем в ГМ-40К. В ГрFe-1 железо присутствует в виде сильно аморфизированного Fe_2O_3. Это указывает, что термообработка ГрFe-1 при 600°С способствует частичному восстановлению Fe_2O_3 до Fe_3O_4. Бóльшая удельная намагниченность насыщения Fe_3O_4 по сравнению с Fe_2O_3 позволяет объяснить увеличение удельной намагниченности насыщения при переходе от ГМ-40К к ГрFe-2. Согласно рентгенофазовым исследованиям, термообработка ГрFe-1 при 800 (ГрFe-3) и при 1000°С (ГрFe-4) приводит к дальнейшему восстановлению Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и до α-Fe соответственно, по-видимому, за счет углеродного компонента сорбента. Образование Fe_3O_4 и α-Fe, обладающих большей магнитной восприимчивостью по сравнению с Fe_2O_3, является основной причиной повышения удельной намагниченности насыщения при переходе от ГрFe-2 к ГрFe-3 и к ГрFe-4.

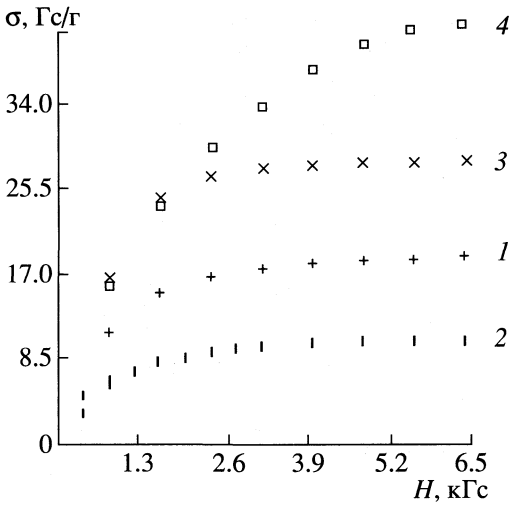


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности (σ) от напряженности магнитного поля (*H*) для образцов ГМ-40К (*1*); ГрFe-2 (*2*), ГрFe-3 (*3*) и ГрFe-4 (*4*).

Магнитные сорбенты на основе синтетического металлографита СИН. В табл. 2 приведены условия синтеза и физико-химические свойства сорбентов на основе СИН. Видно, что обработка СИН 60%-ной азотной кислотой и последующая термообработка при 950°С приводит к уменьшению насыпной массы сорбента в 1.9 раза. Использование на стадии окисления 99.3%-ной азотной кислоты и последующая термообработка позволяют снизить насыпную массу сорбента в 2.3–2.8 раза, причем повышение температуры термообработки от 400 до 1000°С приводит к уменьшению *m*. Однако конечная величина *m* в 3 раза больше, чем в случае сорбентов, полученных из ГМ-40К, хотя содержание металла в них примерно одинаково. Это может быть связано с несовершенством кристаллической структуры графитовой фа-

Таблица 3. Характеристика емкости магнитоуглеродных сорбентов по отношению к нефти

№	Образец	Me, %	m, г/л	E
1	ТРГ	0	4	50.0 ± 55.0
2	ТРГ	0	16	35.0 ± 39.0
3	ТРГ-Co	30.0	25	18.5 ± 19.5
4	ТРГ-Ni	30.0	59	10.0 ± 11.0
5	ГМ-40К	48.8	790	1.2 ± 1.4
6	ГрFe-2	–	175	4.0 ± 4.5
7	ГрFe-4	–	110	8.0 ± 8.5
8	ГрNi-6	–	316	0.6 ± 0.7

Примечание. Сорбенты 3 и 4 получены из ТРГ, 6 и 7 – из ГМ-40К, 8 – из СИН; E – емкость сорбента по нефти, г нефти/г сорбента.

зы в СИН. Действительно, согласно рентгенофазовым исследованиям, в исходном СИН и в образцах ГрNi, в отличие от ГМ-40К и ГрFe, отражение 002 сильно уширено, а отражение 004 отсутствует. Исследование магнитных свойств полученных сорбентов показало, что окисленные азотной кислотой образцы СИН (ГрNi-1 и ГрNi-2) практически диамагнитны, тогда как исходный СИН, а также образцы окисленного и подвергнутого термообработке СИН обладают ферромагнитными свойствами. Как и случае ГМ-40К, увеличение температуры термообработки СИН приводит к повышению намагниченности насыщения от 19 Г (для ГрNi-4) до 23 Гс/г (для ГрNi-5 и ГрNi-6). Рентгенофазовое исследование сорбентов ГрNi показало, что в окисленных образцах ГрNi-1 и в ГрNi-2 никель присутствует преимущественно в виде $Ni(OH)_2$ и NiO, в образце ГрNi-3 (термообработан при 400°C) [NiO] ≫ [Ni], причем Ni сильно аморфизирован. Повышение температуры термообработки до 600°C приводит к обратному соотношению [Ni] ≫ [NiO], причем обе фазы хорошо кристаллические и только в исходном СИН, а также в сорбентах, полученных при температуре термообработки 800 и 1000°C (ГрNi-5 и ГрNi-6 соответственно) практически весь никель находится в виде Ni.

Емкость магнитных сорбентов по отношению к нефти. Для ряда полученных сорбентов весовым методом была проведена оценка их сорбционных свойств по отношению к самотлорской нефти с вязкостью 18–19 мПс. Результаты представлены в табл. 3. Анализ данных табл. 3 показывает, что емкость по нефти зависит, прежде всего, от насыпной массы сорбента (независимо от того, содержит ли сорбент металл) и растет с ее уменьшением. Учитывая, что ТРГ без металла (образцы 1 и 2) мало отличаются между собой по величине удельной поверхности (~20 $м^2$/г), можно полагать, что различие в сорбционной способности этих сорбентов не связано с величиной поверхности. Возможно, что основная сорбция происходит в межкристаллитном пространстве сорбента, величина которого возрастает с уменьшением насыпной массы.

Параллельно было проведено измерение содержания нефтепродуктов в воде после совмещения магнитоактивного сорбента с нефтезагрязненной водой методом ИК-спектроскопии [16]. После выдержки смеси на качалке в течение 6 ч сорбенты удалялись из воды постоянным магнитом. Результаты исследований показали, что сорбционная емкость ГМ-40К, ТРГ-Ni и ТРГ-Co по нефти составляла 1.0–1.1, 9.0–10.0 и 17.3–17.7 г/г соответственно. Эти значения находятся в хорошем соответствии с данными по весовому методу определения (см. табл. 3).

Таким образом, приведенные результаты показывают, что на основе графита и металлографитовых материалов можно создать магнитоактивные сорбенты, обладающие достаточно низкой насыпной массой и высокой сорбционной емкостью по отношению к нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные проблемы теории адсорбции // Тр. VII Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Изд-во ПАИМС, 1995. Т. 1. С. 125.
2. *Кормак Д.* // Борьба с загрязнениями моря нефтью и химическими веществами. М.: Транспорт, 1989.
3. *Тимашев С.Ф.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2292.
4. *Сандуляк А.В.* // Магнито-фильтрационная очистка жидкостей и газов. М.: Химия, 1988.
5. *Тув И.А.* // Судовые технические средства предотвращения загрязнения водоемов нефтепродуктами. М.: Транспорт, 1976. С. 129.
6. US Patent. № 5380431.1995. L02G 15/04.
7. US Patent. № 5753108.1998. E02B 15/04.
8. А.с. СССР, № 350758, 1972. МКИ C02C5/02.
9. Патент США № 3803033, 1974. МКИ 210-40, C02C5/02.
10. А.с. СССР № 772065, 1979. МКИ C02F1/28.
11. *Брык М.Т., Яковенко Н.М.* // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 2. С. 186–187.
12. *Овчинников А.А., Горшенев В.Н., Филиппов В.И., Новиков Ю.Н.* // Химия и проблемы экологии. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1998. № 3. С. 339.
13. *Шония Н.К., Власенко Е.В., Филатова Г.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2223.
14. *Chung D.* // J. Material Sci. 1989. V. 22. P. 4190.
15. *Titelman G.I., Gelman V.N., Isaev Yu.V., Novikov Yu.N.* // Materials Sci. Forum. 1992. V. 91–93. Pt. 1. P. 213.
16. *Дмитриев М.Т., Казина Н.И., Пинигина И.А.* // Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. М.: Химия, 1989. С. 314.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1063–1067

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 534.544.4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ *о*-БЕНЗОХИНОНОВ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2001 г. Н. П. Макаренко*, Т. И. Куликова*, Н. О. Дружков*, В. К. Черкасов*, Я. И. Яшин**

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

***Открытое акционерное общество "Цвет", Дзержинск*

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Изучены закономерности удерживания замещенных *о*-бензохинонов в нормально-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что удерживание 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов увеличивается с уменьшением стерических констант алкильных заместителей. Установлено влияние электронных и стерических эффектов на удерживание 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов. Определены оптимальные условия разделения и анализа конечных продуктов реакций присоединения алкильных производных Cd, Zn и фениллития к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону.

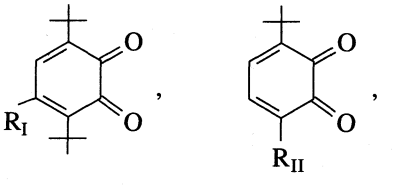
Метод нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) впервые применен для исследования продуктов реакций металлоорганических соединений R_2M с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном (1), где R = Ph, Me, Et, Pr, Pr^i, Bu^t, а M = Cd, Zn. С помощью различных физико-химических методов (ИК-, электронной спектроскопии, ЯМР, ЭПР и масс-спектрометрии) было установлено, что алкильные заместители у атома металла существенно влияют на направление исследуемых реакций и на выход алкилзамещенных продуктов [1, 2]. ВЭЖХ подтверждает это при проведении контроля стадий синтеза и определении чистоты продуктов при комнатной температуре. Однако нельзя в полной мере реализовать возможности ВЭЖХ без знаний основных закономерностей удерживания соединений на различных адсорбентах и выбора на этой основе оптимальных условий аналитического или препаративного разделения. Удерживание в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ очень сильно зависит от степени экранирования полярных функциональных групп различными заместителями в анализируемых соединениях [3, 4], поэтому метод можно эффективно использовать не только для полного разделения различных пространственно затрудненных производных, но и для оценки степени экранирования тех или иных групп заместителями и изменения распределения электронной плотности в молекулах. Изучение закономерностей удерживания, связанных со структурой молекул, в ВЭЖХ – одно из актуальных и активно развивающихся направлений в хроматографии. По этим вопросам выходит от 50 до 100 публикаций в год. Конечная цель их – установление связей удерживания с химической или биологической активностью исследуемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения были выполнены на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром 1А". Разделительные колонки из нержавеющей стали 64 × 2 мм; адсорбент Силасорб 600 (фирма "Lachema", Чехия), размер зерен 5 мкм, средний диаметр пор 7.5 нм, удельная поверхность 550 ± 100 м^2/г); элюент – гексан с добавками тетрагидрофурана (ТГФ), скорость элюента 0.2 см^3/мин, детектор – УФ-спектрофотометр с переменной длиной волны (λ_1 = 230 нм, λ_2 = 254 нм), t = 20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оптимизации условий разделения и последующего анализа синтезируемых замещенных *о*-бензохинонов были изучены закономерности удерживания в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ серии замещенных *о*-бензохинонов:



где R_I = Me, Et, Pr, Pr^i, Ph; R_{II} = Me, Et, Pr, Pr^i, Bu^t, Ph.

В жидкостной хроматографии [5] на полярном адсорбенте (из неполярного углеводородного или слабополярного элюента) удерживание поляр-

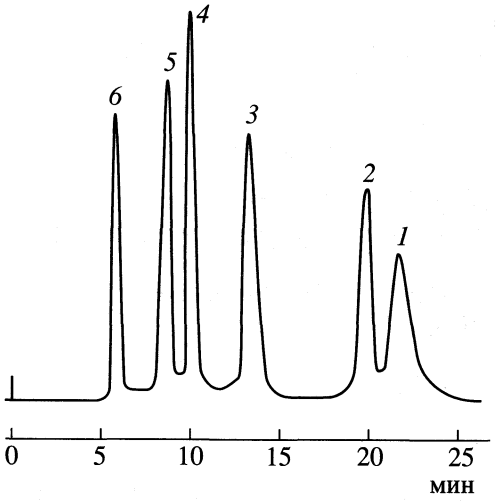


Рис. 1. Хроматограмма разделения искусственной смеси 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов. Элюент смесь гексана и ТГФ (200 : 1), скорость элюента 0.2 $см^3$/мин; $R_П$ = Me (*1*), Ph (*2*), Et (*3*), Pr (*4*), Pr^i (*5*) и Bu^t (*6*).

ных молекул, не имеющих длинных углеводородных цепей, преимущественно определяется их специфическим межмолекулярным взаимодействием (ММВ) с адсорбентом. В этом случае при адсорбции функциональные полярные группы исследуемых молекул взаимодействуют с полярными группами поверхности адсорбента, в нашем случае с гидроксильными группами силикагеля, т.е. имеет место полярное ориентационное специфическое взаимодействие. Для сокращения времени удерживания в случае сильных специфических взаимодействий адсорбат–адсорбент увеличивают полярность элюента, т.е. используют специфичность конкурирующего ММВ адсорбат–элюент. Удерживаемые объемы исследуемых веществ будут определяться специфическими взаимодействиями адсорбата и элюента с полярной поверхностью адсорбента. Неспецифическое ММВ с адсорбентом метильных и метиленовых групп полярных молекул адсорбата обычно не играет существенной роли, так как эти группы имеются и в элюенте. Вклад неспецифического ММВ адсорбат–элюент при этом также мал по сравнению со вкладами специфического ММВ адсорбат–адсорбент. Специфическое ММВ в этом случае может включать водородные связи (например, с гидроксильными группами поверхности силикагеля). Поэтому удерживание в сильной степени определяется доступностью полярных групп поверхности для полярных групп молекул исследуемого вещества. Для оптимального проявления специфического ММВ анализируемая молекула должна быть определенным образом ориентирована относительно полярных групп на поверхности адсорбента.

При разделении пространственно затрудненных *о*-бензохинонов в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ основной вклад в удерживание вносят функциональные C=O-группы, поэтому разделение исследуемых замещенных *о*-бензохинонов должно сильно зависеть от природы заместителя в положениях 3, 6 к функциональным C=O-группам. Это следует из данных рис. 1: с уменьшением длины алкильного заместителя в положении 3 сильно увеличивается удерживание соединений вследствие уменьшения экранирования C=O-групп. Если рассматривать зависимость удерживания 3-фенил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинона только от стерической константы заместителя, то время удерживания этого соединения должно было бы быть наименьшим, так как значение стерической константы фенильного заместителя по сравнению с исследуемыми алкильными наибольшее (константа Чартона 1.66). Очевидно, фенильный заместитель вносит дополнительный вклад в общее ММВ *о*-бензохинона с поверхностью адсорбента по сравнению с алкильными заместителями. С другой стороны, исключить влияние стерического экранирования C=O-группы фенильным заместителем нельзя, иначе время удерживания 3-фенил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинона было бы больше, чем 3-метил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.

Ранее было показано [6], что существует линейная зависимость между логарифмами удерживаемых объемов 2-алкилпиридинов (на силикагеле) и стерическими константами для алкильных заместителей [7]. В случае 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов (табл. 1) наблюдается уменьшение логарифмов времен удерживания и соответственно относительных (к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону) изменений энергии Гиббса

Таблица 1. Величины $\lg t'_R$ и $\Delta(\Delta G)$ в зависимости от заместителя R в 6-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне

№	R	$\lg t'_R$	$-\Delta(\Delta G)$, Дж/моль	ν (Чартона)	$-E_s$ (Тафта)	$-E_s^o$ (Пальма)	$-E_s^c$ (Хэнкока)
1	3-*трет*-бутил	0.73	–	1.24	1.54	2.14	2.46
2	3-*изо*-пропил	0.92	1046	0.76	0.47	0.85	1.08
3	3-пропил	0.98	1425	0.68	0.36	0.56	0.67
4	3-этил	1.11	2118	0.56	0.07	0.27	0.38
5	3-фенил	1.29	3132	1.66	2.31	–	–
6	3-метил	1.31	3233	0.52	0	0	0

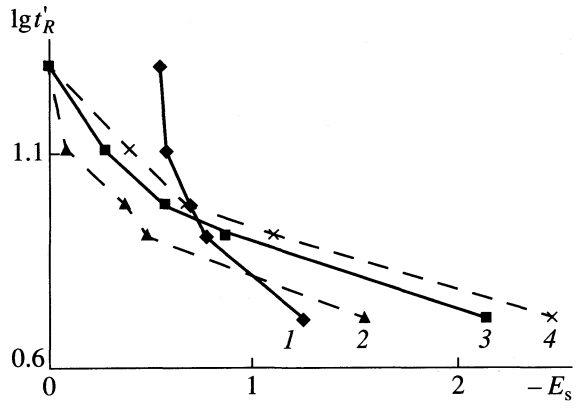


Рис. 2. Зависимости $\lg t'_R$ от стерических констант алкильных заместителей (*1* – Чартона, *2* – Тафта, *3* – Пальма, *4* – Хэнкока) для 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов.

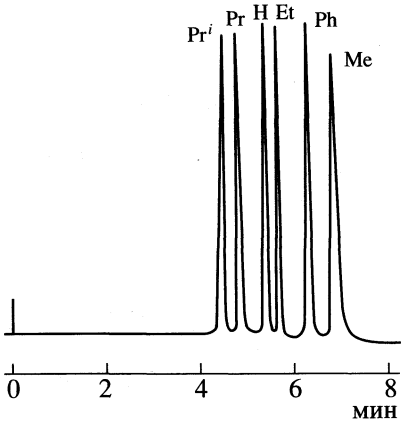


Рис. 3. Хроматограмма разделения искусственной смеси 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов. Элюент смесь гексана и ТГФ (200 : 1), скорость элюента 0.2 см^3/мин.

адсорбции $\Delta(\Delta G)$ с увеличением стерических констант алкальных заместителей. Ближе всего к линейной зависимость от стерических констант по Хэнкоку (рис. 2); зависимости от констант Тафта, Пальма и Чартона отличаются от линейных, особенно для наиболее плотно экранированного первого соединения (в положениях 3 и 6 *трет*-бутильные заместители). При сравнении с соединением, где в положениях 3 и 6 были бы *н*-бутильные заместители, зависимости были бы ближе к линейным; кроме того, возможность оценки ММВ адсорбат–элюент позволила бы улучшить корреляцию.

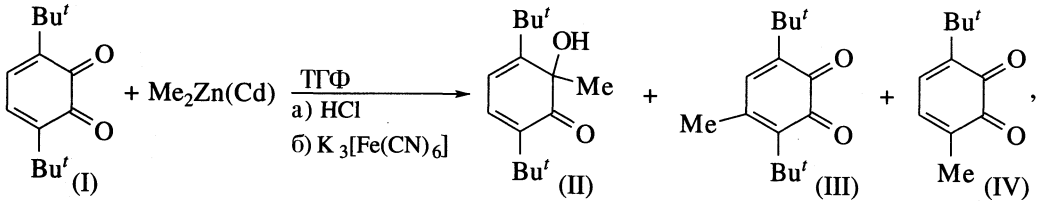
Заместители, находящиеся в положении 4 для 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов (табл. 2), практически не должны влиять на экранирование C=O-групп как в случае 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов. Но их влияние на разделение может проявляться вследствие увеличения электронной плотности на бензольном кольце; экранирования бензольного кольца; изменения ММВ адсорбат–элюент с ростом длины алкильной цепи.

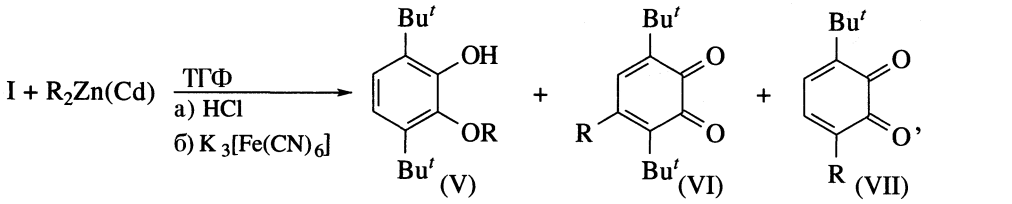
Порядок выхода 4-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов (рис. 3) согласуется с тем, что с уменьшением длины цепи алкильного заместителя ослабевает ММВ адсорбат–элюент и увеличивается время удерживания. Однако связывать различия в удерживании этой серии *о*-бензохинонов только с указанным обстоятельством не позволяет тот факт, что соединение I элюируется раньше 4-этил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Такую последовательность в удерживании можно объяснить тем, что Me- и Et-заместители, донируя электронную плотность на кольцо, усиливают тем самым общее специфическое взаимодействие молекул с поверхностью гидроксилированного силикагеля, и в то же время ММВ Me- и Et-заместителей с элюентом значительно слабее, чем у длинноцепных Pr- и Pr^i-заместителей. Фенильный заместитель обладает очень слабым донорным эффектом (σ_p = –0.01) [8], которым можно пренебречь, а увеличение времени удерживания 4-фенилил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона по сравнению с полученным для I происходит за счет дополнительного взаимодействия π-электронов бензольного ядра заместителя с силанольными группами поверхности адсорбента.

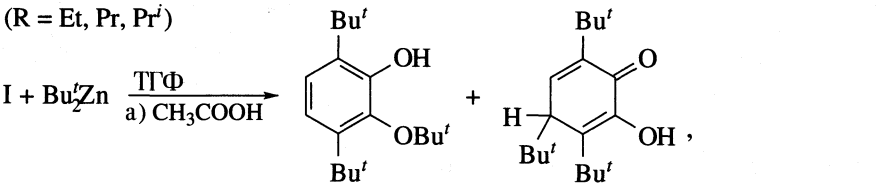
Метод нормально-фазовой ВЭЖХ оказался очень эффективным для разделения и анализа продуктов взаимодействия I с фенильными и алкильными производными Zn и Cd (схема 1).

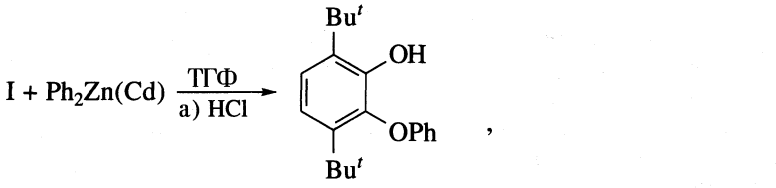
Таблица 2. Величины $\lg t'_R$ и $\Delta(\Delta G)$ в зависимости от заместителя R в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне

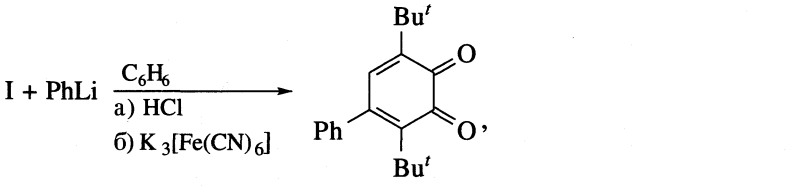
№	R	$\lg t'_R$	$-\Delta(\Delta G)$, Дж/моль	ν (Чартона)	$-E_s$ (Тафта)	$-E_s^o$ (Пальма)	$-E_s^c$ (Хэнкока)
1	4-*изо*-пропил	0.66	–399	0.76	0.47	0.85	1.08
2	4-пропил	0.70	–195	0.68	0.36	0.56	0.67
3	H	0.73	–	0	–1.24	–0.25	–
4	4-этил	0.75	81	0.56	0.07	0.27	0.38
5	4-фенил	0.79	324	1.66	2.31	–	–
6	4-метил	0.82	510	0.52	0	0	0











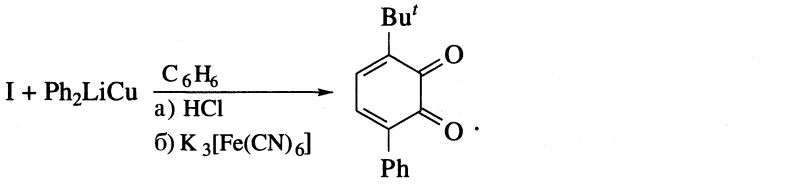


Схема 1. Реакции I с металлоорганическими соединениями: 1 – Me_2Zn; 2 – Me_2Cd; 3 – Et_2Zn; 4 – Pr_2Zn; 5 – Pr^i_2Zn; 6 – Et_2Cd; 7 – Pr_2Cd; 8 – Pr^i_2Cd; ТГФ – растворитель; а – гидролиз HCl или CH_3COOH; б – окисление щелочным раствором феррицианида калия.

Как показано выше, разделение продуктов реакций I с $R_2Zn(Cd)$, где R = Me, Et, Pr, Pr^i, Bu^t сильно зависит от алкильного заместителя в металлоорганических соединениях. Так, для метильных производных *о*-бензохинонов (рис. 4а), образующихся в результате реакции (1), (2), оптимальное соотношение гексана и ТГФ, используемых в качестве элюента, составляет 100 : 1. При переходе к исследованию продуктов, содержащих Pr-заместители (рис. 4б), применялся элюент с соотношением гексана и ТГФ, равным 200 : 1. Это связано с тем, что Pr-заместитель обладает бóльшим стерическим экранированием функциональных C=O-групп *о*-бензохинона по сравнению с Me-заместителями. Кроме того, для Pr-заместителей межмолекулярное взаимодействие адсорбат–элюент более сильное, чем для Me. Все это влияет на время удерживания продуктов реакции, в связи с чем и были изменены некоторые параметры хроматографического разделения.

Проблема разделения продуктов реакций (3), (9), содержащих Et- и Bu^t-заместители, состояла в

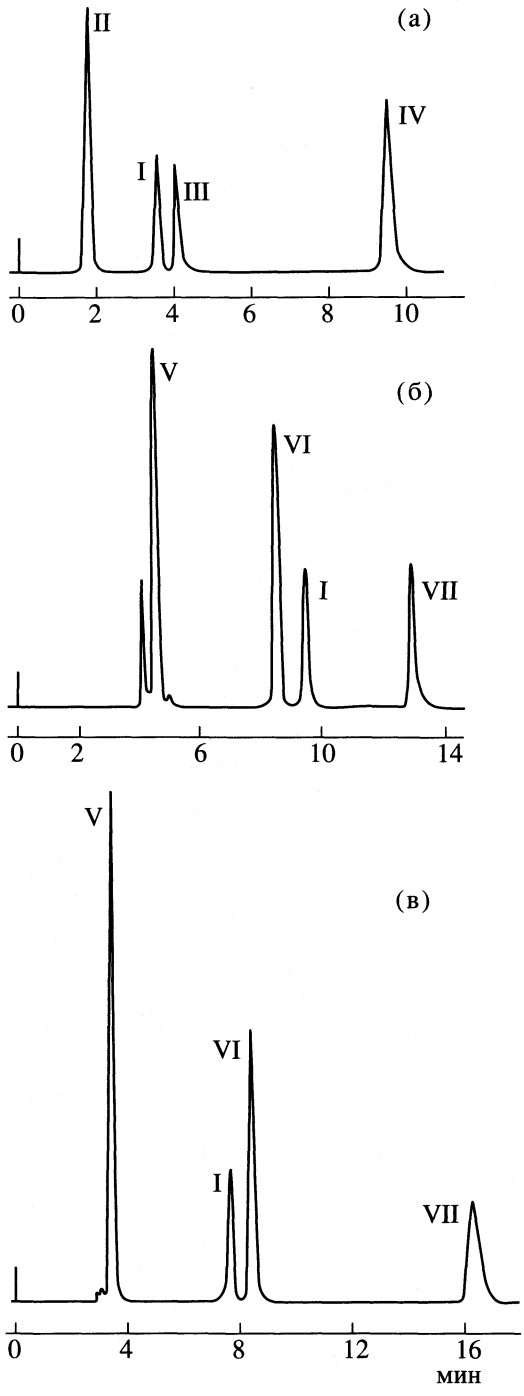


Рис. 4. Хроматограммы разделения продуктов реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с R_2Zn, R = Me (а), Pr (б) и Et (в). Элюент смесь гексана и ТГФ (а – 100 : 1, б – 200 : 1, в – 400 : 1), скорость элюента 0.2 $см^3$/мин; I–VII – см. схему 1.

том, что в случае этильных производных при использовании в качестве элюента смеси гексана и ТГФ в соотношении 200 : 1, времена удерживания I и 4-этил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона совпадали. Не наблюдалось разделения продуктов реакции (9): 2-*трет*-бутокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бутилфенола и 2-окси-3,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она-1. С уменьшением элюирующей способности смеси растворителей до соотношения гексана и ТГФ (400 : 1) было достигнуто полное разделение продуктов реакций (3) и (9) (рис. 4в).

Методом ВЭЖХ исследована [1, 2] температурная зависимость выхода продуктов реакций (1)–(9) в диапазоне температур от –60 до 60°С. Установлено, что взаимодействие I с $Ph_2Zn(Cd)$ реакции (10), (11) не привело к образованию (по аналогии с указанными выше реакциями) новых фенилсодержащих *о*-бензохинонов. Однако 4-фенил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон и 3-фенил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинон были синтезированы и хроматографически охарактеризованы по реакциям (12) и (13) соответственно.

Таким образом, с увеличением стерических констант алкильных заместителей времена удерживания 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов уменьшаются. На порядок элюирования серии 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов влияют как стерические, так и электронные эффекты алкильных заместителей в положении 4. Проведена оптимизация условий разделения серии 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов и 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов в системе полярный адсорбент–слабополярный элюент при наилучшем соотношении гексан : ТГФ (200 : 1). Метод ВЭЖХ успешно применен для разделения и анализа конечных продуктов реакции присоединения алкильных производных Cd и Zn к I, что позволило в сочетании с другими физико-химическими методами (ИК-, ЯМР-, ЭПР-, масс-спектрометрией, электронной спектроскопией) подтвердить общую схему изучаемых реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-40042г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г. и др.* // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 4. С. 925.
2. *Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G. et al.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 491. P. 127.
3. *Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Muslin D.V., Sakodynskii K.I.* // Chromatography 84 / Ed. by H. Kalasz, L.S. Ettre. Budapest: Akademiai Kiado, 1986. P. 117–125.
4. *Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodynskii K. I.* // J. Chromatogr. 1984. V. 290. № 2. P. 377.
5. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. С. 286.
6. *Чумаков Ю.И., Кабулов Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1463.
7. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
8. *Hansch C., Leo A., Taft R.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 2. P. 168.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1068–1071

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОЧИСТКА ИТТЕРБИЯ ОТ ЛЮТЕЦИЯ С ПОМОЩЬЮ СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

© 2001 г. Л. А. Фирсова*, Э. А. Чувелева*, В. М. Гелис*, И. Р. Барабанов**, В. И. Гуренцов**, В. Н. Корноухов**, Е. А. Янович**

Российская академия наук,
** Институт физической химии, Москва*
*** Институт ядерных исследований, Москва*

Поступила в редакцию 30.05.2000 г.

Приведены результаты разделения иттербия и лютеция методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с использованием ЭДТА и катионита КУ-2 × 8М.

В [1] предложен электронный метод регистрации потока солнечных нейтрино в области низких энергий. Метод предполагает использование сцинтиллятора, содержащего в качестве рабочего вещества мишени иттербия (10–20 тонн Yb). Скорость ожидаемых событий от взаимодействия нейтрино с ядрами Yb-176 составляет примерно одно событие в день. Поскольку частота взаимодействия нейтрино с веществом мала, исключительно важным является определение возможных фоновых каналов реакций, имитирующих эффект взаимодействия от солнечных нейтрино. Наиболее опасные фоновые каналы в случае Yb-содержащего сцинтиллятора – случайные и коррелированные совпадения, имитирующие захват нейтрино на Yb и возникающие от распада радиоактивных элементов, которые присутствуют в веществе мишени в качестве примеси. Согласно оценке [1], наибольшую опасность для эксперимента представляет примесь Lu и U-235.

В настоящей работе мы рассмотрим только проблему Lu, хотя предлагаемый метод очистки от Lu применим в принципе и для очистки от U. Природный лютеций содержит в своем составе долгоживущий радиоактивный изотоп Lu-176 ($T_{1/2} = 3 \times 10^{10}$ лет, 2.6%). При концентрации Lu в Yb на уровне 1 ppm величина случайных совпадений, вызванная β-распадами Lu-176, будет превышать нейтринный сигнал. Для надежного подавления фона, обусловленного случайными совпадениями от распада Lu-176, уровень концентрации естественного лютеция в иттербии должен быть ниже 0.1 ppm. Очистка иттербия от лютеция представляется сравнительно сложной задачей, что связано с близостью химических свойств редкоземельных элементов (РЗЭ). Выпускаемые промышленностью соединения иттербия (оксид и нитрат) имеют чистоту по лютецию на уровне не выше 1–2 ppm. В связи с этим, во-первых, необходим метод очистки до требуемой концентрации Lu и, во-вторых, необходим метод концентрирования для определения концентрации Lu с чувствительностью 0.01 ppm.

В данной работе описаны хроматографические методы разделения и концентрирования, позволяющие получать иттербий высокой степени чистоты и измерять содержание Lu в нем с чувствительностью не хуже 0.3–0.1 ppb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач разработан метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с использованием катионита КУ-2 × 8М зернения 115 мкм на серии стеклянных термостатированных ($t = 70 \pm 2$°C) колонок с последовательно уменьшающимся диаметром и высотой 80 см. Первая колонка (сорбционная), на которой проводилась сорбция разделяемых элементов, заполнялась катионитом в водородной форме. Остальные колонки (разделительные) содержали катионит в никелевой форме. Никель в данном случае играл роль удерживающего иона. Количество и диаметр колонок зависят от количества разделяемой смеси в пробе. Число полос разделения, определяемое как частное от деления объема смолы в разделительных колонках на объем смолы в сорбционной колонке, было равно двум.

В качестве элюента использовали растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), нейтрализованные аммиаком до значения pH ~ 7. Используемые концентрации ЭДТА: 0.05 и 0.025 моль/л. Скорость элюирования 4 мл/см^2 мин. Концентрацию иттербия после эксперимента определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III [2] после разрушения комплекса иттербия с ЭДТА (с персульфатом аммония и серной кислотой на песчаной бане). В зависимости от решаемой задачи для исследования метода было использовано несколько проб иттербия.

Метод предварительной очистки Yb. Иттербиевый концентрат с содержанием иттербия 75.6% получен из АООТ "Киргизский химико-металлургический завод". Содержание примесей: оксид лютеция – 14.5%; оксид тулия – 9.8%. Эффективность хроматографического разделения элементов при осуществлении вытеснительного режима элюирования, как известно, определяется равновесными и кинетическими факторами. Согласно [3],

$$\lg(c_A/c_B) = (\lg\alpha_B^A/\text{ВЭТТ})l,$$

где c_A и c_B – концентрации ионов A и B в растворе, l – расстояние, отсчитываемое от средней точки зоны смешивания разделяемых элементов [3, 4], α_B^A – коэффициент разделения, ВЭТТ – высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Размывание фронтов, как известно, приводит к ухудшению эффективности разделения. Но если уменьшить размывание фронтов не представляется возможным, то повысить чистоту выделяемых элементов можно, увеличивая длину зоны РЗЭ за счет уменьшения диаметра колонок. Из приведенной формулы следует: для получения вещества A с чистотой 99% (т.е. $\lg(c_A/c_B) = 2$) длина зоны смешивания $L = 2l$ должна быть равна $4\,\text{ВЭТТ}/\lg\alpha_B^A$ и соответственно для получения чистоты 99.9, 99.99, 99.999, 99.9999 и 99.99999% значение L = 6, 8, 10, 12 и 14 $\text{ВЭТТ}/\lg\alpha_B^A$.

На рис. 1 приведена выходная кривая значений pH во фракциях РЗЭ при разделении 1.7 г иттербиевого концентрата.

С учетом начального содержания иттербия и лютеция в концентрате, емкости сорбента и площади сечения последней колонки была рассчитана длина зоны иттербия на выходе, которая составила 75 см. Согласно приведенной формуле для получения конечного продукта чистотой 99.999% (10 ppm по примесям) длина зоны размытия L должна составлять 30 см (с учетом того, что $\lg\alpha_{Yb}^{Lu} = 0.32$, ВЭТТ = 1 см). Таким образом, выход иттербия указанной выше чистотой должен составить 60%.

После проведения эксперимента с концентратом средняя фракция иттербия, соответствующая 60%-ному выходу, была проанализирована. Содержание Lu в очищенном образце было определено атомно-адсорбционным анализом и составило 7.5×10^{-6} г/г (с неопределенностью ~20%). Результат показывает возможность получения чистого Yb из первоначального концентрата. Этот продукт может быть использован для последующей тонкой очистки.

Получение Yb *высокой чистоты.* Для следующего эксперимента по отделению лютеция от иттербия было взято 5 г оксида иттербия марки Итб-О-Е с содержанием лютеция $\sim 5 \times 10^{-3}$ мас. %. Длина полосы иттербия по последней колонке составила 3.8 м. Отсюда ожидаемый выход иттербия с чистотой 99.99999% (0.1 ppm) должен составить ~75%. Анализ очищенной пробы иттербия, проведенный с помощью масс-спектрометра фирмы "Перкин-Элмер", показал отсутствие лютеция в иттербиевой фракции (предел обнаружения 5×10^{-8} г Lu/г Yb). При этом проведенный анализ исходного образца оксида иттербия (Итб-О-Е) показал наличие Lu на уровне 3 ppm. Таким образом, исходя из имеющегося предела обнаружения по лютецию, можно предположить, что в данной процедуре разделения было получено 3 г иттербия (выход 70%) с концентрацией лютеция менее 0.05 ppm. Полученный коэффициент очистки составил более 100. Эксперимент по очистке оксида иттербия марки Итб-О-Е проводился по той же методике, что и очистка иттербиевого концентрата. Однако в данном случае для отделения примеси урана перед сорбционной колонкой была установлена дополнительная колонка, содержащая сорбент СФ-3. Исходный раствор (0.5 н HNO_3) был пропущен через данную колонку. При этом РЗЭ проходят через сорбент, а ионы урана сорбируются на фосфорнокислом катионите СФ-3.

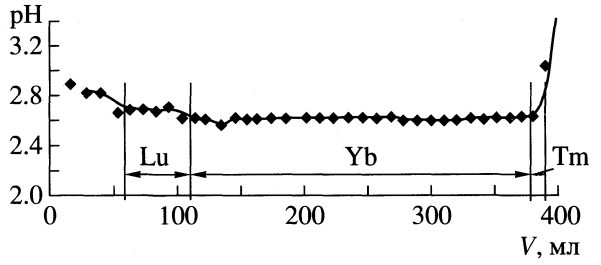


Рис. 1. Выходная кривая значений pH во фракциях РЗЭ при разделении 1.7 г иттербиевого концентрата с указанием зон вымывания лютеция, иттербия и тулия.

Метод концентрирования. При получении соли Yb, удовлетворяющей (по содержанию лютеция) условиям эксперимента, степень очистки иттербия от лютеция должна контролироваться в ходе проведения сорбционно-хроматографического разделения. Чтобы повысить чувствительность анализа и, следовательно, точность определения содержания лютеция в иттербии может быть использована процедура предварительного обогащения анализируемой пробы по лютецию. Используемый хроматографический метод очистки позволяет осуществить такое концентрирование. При проведении элюирования лютеций вымывается на переднем фронте зоны иттербия. Эффективность обогащения зависит от того, насколько узкий пик вымываемого лютеция и медленный подъем фронта зоны иттербия можно получить.

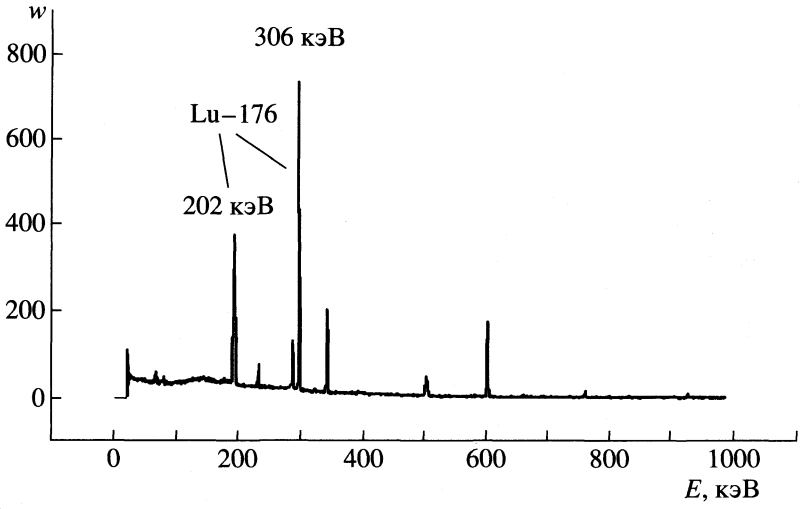


Рис. 2. Спектр исследованного образца оксида иттербия марки Итб-О-М, *w* – скорость счета, отн. ед.

Для оценки изменения концентрации лютеция в отбираемых пробах в ходе хроматографического разделения, а также дополнительного определения коэффициента очистки Yb от Lu был проведен эксперимент с радиоактивным лютецием, который был добавлен в качестве метки в исходный раствор. В качестве метки были использованы два радиоактивных изотопа лютеция Lu-171 ($T_{1/2}$ = 8.2 сут) и Lu-172 ($T_{1/2}$ = 6.7 сут), которые были получены при облучении оксида иттербия (~50 мг Yb_2O_3) пучком протонов с энергией 7 МэВ на циклотроне НИЯФ МГУ.

Для эксперимента по разделению двух РЗЭ было взято 2.4 г оксида Yb марки Итб-О-М. Концентрация лютеция в исходном образце оксида иттербия была определена с помощью измерения содержания изотопа Lu-176 на германиевом полупроводниковом детекторе (HPGe, объем 200 $см^3$). Масса оксида Yb для измерения составила 226 г.

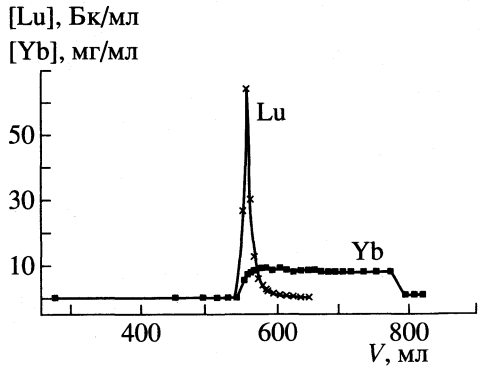


Рис. 3. Кривые вымывания иттербия и лютеция (эксперимент проводился при добавлении радиоактивного лютеция в исходный раствор оксида иттербия марки Итб-О-М).

Активность образца, измеренная по двум γ-линиям (203 и 305 кэВ) от распада Lu-176, позволила определить содержание лютеция в анализируемой пробе. Эффективность регистрации γ-квантов с энергией 203 и 305 кэВ в измеряемой пробе была рассчитана с помощью метода Монте-Карло и составила для γ-квантов 203 кэВ – 1.60%, а для 305 кэВ – 3.64%. Рассчитанная начальная концентрация лютеция в образце оксида иттербия до хроматографического разделения равна 320 ppm. Спектр измеренного образца представлен на рис. 2.

Перед началом хроматографического разделения Yb и Lu в исходный раствор был введен радиоактивный лютеций. Для этого облученный оксид иттербия был предварительно растворен в азотной кислоте. В остальном методика эксперимента была прежней. Отбираемые пробы анализировались на содержание активности Lu-171 и Lu-172 с помощью Ge-детектора или сцинтилляционного детектора 200 × 200 NaI(Tl) с колодцем Ф60 × 100. Кривая вымывания Yb и Lu представлена на рис. 3. Данные рис. 3 подтверждают известный факт, что лютеций вымывается на переднем фронте зоны иттербия. Длина зоны Yb на последней колонке в этом эксперименте составила 1.8 м. Использование радиоактивного изотопа позволило измерить содержание лютеция в разных фракциях вымываемого раствора и по результатам измерений рассчитать коэффициент очистки Yb от Lu. Было получено, что для выхода 60% (Yb) коэффициент очистки составляет ~350.

При анализе малых (<0.1 ppm) концентраций лютеция в иттербии с целью повышения чувствительности измерения желательно иметь обогащение пробы по лютецию. На рис. 4 представлена зависимость относительной концентрации лютеция (по отношению к иттербию) в вымываемом

растворе от объема элюата. Величина обогащения, полученная для пробы, отобранной на переднем фронте Yb фракции составила ~300. Поскольку, как было отмечено выше, масс-спектрометрический метод позволяет надежно определять концентрацию Lu на уровне 0.1 ppm, такое обогащение дает возможность уверенно измерять концентрацию Lu на уровне ~0.3 ppb. С учетом верхнего предела масс-спектрометрической чувствительности (0.05 ppm) и возможности отбирать часть пробы с наивысшей концентрацией Lu (рис. 4) предельная чувствительность измерения Lu с хроматографическим обогащением составляет ~0.1 ppb, что с запасом обеспечивает решение поставленной задачи.

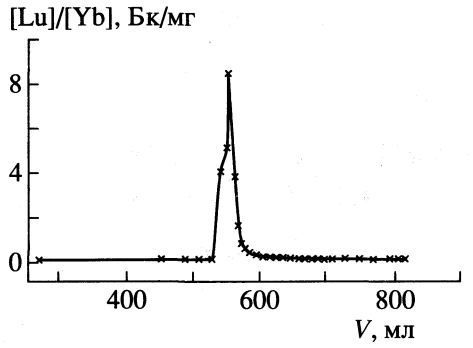


Рис. 4. Относительная концентрация лютеция (по отношению к иттербию) в вымываемом растворе.

Введение короткоживущих радиоактивных изотопов Lu-171, Lu-172 в иттербийсодержащий раствор может быть использовано и в дальнейшем для контроля технологического процесса очистки от лютеция. Однако использование изотопов Lu-171 и Lu-172 в качестве трассеров, полученных в результате (p, n)-реакции иттербийсодержащей мишени, представляется опасным. Опасность связана с возможным загрязнением радиоактивным изотопом Lu-173, ($T_{1/2}$ = 1.3 лет), который образуется в результате (p, n)-реакции на изотопе Yb-173. Однако этой проблемы можно избежать, если для наработки изотопа Lu-172 использовать реакцию (α, n) на Tm-169.

Элемент тулий представляет собой моноизотоп Tm-169 (100%). При облучении α-частицами низкой энергии (вблизи порога реакции) мишени из тулия (оксида тулия) будет идти (α, n)-реакция с образованием Lu-172. Чтобы избежать возможной активации примесей, содержащихся в соединении тулия, необходимо предварительно провести хроматографическое разделение и выделить чистую фракцию тулия. А затем после облучения также провести отделение лютеция от тулия, добавив небольшое количество иттербия для полного разделения Tm и Lu (использование хроматографического метода с разделяющим ионом [5, 6]). В последующем таким образом выделенный чистый Lu-172, без носителя, может быть использован для контроля технологического процесса очистки иттербия от лютеция.

Таким образом, в настоящей работе исследован метод глубокой очистки Yb от Lu, разработанный на основе вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. Показано, что при выбранных режимах метод обеспечивает 350-кратную очистку Yb от Lu, позволяет обогащать пробу по Lu в ~300 раз (что обеспечивает в совокупности с масс-спектрометрическим методом измерение концентрации Lu на уровне ~0.3 ppb) и дает эффективный способ выделения очищенного Yb из концентрата редкоземельных элементов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-96632 и № 00-02-17959).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raghavan R.S.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3618.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987.
3. *Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
4. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. С. 190.
5. *Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А.* // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 5. С. 438.
6. *Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Чиндацкий В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1882.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1072–1076

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.61:547.56

ВЛИЯНИЕ КРАУН-ЭФИРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА

© 2001 г. Я. И. Коренман, А. Т. Алымова, И. В. Ватутина

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Изучено влияние дициклогексано-18-краун-6-эфира на распределение фенола и гваякола в экстракционных и экстракционно-хроматографических системах со смесями трибутилфосфата с нонаном, толуолом, хлороформом в качестве разбавителей (смешанные неподвижные фазы). Определены термодинамические характеристики процесса до и после нанесения смесей растворителей на неполярный пористый сорбент (полисорб С) – коэффициенты межфазного распределения и синергетности, константы образования смешанных сольватов, числа сольватации.

Смеси трибутилфосфата (ТБФ) с нонаном, толуолом и хлороформом относятся к эффективным экстрагентам при извлечении фенола и гваякола из водных растворов [1, 2]. Ограничения использования таких смешанных экстрагентов обусловлены их неселективностью, а также заметной растворимостью в воде. Цель работы состояла в исследовании влияния краун-эфира дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) на селективность смешанных экстрагентов на основе ТБФ при распределении фенола и гваякола между водной и органической фазами.

Объекты исследования относятся к нормируемым показателям качества воды [3]. Вместе с тем их близкие физико-химические свойства затрудняют раздельное определение известными методами, в частности с применением жидкостной экстракции индивидуальными растворителями и их бинарными смесями. В качестве смешанных экстрагентов нами применены смеси ТБФ с разбавителями (нонан, толуол, хлороформ), в которые вводили краун-эфир. Предварительно исследовали экстракцию смесями краун-эфира с растворителями в отсутствие ТБФ. Выбор ДЦГ18К6 обусловлен способностью этого краун-эфира к образованию с фенолом и гваяколом комплексов в результате специфической сольватации по типу "гость–хозяин".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску кристаллического краун-эфира растворяли в разбавителях, получали смешанные экстрагенты с переменным соотношением растворителей и ДЦГ18К6. Максимальные количества краун-эфира в смесях с толуолом, хлороформом и нонаном составляли 0.37, 0.33 и 0.13 мол. доли соответственно, что согласуется с растворимостью краун-эфира в исследованных растворителях. В полученные растворы вводили ТБФ (от 0.1 до 1 мол. доли). Нанесение экстрагента на полисорб С (неполярный пористый сорбент, не содержащий адсорбционно-активных центров), измерение концентрации фенола и гваякола в равновесной водной фазе, расчет коэффициентов межфазного распределения D и синергетности K_s, констант образования смешанных сольватов K_c, чисел сольватации q и построение изотерм экстракции выполняли по ранее описанным методикам [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены зависимости коэффициентов распределения фенола и гваякола от состав смесей краун-эфира с растворителями в отсутствие ТБФ (табл. 1). Для всех изученных смесей изотермы экстракции фенола представляют собой синергетические кривые (рис. 1). При малых содержаниях краун-эфира в смесях наблюдаются линейные участки. Замена толуола или хлороформа нонаном сопровождается уменьшением крутизны

Таблица 1. Состав смешанных экстрагентов

Смеси	Компоненты		
	1	2	3
1	краун-эфир	толуол	–
2	краун-эфир	нонан	–
3	краун-эфир	хлороформ	–
4	ТБФ	толуол	–
5	ТБФ	хлороформ	–
6	ТБФ	толуол	краун-эфир
7	ТБФ	хлороформ	краун-эфир

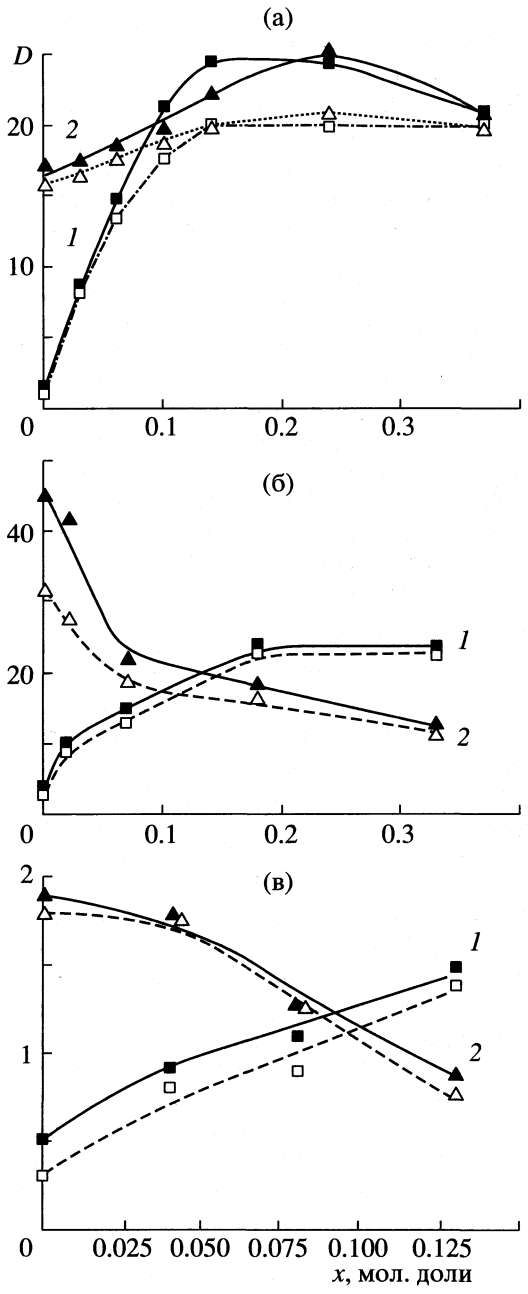


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения фенола (*1*) и гваякола (*2*) от содержания краун-эфира в смесях с толуолом (а), хлороформом (б) и нонаном (в) до (сплошные линии) и после (пунктир) нанесения на полисорб.

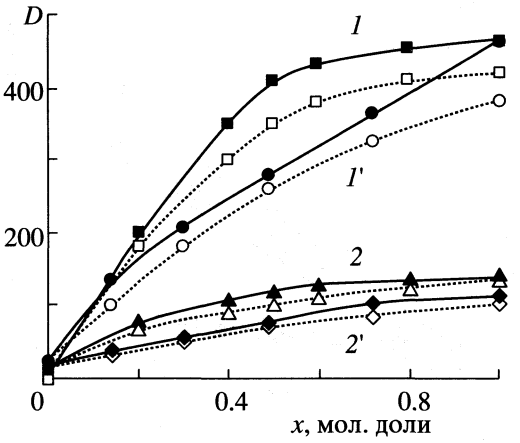


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения фенола (*1*) и гваякола (*2*) от содержания ТБФ в смесях с толуолом (*1*, *2*), толуолом и краун-эфиром (*1'*, *2'*) до (сплошные линии) и после (пунктир) нанесения на полисорб.

(*dD*/*dx*) начальной ветви изотерм (*x* – мол. доля краун-эфира). Параметр *dD*/*dx* уменьшается в ряду хлороформ > толуол > нонан и составляет 165, 160 и 9 соответственно, что согласуется с повышением растворимости краун-эфира в этих растворителях и их вязкостью [5].

Характер изотерм экстракции определяется растворимостью эфира в разбавителях, их вязкостью и способностью к межмолекулярным взаимодействиям с краун-эфиром. При экстракции фенола смесями краун-эфира с толуолом на изотерме отмечается максимум при содержании эфира 0.25–0.35 мол. доли (рис. 1а, линия *1*). В системах с хлороформом при содержании краун-эфира в смеси более 0.2 мол. доли наблюдается горизонтальный участок (рис. 1б, линия *1*). Изотерма экстракции фенола смесями с нонаном описывается пологой синергетической кривой (рис. 1в, линия *1*).

Наиболее заметно влияние разбавителей на межфазное распределение гваякола при экстракции смесями с краун-эфиром. Синергизм характерен только для смесей с толуолом (рис. 1а, линия *2*). Этот растворитель отличается незначительной вязкостью, невысоким дипольным моментом и не содержит подвижного атома водорода [5]. При переходе от толуола к более вязкому нонану коэффициенты распределения гваякола с увеличением содержания нонана в смеси с краун-эфиром снижаются (рис. 1в, линия *2*). Активный атом водорода и высокий дипольный момент хлороформа обусловливают конкурирующее влияние этого растворителя и гваякола при образовании водородной связи с краун-эфиром. Поэтому при экстракции гваякола смесями ДЦГ18К6 с хлороформом повышение содержания разбавителя в смеси сопровождается уменьшением коэффициентов распределения (рис. 1б, линия *2*).

Введение краун-эфира в смеси ТБФ с растворителями, экстракция которыми сопровождается синергизмом (первая группа смесей [4]), снижает K_s, однако обеспечивает быстрое расслаивание фаз. Так, при добавлении краун-эфира в системы с толуолом горизонтальный участок изотермы

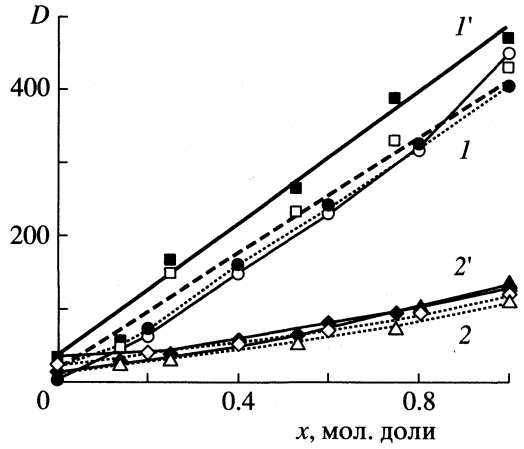


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения фенола (*1*) и гваякола (*2*) от содержания ТБФ в смесях с *1*, *2* хлороформом, хлороформом и краун-эфиром (*1'*, *2'*) до (сплошные линии) и после (пунктир) нанесения на полисорб.

экстракции фенола трансформируется в пологий, значения K_s уменьшаются от 0.33 до 0.26 (рис. 2, линии *1* и *1'*). Краун-эфир мало растворим в нонане, поэтому в дальнейшем смеси ТБФ с нонаном нами не исследовались. Принципиальные изменения характера изотерм экстракции фенола отмечаются при добавлении краун-эфира к смесям второй группы: антагонистический эффект переходит в аддитивность коэффициентов распределения (рис. 3, линии *1* и *1'*).

Краун-эфир обусловливает при экстракции гваякола (рис. 2 и 3, линии *1'* и *2'*) смесями ТБФ с толуолом снижение синергетического эффекта (коэффициент K_s в системах со смесями 4 и 6 составляет соответственно 0.26 и 0) и антагонизма при экстракции смесями ТБФ с хлороформом (изотермы приближаются к аддитивности).

Таблица 2. Коэффициенты распределения фенола и гваякола при экстракции смесями до (1) и после (2) нанесения на полисорб ($n = 3$, $p = 0.95$)

Смеси	Фенол		Гваякол	
	1	2	1	2
Смеси на основе ДЦГ18К6				
1	24.0 ± 0.8	23.0 ± 0.8	19 ± 0.6	18 ± 0.5
2	21.3 ± 0.8	18.0 ± 0.7	20 ± 0.9	19 ± 0.5
3	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.3	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Смеси на основе ТБФ				
4	400 ± 15	350 ± 15	118 ± 10	102 ± 8
5	190 ± 10	200 ± 10	70 ± 2	62 ± 2
6	275 ± 10	260 ± 15	74 ± 5	70 ± 7
7	265 ± 15	235 ± 15	62 ± 3	53 ± 2

После нанесения смесей краун-эфира с растворителями на полисорб изотермы экстракции фенола и гваякола располагаются ниже, чем в системах без полисорба. Синергетический эффект при экстракции смесями первой группы после нанесения на сорбент снижается; значения K_s при экстракции фенола смесями 4 и 6 до (и после) нанесения их на сорбент составляют 0.33 (0.32) и 0.26 (0.15) соответственно, при экстракции гваякола смесью 4 – 0.26 (0.23). При нанесении смесей ТБФ с хлороформом (вторая группа) на полисорб антагонистический эффект ослабевает, изотерма экстракции приближается к аддитивной. Такие явления можно объяснить сорбцией растворителей на поверхности полисорба и, как следствие, уменьшением их мольной доли в составе сольватов. Импрегнирование сорбента смесями, при экстракции которыми наблюдается аддитивность коэффициентов распределения (третья группа смесей), не изменяет характера изотерм.

Максимальные коэффициенты *D* достигаются при экстракции индивидуальным ТБФ, введение разбавителей снижает экстрагирующую эффективность этого растворителя. Коэффициенты распределения фенола и гваякола при экстракции смесями 1–3 в присутствии 0.1 мол. доли краун-эфира и смесями 4–8, содержащими 0.5 мол. доли ТБФ приведены в табл. 2. Смеси на основе краун-эфира характеризуются меньшей экстрагирующей способностью по сравнению со смесями на основе ТБФ. Это объясняется меньшей полярностью атомов кислорода в составе краун-эфира. При замене толуола и хлороформа нонаном коэффициенты распределения фенола и гваякола между водой и смесями на основе краун-эфира уменьшаются, что согласуется с соответствующим повышением вязкости разбавителей. Добавление краун-эфира к смесям на основе ТБФ с растворителями, не содержащими подвижный атом водорода (толуол), снижает коэффициенты распределения фенола, обратное явление характерно для смесей с хлороформом (содержит активный атом водорода). Коэффициенты распределения гваякола при добавлении краун-эфира к смесям на основе ТБФ уменьшаются во всех изученных системах.

Степень сольватации ДЦГ18К6 в смесях, не содержащих ТБФ, уменьшается в ряду нонан > > толуол > хлороформ, что подтверждается соответствующими сольватными числами (табл. 3). В такой же последовательности возрастает экстрагирующая эффективность разбавителей по отношению к фенолу [1]. Добавление краун-эфира к смесям ТБФ с толуолом повышает K_c (табл. 3), что свидетельствует об образовании стабильных сольватов. Константы образования смешанных сольватов с фенолом выше, чем с гваяколом

Таблица 3. Константы образования смешанных сольватов (K_c) и числа сольватации (q) до (1) и после (2) нанесения смесей экстрагентов на полисорб ($n = 3, p = 0.95$)

Смеси	Фенол				Гваякол			
	K_c (1)	K_c (2)	q (1)	q (2)	K_c (1)	K_c (2)	q (1)	q (2)
Смеси на основе ДЦГ18К6								
1	70.8 ± 0.3	87.1 ± 0.4	0.71 ± 0.05	0.71 ± 0.04	9.9 ± 0.5	12.5 ± 0.6	1.74 ± 0.02	1.66 ± 0.03
2	37.2 ± 0.2	60.3 ± 0.2	1.42 ± 0.02	1.37 ± 0.03	синергизм не наблюдается			
3	10.5 ± 0.2	11.9 ± 0.1	11.9 ± 0.02	0.44 ± 0.01	синергизм не наблюдается			
Смеси на основе ТБФ								
4	18.2 ± 0.2	21.2 ± 0.5	0.70 ± 0.030	80 ± 0.05	5.1 ± 0.2	5.2 ± 0.1	1.00 ± 0.01	1.1 ± 0.02
6	360 ± 20	420 ± 20	0.74 ± 0.030	70 ± 0.05	15.1 ± 0.8	15.4 ± 0.6	0.70 ± 0.10	0.73 ± 0.02

(табл. 3). Так, при экстракции гваякола смесями ТБФ–краун-эфир–толуол (смесь 6) образуются сольваты со стехиометрическим соотношением гваякола и ТБФ (1 : 1); $q = 1.00$, $K_c = 5.1$. В аналогичной системе фенол менее сольватирован ($q = 0.80$), прочность сольвата выше ($K_c = 18.2$). Такие закономерности характерны также для систем со смесями ТБФ-толуол (смесь 4) и краун-эфир–толуол (смесь 1), т.е. более прочным сольватам с фенолом соответствуют меньшие сольватные числа.

При нанесении смешанных экстрагентов на поверхность полисорба коэффициенты распределения уменьшаются во всех изученных системах за исключением экстракции фенола смесью ТБФ–хлороформ (табл. 3). Такие изменения обусловлены сорбцией растворителей на поверхности полисорба [4]. Коэффициенты распределения (табл. 2) и константы K_c для фенола выше, чем для гваякола (табл. 3). Это объясняется сольвофобным эффектом вследствие большей молекулярной массы гваякола, присутствия CH_3-группы в *орто*-положении и подтверждается меньшей по сравнению с фенолом растворимостью в воде и экстрагентах, содержащих полярные атомы кислорода, и большей – в инертных растворителях [6, 7].

Способность краун-эфира к специфической сольватации фенола и гваякола позволяет получать селективные смешанные экстрагенты. Избирательность таких экстрагентов по отношению к смеси фенола и гваякола оценивали по коэффициенту селективности $Q = D_1/D_2$, где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения фенола и гваякола соответственно [7]. Максимальные значения Q, достигаемые при использовании смесей разных составов, приведены в табл. 4.

Смеси на основе краун-эфира (смеси 1–3) малоселективны ($Q \le 2$). Бóльшая избирательность характерна для смесей ТБФ с разбавителями (смеси 4–6). Максимальные коэффициенты селективности достигаются при содержании 0.5 ± 0.1 мол. доли ТБФ (смеси 4 и 5). Добавление краун-эфира к таким смесям значительно повышает коэффициент Q, максимальные значения которого достигаются при содержании 0.3 мол. доли ТБФ (смеси 6 и 7). Это дает возможность при меньшем содержании ТБФ получать эффективные и селективные системы для раздельного определения фенола и гваякола. Нанесение таких смесей на сорбент незначительно влияет на их селективность (табл. 4), что позволяет прогнозировать коэффициенты селективности смешанных неподвижных фаз по данным, полученным методом жидкостной экстракции. Максимальный коэффициент Q отмечен при экстракции смесью 7, содержащей 0.3 мол. доли ТБФ (табл. 4). Эта смесь рекомендуется нами в качестве неподвижной фазы для раздельного определения фенола и гваякола методом экстракционной хроматографии [4].

Выполненное исследование показывает, что краун-эфир ДЦГ18К6 является менее эффективным экстрагентом по сравнению с ТБФ. Введение краун-эфира в смеси ТБФ с разбавителями приводит к перераспределению компонентов в сольватах, повышению стабильности образую-

Таблица 4. Коэффициенты селективности (Q) до (1) и после (2) нанесения смесей экстрагентов на полисорб ($n = 3, p = 0.95$, x – содержание эфира, мол. доли)

Смеси	x	Q (1)	Q (2)
ДЦГ18К6			
1	0.1	1.10 ± 0.05	1.00 ± 0.05
2	0.1	1.90 ± 0.08	2.00 ± 0.07
3	0.3	1.80 ± 0.08	1.90 ± 0.08
ТБФ			
4	0.6	3.40 ± 0.19	3.50 ± 0.16
5	0.4	3.30 ± 0.12	3.40 ± 0.14
6	0.3	3.80 ± 0.05	3.70 ± 0.08
7	0.3	4.60 ± 0.11	4.40 ± 0.08

щихся смешанных сольватов с фенолами и селективности экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.
2. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Т. 1. Органические вещества / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. Л.: Химия, 1976. 540 с.
4. *Коренман Я.И., Алымова А.Т., Ватутина И.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2228.
5. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
6. *Лещев С.М., Новик Н.П., Синькевич А.В., Новик Т.П.* // Современные проблемы химии и технологии экстракции. Т. 1. М.: Изд-во РАН, 1997. С. 173–185.
7. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1077–1081

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.322.9

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕМИНА И *о*-ДИАНИЗИДИНА, ГИДРАТИРОВАННЫХ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. Г. П. Пирумян*, А. Р. Саркисян*, Н. М. Бейлерян*, Р. М. Давыдов**

**Ереванский государственный университет*

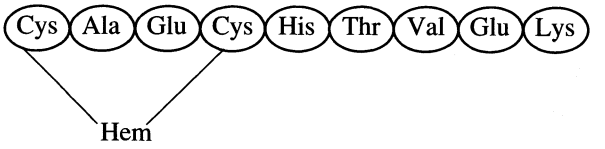
***Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Изучено влияние микроокружения на структуру гемнонапептида, в частности катион- и анионактивных поверхностно-активных веществ, таких как цетилтетраметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия и натриевая соль ди-2-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты, на некоторые спектральные характеристики указанного биологически активного соединения.

В [1, 2] нами исследованы спектральные свойства тетрасульфофенилпорфирина и гемина. Их поведение изучалось в мицеллярных системах, состоящих из бромида цетилтетраметиламмония (ЦТАБ) и додецилсульфата натрия (ДДС) соответственно катион- и анионактивного поверхностно-активных веществ (ПАВ). В настоящей работе изучено влияние на структуру гемнонапептида (ГНП) ди-2-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (АОТ) – анионактивного ПАВ, которое способствует образованию систем обращенных мицелл. Изучено также влияние степени агрегации ПАВ ($n = [H_2O]/[ПАВ]$).

ГНП играет важную роль как вещество, обладающее высокой пероксидазной активностью. Он отличается от гема тем, что положение 5 и 6 гемнового железа заняты гистидином. Схематическое изображение молекулы гемнонапептида показано ниже:



Согласно [3], ГНП содержит два остатка цистеина, ковалентно связанных тиоэфирными мостиками с α-углеродными атомами этильных групп в положениях 2 и 4 порфиринового макроцикла. Так как в ГНП имеются хиральные центры, кроме оптической спектроскопии использовался также метод спектроскопии кругового дихроизма. Известно, что в присутствии хиральной полипептидной цепи ГНП дает так называемый эффект Коттона [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики ЦТАБ и ДДС, а также использование метода оптической спектроскопии описаны в [1, 2, 5]; ГНП получали триптолизом цитохрома *c* из сердца лошади, АОТ – продукт производства фирмы "Мерк" (Германия). Спектры кругового дихроизма регистрировали на дихрографе "Mark IIIS" производства французской фирмы "Jobin Ivon".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние pH среды на спектры поглощения ГНП в фосфатном буфере. Спектры поглощения при pH 2.4, 7.9 и 9.0 при 295 K приведены на рис. 1. Видно, что спектр ГНП при pH ≥ 9.0 характеризуется максимумами при 406 и 532 нм и плечом в области 568 нм. При понижении pH до 7.4 спектр ГНП трансформируется в спектр с максимумами при 398, 520 и 625 нм и плечом при 559 нм. В области "кислых сред" (pH < 7) реализуется новый конформер ГНП, у которого наблюдаются пять полос поглощения с максимумами при 394, 498 и 617 нм и плечом при 535 и 575 нм.

Известно, что спектр поглощения стабильного в щелочных средах конформера типичен для железнопорфиринового комплекса с металлом, находящимся в низкоспиновом состоянии [6], которое обычно проявляется при наличии двух сильнополярных лигандов. Такими лигандами могут быть N-имидазольные группы гистидина-18 и OH^- или ε-NH_2-группа лизина-22. Наличие в спектрах поглощения "кислой" формы ГНП длинноволновой полосы с максимумом при 617 нм (рис. 1), обусловленной переносом заряда от пиррольных азотов к иону железа(III) [5], свидетельствует о высокоактивном состоянии последнего. Пятым и шестым аксильными лигандами Fe(III) в этом конформере, по-видимому, являются молекулы воды.

Наличие небольшой длинноволновой полосы при 625 нм в спектре поглощения ГНП при pH ≈ 7.0 указывает на присутствие в образце наряду с низкоспиновым высокоспинового конформера. Следует, однако, отметить, что при кислотно-основ-

ном титровании ГНП в его спектрах отсутствуют изостатические точки. Это означает, что в изученном диапазоне pH существуют, по крайней мере, три конформера А, Б и В с соответствующими полосами поглощения.

Влияние степени гидратации n = [H_2O]/[ПАВ] на спектры поглощения ГНП. Полученные при pH 7.2 и n = 1.5 и 10 спектры поглощения в случае ПАВ = ЦТАБ приведены на рис. 2. Нетрудно убедиться в том, что увеличение содержания воды в мицеллярной системе приводит к некоторому сдвигу отдельных максимумов, например: 408 и 403; 529 и 526 нм. Максимумы при λ = 570 и 631 нм остаются без изменений.

В серии исследований катионактивный ЦТАБ был заменен на анионактивное ПАВ–ДДС. Полученные результаты иллюстрированы на рис. 3. Из приведенных данных следует, что в отличие от ЦТАБ в случае ДДС изменение n не приводит к существенным изменениям в спектрах поглощения. Однако следует отметить, что полоса Соре солюбилизированного ГНП сдвинута на 5 нм в корот-

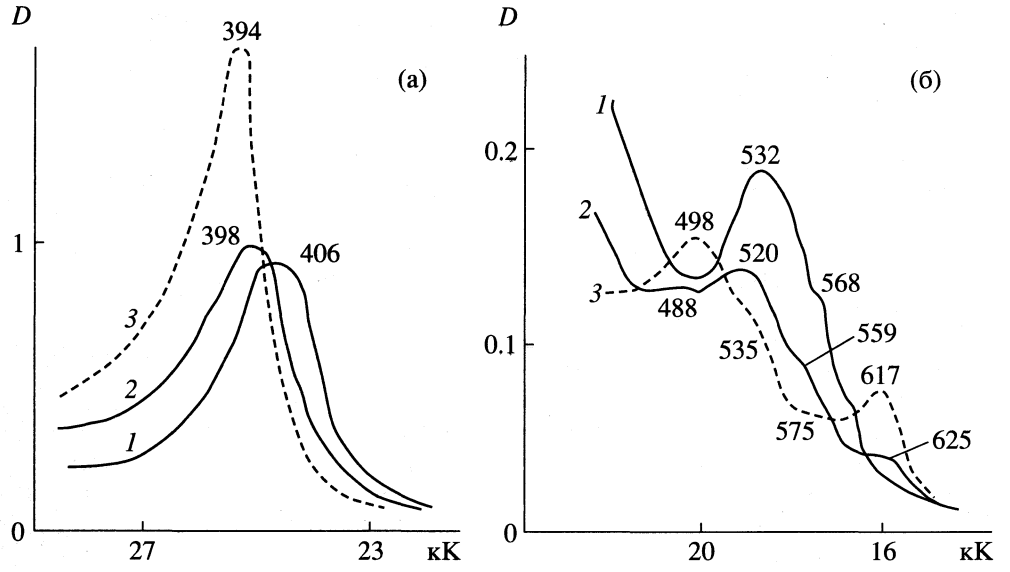


Рис. 1. Спектры поглощения солюбилизованного гемнонапептида в 5×10^{-2} М фосфатном буфере при 295 K и различных значениях pH (*1* – 9.0; *2* – 7.2, *3* – 2.4) в области полосы Соре (а) и в видимой области (б); [ГНП] = 3×10^{-5} М.

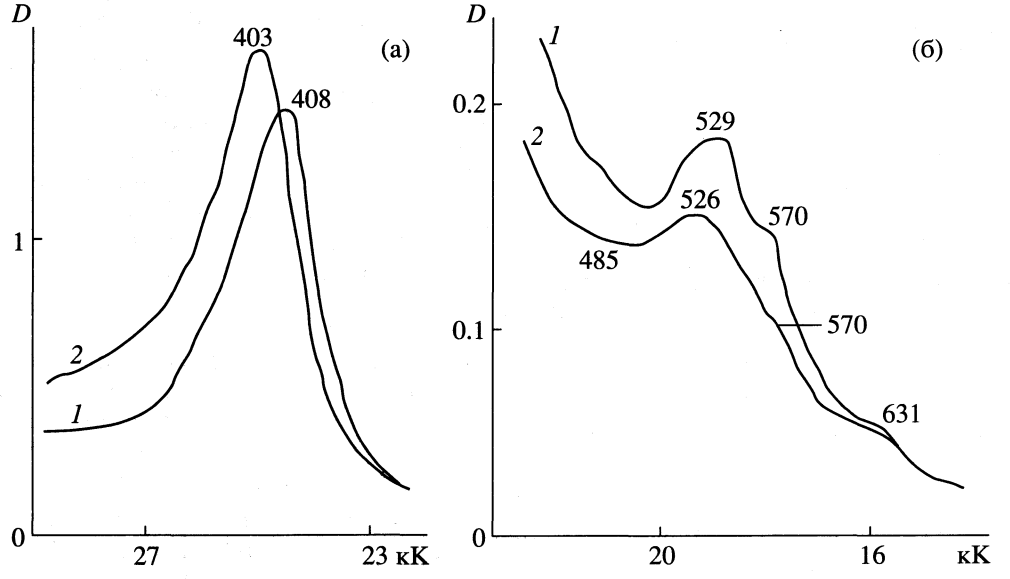


Рис. 2. Спектры поглощения гемнонапептида (3.5×10^{-5} М) в мицеллярных системах ЦТАБ (0.1 М) при 295 K, pH 7.2 и различных значениях n (*1* – 1.5, *2* – 10) в области полосы Соре (а) и в видимой области (б).

коволновую область по отношению к положению максимума "кислого" конформера ГНП в воде.

На рис. 4 изображены спектры, полученные для ГНП в системах обращенных мицелл АОТ. Легко убедиться в том, что при изменениях n от 1.5 до 20 происходят существенные сдвиги максимумов в области Соре, а также в видимой области спектра. Так, при n = 1.5 значение λ_{max} = 405 нм, а при n = 20 – λ_{max} = 399 нм; соответственно 525 ⟶ 518; 560 ⟶ 555 и 621 ⟶ 625 нм. Полученные результаты суммированы в таблице.

Включение ГНП в обращенные мицеллы с низким содержанием воды (n = 1.5) приводит к сильному красному сдвигу полосы Соре и заметному изменению формы и положения максимумов в видимом диапазоне (см. таблицу и рис. 4). Наличие в спектре поглощения солюбилизованного ГНП полосы с λ_{max} = 625 нм свидетельствуют о том, что у части конформеров ГНП Fe(III) находится в высокоактивном состоянии. Однако, как в буфере, у основной части конформеров в обращенных мицеллах АОТ спин гемового желе-

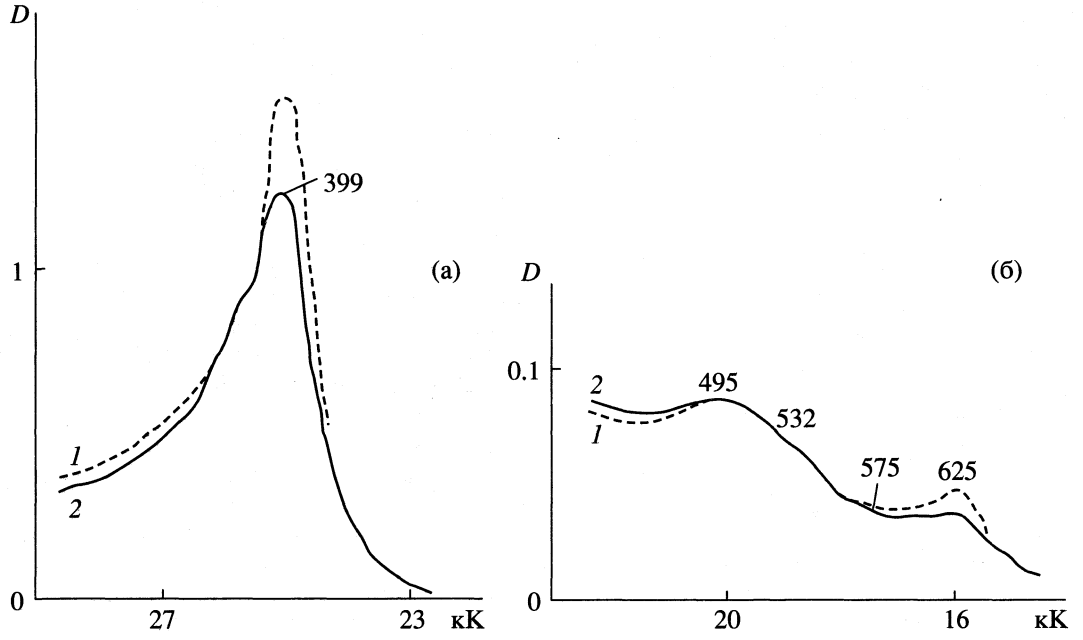


Рис. 3. Спектры поглощения гемонапептида (3.5×10^{-5} М) в мицеллярных системах ДДС (0.1 М) при 295 К, pH 7.2 и различных значениях n (*1* – 7, *2* – 30) в области полосы Соре (а) и в видимой области (б).

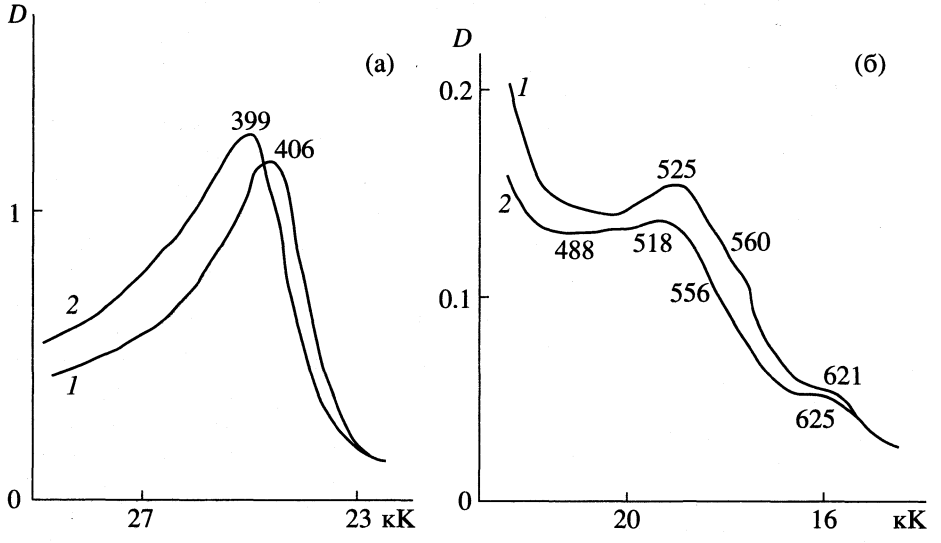


Рис. 4. Спектры поглощения гемонапептида (3.5×10^{-5} М) в мицеллярных системах АОТ (0.1 М) при 295 К, pH 7.2 и различных значениях n (*1* – 1.5, *2* – 20) в области полосы Соре (а) и в видимой области (б).

Максимумы в спектрах поглощения ГНП в системах обращенных мицелл ЦТАБ, ДДС и АОТ

Система	n	$\lambda_{max} \pm 1$ нм				
ЦТАБ	1.5	408	–	529	570 (пл)	631
	10.0	403	485 (пл)	526	570 (пл)	631
ДДС	7.0	399	495	532 (пл)	575 (пл)	625
	30.0	399	495	532 (пл)	575 (пл)	625
АОТ	1.5	406	–	525	560 (пл)	621
	20.0	399	488 (пл)	518	556 (пл)	625

за равен 1/2. При повышении содержания внутримолекулярной воды спектр поглощения солюбилизованного ГНП изменяется, как показано на рис. 4 (см. также таблицу). При n = 20 спектр солюбилизованного ГНП становится подобным, но

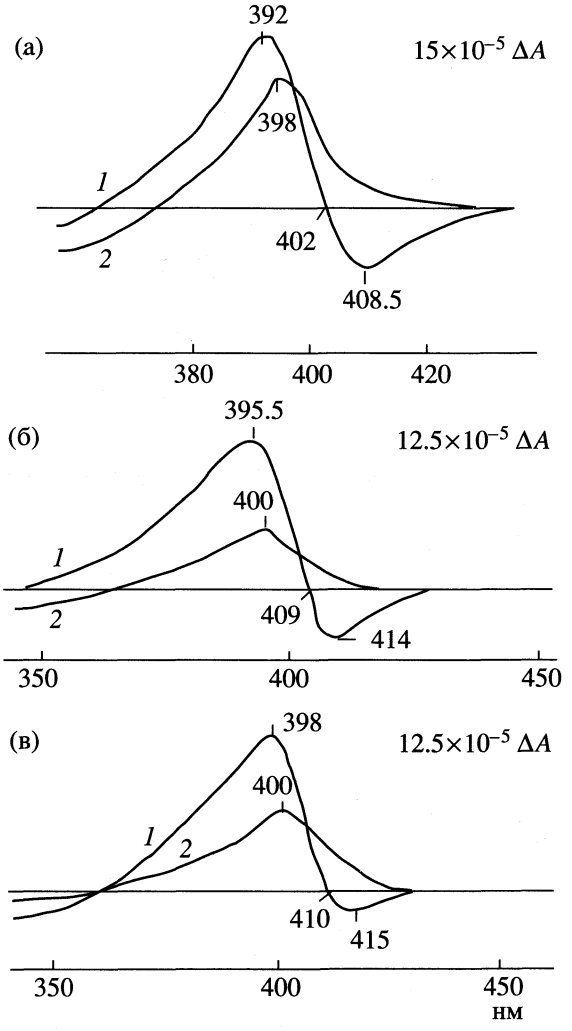


Рис. 5. Спектры кругового дихроизма гемонапептида при 295 K, pH 7.2 и различных концентрациях ГНП (1 – 2.5×10^{-5}, 2 – 2.5×10^{-6} М) в области полосы Соре в 5×10^{-2} М фосфатном буфере в мицеллярной системе ЦТАБ при n = 20 (б) и 5 (в).

не идентичным соответствующему спектру в водной фазе с pH 7.0.

Совокупность результатов спектральных измерений свидетельствует о том, что включение ГНП в обращенные муцеллы приводит к изменению его конфигурации и лигандного состава гемового железа. Величина эффекта зависит от строения мицеллообразователя и содержания внутримолекулярной воды. Влияние мицеллярного микроокружения на структуру ГНП объясняется совокупным действием следующих факторов:

а) взаимодействия солюбилизованного пептида с заряженной поверхностью монослоя ПАВ,

б) изменения "локального" значения pH у поверхности мицелл,

в) специфического взаимодействия молекул ПАВ с молекулой ГНП,

г) изменения структуры гидратной оболочки солюбилизованного ГНП с низким содержанием воды.

Оценить количественно вклад каждого из перечисленных факторов чрезвычайно трудно из-за отсутствия дополнительной информации. Можно только полагать, что в слабогидратированных мицеллах доминирует фактор (в). То обстоятельство, что мицеллы двух анионных ПАВ (ДДС и АОТ) оказывают разное влияние на спектральные характеристики солюбилизованного ГНП, позволяет сделать вывод о том, что как и в случае с гемином, увеличение содержания высокоспинового конформера ГНП в мицеллярных системах ДДС, по-видимому, обусловлено фактором (в). Из сопоставления спектров поглощения ГНП в АОТ и ЦТАБ с высоким содержанием воды следует, что заряд поверхности мицелл оказывает небольшое влияние на его структуру. Причиной тому может быть небольшое кулоновское взаимодействие между ГНП, несущим небольшой отрицательный заряд, и поверхностью мицелл.

Влияние степени гидратации n на спектры кругового дихроизма (СКДХ). Выше было отмечено, что полипептидная цепь ГНП дает наведенный эффект Коттона [4]. С целью получения дополнительной информации о влиянии микроокружения на структуру ГНП нами изучены СКДХ в присутствии обращенных мицелл ЦТАБ, ДДС и АОТ. Из рис. 5а следует, что форма СКДХ зависит от $[ГНП]_0$. Это явление соответствует выводу [4] о способности ГНП к димеризации. Естественно, что увеличение $[ГНП]_0$ должно привести к росту равновесной концентрации димера. Предполагается, что димеризация происходит за счет образования координационной связи между ε-NH_2-группой лизина-22 одной молекулы пептида с ионом Fe(III) другой молекулы. По данным [4], при pH ≃ 7 в димерах ион железа одной молекулы находится в низкоспиновой гексакоординированной форме, а во второй – в высокоспиновом состоянии. Со-

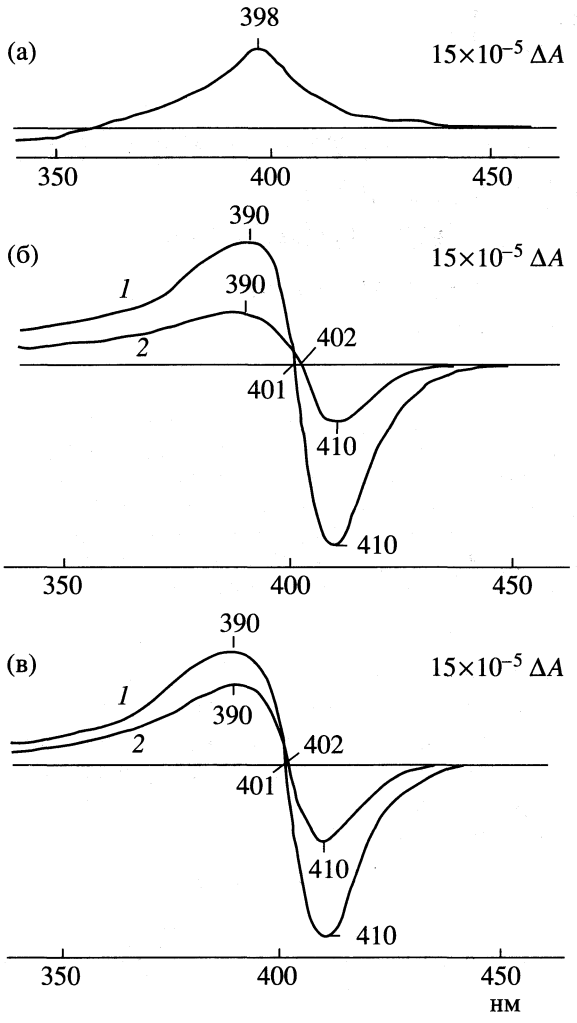


Рис. 6. Спектры кругового дихроизма ГНП (2.5×10^{-5} М) в области полосы Соре при 295 K, pH 7.2 в мицеллярных системах ДДС (а) и АОТ (б, в); [ДДС] = $= 5 \times 10^{-2}$ М, [АОТ] = 5×10^{-2} (б), 0.025 (1в) и 0.2 (2в); n = 15 (а), 10 (1б), 3 (2б) и 20 (в).

гласно теоретическим оценкам [4], в димере плоскости молекул гемов параллельны и удалены друг от друга на ~10 Å.

Влияние ЦТАБ на СКДХ ГНП изучалось при n = 5 и 20, pH 7.2 и 295 K (рис. 5б, 5в). Солюбилизация ГНП обращенными мицеллами катионного ПАВ приводит к небольшому изменению его СКДХ (рис. 5а, 5б). Изменение степени гидратации n от 5 до 20 мало влияет на форму наведенного эффекта Коттона ГНП. Вместе с тем в обращенных мицеллах катионного ПАВ при изменении n от 5 до 20 наблюдается заметный сдвиг равновесия мономер $\rightleftharpoons$ димер вправо. Такое же смещение наблюдается при изменении $[ПАВ]_0$ от 2.5×10^{-6} до 2.5×10^{-5} М при постоянстве n (рис. 5б, 5в).

Существенное влияние, оказываемое ЦТАБ, вызвало необходимость исследовать влияние анионактивного ПАВ (ДДС) на СКДХ ГНП. Сравнение рис. 5 и 6а показывает, что СКДХ ГНП довольно сильно зависит от заряда поверхности мицелл. Вплоть до $[ГНП]_0$ = 50 мМ в обращенных мицеллах ДДС ГНП находится в мономерном состоянии (рис. 6а). Следует отметить, что СКДХ ГНП в ДДС характеризуется λ_{max} = 398 нм и слегка отличается от соответствующего спектра мономерной формы ГНП в обращенных мицеллах катионного ПАВ (ЦТАБ).

Данные рис. 6б, 6в показывают, что природа ПАВ играет определенную роль в структурных изменениях ГНП в обращенных мицеллах ПАВ. В мицеллярных системах АОТ с ростом содержания воды значительно увеличиваются интенсивности СКДХ солюбилизованного ГНП (рис. 6). При $n > 10$ СКДХ практически не зависит от n. На рис. 6 показано также влияние $[АОТ]_0$ на СКДХ ГНП при n = const. Во всех изученных системах наблюдается смещение равновесия мономер $\rightleftharpoons$ димер влево с увеличением объема мицеллярной фазы.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что мицеллярное окружение может оказывать значительное влияние на конформационное состояние ГНП и на константу его димеризации, причем величина эффекта зависит от природы ПАВ и степени гидратации мицелл. Этот вывод может иметь существенное значение при определении реакционной способности ГНП, выступающего в качестве катализатора, например, в реакциях окисления с участием пероксида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Давыдов Р.М., Пирумян Г.П., Саркисян А.П., Бейлерян Н.М.* // Журн. физ. химии, 2000. Т. 74. № 6. С. 1121.
2. *Пирумян Г.П., Саркисян А.Р., Давыдов Р.М., Бейлерян Н.М.* // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1520.
3. *Мартинек К., Левашов А.В., Пантин В.И., Березин И.В.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 626.
4. *Minch M.J., Chen S., Peters R.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 1. P. 31.
5. *Саркисян А.Р.* Пероксидазная активность железо(III) порфиринов и гемнонапептида в системах обращенных мицелл: Дис. ... канд. хим. наук. Ереван: Ин-т хим. физики НАН РА, 1992.
6. *Zarnez M., Gouterman M., Kobayashi H.* // Theoret. Chem. Acta. 1966. V. 6. № 5. P. 363.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1082–1087

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 53.6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ *п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*п*-*н*-БУТИЛАНИЛИНОВ

© 2001 г. В. А. Емельянов, А. С. Лагунов, Г. И. Фирсов

Московский педагогический университет

Поступила в редакцию 29.03.2000 г.

Приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь нематических жидких кристаллов Н-8 и Н-37 в интервале температур от 293 до 343 K, давлений до 60 МПа, на частотах 1 кГц и 1 МГц. Рассчитаны значения низкочастотного времени диэлектрической релаксации, методом приведенных координат получены зависимости времени релаксации от температуры и давления. Оценены величины энтальпии активации и "активационного объема". Дана оценка возможной связи времени диэлектрической релаксации с модулями ориентационной упругости и диссипативными кинетическими коэффициентами гидродинамики нематических жидких кристаллов.

Настоящая работа является продолжением исследований диэлектрических свойств жидких кристаллов (ЖК) [1] и посвящена изучению диэлектрической релаксации "монодоменных" нематических жидких кристаллов (НЖК) при изменяющихся термодинамических параметрах состояния. Объектами исследования служили ЖК Н-8 и Н-37, представляющие собой бинарные смеси *п*-метоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилина (МББА) и *п*-этоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилина (ЭББА). Молярное соотношение компонент в Н-37–1 : 1, Н-8 представляет собой эвтектическую смесь (2 : 1). Температурный интервал существования мезофазы при атмосферном давлении Н-37 от 279.3 до 331.8 K, Н-8 от 256.2 до 329.2 K. Зависимость температуры просветления T_c от давления удовлетворительно описывается линейным уравнением:

$$T_c(p) = T_0 + kp, \qquad (1)$$

где $k = 2.7 \times 10^{-7}$ (Н-8) и 2.6×10^{-7} К/Па (Н-37).

Были определены значения действительной ε' и мнимой ε" частей комплексных диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{\parallel}^*$, $\varepsilon_{\perp}^*$, $\varepsilon_{и}^*$ в интервале температур 293–343 K, давлений до 60 МПа, на частотах 1 кГц и 1 МГц. Методика эксперимента описана в работах [1, 2]. Погрешность определения действительной части диэлектрической проницаемости составила 0.8%, мнимой – 7.5%.

Полученные результаты представлены на рис. 1–3, где приведены зависимости диэлектрических проницаемостей ($\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$, $\varepsilon_{и}$, измеренных на частоте 1 кГц; $\varepsilon'_{\parallel}$, $\varepsilon'_{\perp}$, $\varepsilon'_{и}$, $\varepsilon''_{\parallel}$ $\varepsilon''_{\perp}$, $\varepsilon''_{и}$, измеренных на частоте 1 МГц) от температуры при различных давлениях и от давления при различных температурах. С увеличением температуры при постоянном давлении значения $\varepsilon_{\parallel}$ на частоте 1 кГц линейно уменьшаются ($(\partial\varepsilon_{\parallel}/\partial T)_p = -5.05 \times 10^{-3}$ K^{-1} для Н-8 и $(\partial\varepsilon_{\parallel}/\partial T)_p = -1.63 \times 10^{-3}$ K^{-1} для Н-37), а затем вблизи фазового перехода резко увеличиваются. Зависимости $\varepsilon_{\perp}$ и $\varepsilon_{и}$ от температуры при различных давлениях удовлетворительно описываются линейным уравнением

$$\varepsilon_{\perp, и} = k(T - T_c) + b, \qquad (2)$$

где $k = -9.14 \times 10^{-3}$ K^{-1}, $b = 4.65$ для $\varepsilon_{\perp}$, $k = -10.5 \times 10^{-3}$ K^{-1}, $b = 4.62$ для $\varepsilon_{и}$ в Н-8 и $k = -5.94 \times 10^{-3}$ K^{-1},

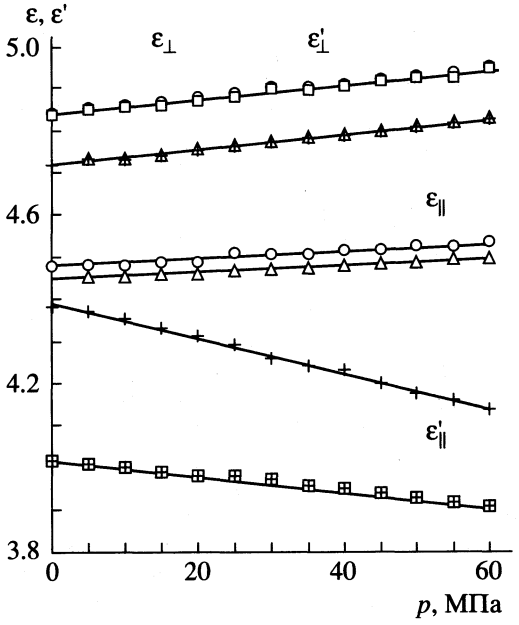


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости Н-37 от давления при различных температурах и частотах: *1*, *3* – 293, *2*, *4* – 313 K; *1*, *2* – 1 кГц, *3*, *4* – 1 МГц; ○ (*1*), △ (*2*), □ (*3*), + (*4*).

$b = 4.63$ для $\varepsilon_\perp$, $k = -6.0 \times 10^{-3}$ K^{-1}, $b = 4.60$ для $\varepsilon_и$ в Н-37.

Для всех рассматриваемых температур наблюдается линейное увеличение $\varepsilon_\perp$ с ростом давления $(\partial\varepsilon_\perp/\partial p)_T = 1.88 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-8 и $(\partial\varepsilon_\perp/\partial p)_T = 1.84 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-37) (рис. 1), а при температурах выше температуры T_c не обнаруживается существенных отличий зависимости $\varepsilon_и(p)$ от зависимости $\varepsilon_\perp(p)$ $((\partial\varepsilon_и/\partial_p)_T = 2.14 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-8 и $(\partial\varepsilon_и/\partial p)_T = 1.90 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-37). Линейное увеличение $\varepsilon_\parallel$ с ростом давления наблюдается только при температурах 293–303 K $((\partial\varepsilon_\parallel/\partial p)_T = 1.74 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-8 и $(\partial\varepsilon_\parallel/\partial p)_T = 1.02 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-37). При более высоких температурах наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис. 1).

Зависимости $\varepsilon'_\perp(p, T)$ и $\varepsilon'_и(p, T)$ полученные на частоте 1 МГц совпадают с зависимостями $\varepsilon_\perp(p, T)$ и $\varepsilon_и(p, T)$. Значения $\varepsilon'_\parallel$ с увеличением температуры растут по изобарам, а с ростом давления убывают по изотермам (рис. 1).

Величина $\varepsilon''_\parallel$ в исследуемом интервале температур проходит через максимум (рис. 2). При этом максимум с увеличением давления двигается в сторону более высоких температур. Зависимость температуры T_m, при которой наблюдается максимум, от давления имеет линейный вид, угол наклона $\partial T_m/\partial p = 2.8 \times 10^{-7}$ К/Па для Н-8 и Н-37. Величина $\varepsilon''_\perp$ слабо убывает с увеличением температуры $((\partial\varepsilon''/\partial T)_p = -5.21 \times 10^{-4}$ K^{-1} для Н-8 и $(\partial\varepsilon''/\partial T)_p = -5.21 \times 10^{-4}$ K^{-1} для Н-37).

В рассматриваемом интервале давлений график зависимости $\varepsilon''_\parallel(p)$ при температурах ниже 303 K носит убывающий характер $((\partial\varepsilon''_\parallel/\partial p)_T = -2.48 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-8 и $(\partial\varepsilon''_\parallel/\partial p)_T = -2.96 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-37), при температурах выше 313 K – возрастающий $(\partial\varepsilon''_\parallel/\partial p)_T = 2.76 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-8 и $(\partial\varepsilon''_\parallel/\partial p)_T = 2.86 \times 10^{-9}$ $Па^{-1}$ для Н-37), при 303–313 K – проходит через максимум (рис. 3). Величина $\varepsilon''_\perp$ при постоянной температуре в пределах погрешности не зависит от давления.

Слабую зависимость $\varepsilon_\parallel$(T) в области низких температур можно объяснить тем, что взаимная ориентация молекул, при которой расстояние между их центрами тяжести меньше протяженности самих молекул, способна компенсировать продольную составляющую дипольного момента $\mu_{l\parallel}$. С повышением температуры происходит ослабление диполь-дипольных связей вследствие теплового расширения. Поляризация в рассматриваемом направлении увеличивается при одновременном незначительном уменьшении продольной составляющей дипольного момента, что приводит к возрастанию $\varepsilon_\parallel$ вблизи фазового перехода. Сравнивая наклоны графиков $\varepsilon_\parallel(T)$ для Н-8 и Н-37, можно предположить, что диполь-дипольные взаимодействия молекул более выражены у Н-37.

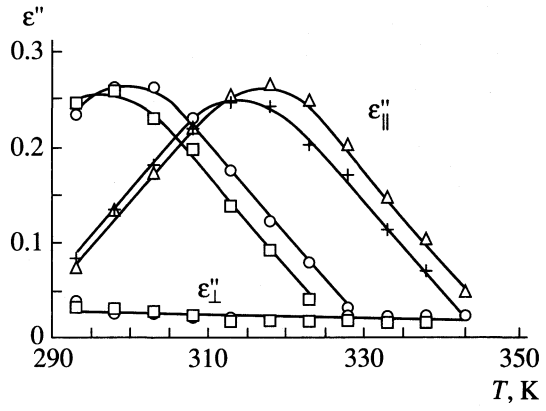


Рис. 2. Зависимости диэлектрических потерь от температуры при различных давлениях на частоте 1 МГц: *1*, *2* – Н-37, *3*, *4* – Н-8; *1*, *3* – 0.1, *2*, *4* – 60 МПа. Обозначения см. рис. 1.

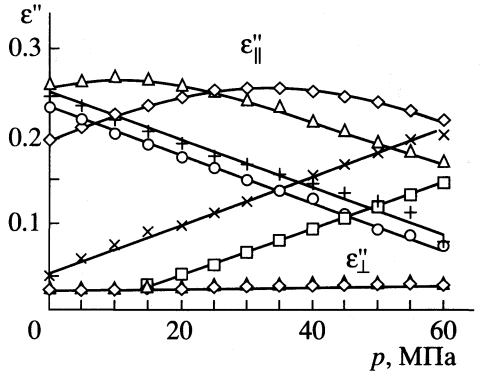


Рис. 3. Зависимости диэлектрических потерь от давления при различных температурах на частоте 1 МГц; Н-37: *1* – 293, *2* – 303, *3* – 333 K; Н-8: *4* – 293, *5* – 308, *6* – 323 K; ◇ (*5*), × (*6*), остальные обозначения см. рис. 1.

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_\perp$ имеет более сильную зависимость от температуры, при этом $(\partial\varepsilon_\perp/\partial T)_p \approx (\partial\varepsilon_и/\partial T)_p$. Таким образом, можно говорить о схожести механизмов дипольной поляризации изотропной фазы и нематической в направлении перпендикулярном директору рассматриваемых НЖК.

Анализ зависимости диэлектрических проницаемостей вдоль и поперек директора можно проводить с помощью теории Майера–Мейера через влияние давления на плотность $\rho(p, T)$ и параметр порядка $S(p, T)$. С ростом давления происходит увеличение плотности. Вследствие этого

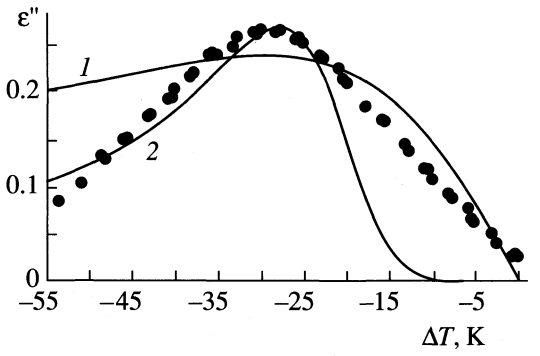


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрических потерь Н-37; расчет по формулам: *1* – (3), *2* – (4).

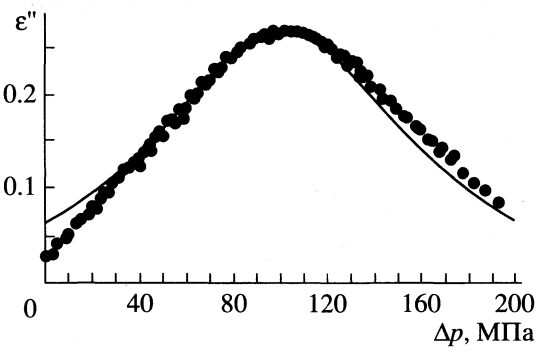


Рис. 5. Зависимость диэлектрических потерь Н-37 от давления. Кривая рассчитана по формуле (5).

увеличивается концентрация диполей между пластинами измерительного конденсатора, что и объясняет рост диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$. Для выяснения влияния параметра порядка на процесс диэлектрической поляризации НЖК была рассмотрена зависимость величин $(\varepsilon_{\parallel} - 1)/\rho$, $(\varepsilon_{\perp} - 1)/\rho$ от давления. Обнаружено, что величина $(\varepsilon_{\perp} - 1)/\rho$ практически не зависит от давления. Такое поведение можно объяснить незначительным влиянием упорядоченности молекул на поляризацию нематика поперек директора. Подобная независимость от давления наблюдается и для величины $(\varepsilon_{и} - 1)/\rho$, что находится в согласии с теорией Онсагера, развитой для полярной жидкости и предсказывающей независимость отношения $(\varepsilon - 1)/\rho$ от давления.

Таким образом, это подтверждает предположение о схожести механизмов дипольной поляризации изотропной фазы и нематической в направлении перпендикулярном директору. Величина $(\varepsilon_{\parallel} - 1)/\rho$ слабо убывает при температурах далеких от T_c и более сильно при близких T_c, что может быть истолковано влиянием упорядоченности молекул на поляризацию нематика вдоль директора. При низких температурах параметр порядка обладает достаточно высоким значением, и рост давления практически не меняет его. При температурах близких температуре просветления наблюдается более резкая зависимость параметра порядка от давления. Таким образом, полученный результат находится в качественном согласии с теорией Майера–Мейера.

Зависимость величины $\varepsilon''_{\parallel}$ от температуры можно представить уравнением:

$$\varepsilon''_{\parallel}(\Delta T) = C\frac{\Delta T_m/\Delta T}{1 + (\Delta T_m/\Delta T)^2}, \qquad (3)$$

где $\Delta T = T - T_c$ и $\Delta T_m = T_m - T_c$, C – постоянная, независящая от температуры и давления ($C = 0.46$ для Н-8 и $C = 0.48$ для Н-37). Уравнение (3) удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями $\varepsilon''_{\parallel}$ в области высоких температур, в области низких температур наблюдается расхождение (кривая *1* рис. 4). Применение к анализу релаксационного процесса выражения для времени релаксации вида $\tau_{\parallel} \sim \exp(1/T)$ приводит к формуле:

$$\varepsilon''_{\parallel}(\Delta T) = C_1\frac{\exp[C_2(1/\Delta T - 1/\Delta T_m)]}{1 + (\exp[C_2(1/\Delta T - 1/\Delta T_m)])^2}, \qquad (4)$$

где C_1 и C_2 – постоянные ($C_1 = 0.51$, $C_2 = 88$ K для Н-8 и $C_1 = 0.55$, $C_2 = 91$ K для Н-37). Уравнение (4) удовлетворительно описывает экспериментальные данные в области низких температур (кривая *2* рис. 4), чего нельзя сказать о высокотемпературной области.

Для анализа дисперсионной зависимости $\varepsilon''_{\parallel}$ от давления в предположении, что $\tau_{\parallel} \sim \exp p$, получена формула:

$$\varepsilon''_{\parallel}(\Delta p) = C_3\frac{\exp[C_4(\Delta p - \Delta p_m)]}{1 + (\exp[C_4(\Delta p - \Delta p_m)])^2}, \qquad (5)$$

где $\Delta p = p - p_c$, $\Delta p_m = p_m - p_c$, p_c – давление просветления, p_m – давление, при котором наблюдается максимум диэлектрических потерь, C_3 и C_4 – постоянные ($C_3 = 0.502$, $C_4 = 2.2 \times 10^{-8}$ Па$^{-1}$ для Н-8 и $C_3 = 0.536$, $C_4 = 2.1 \times 10^{-8}$ Па$^{-1}$ для Н-37. Уравнение (5) удовлетворительно описывает экспериментальные данные в исследуемом интервале давления (рис. 5). Представленные на рис. 5 экспериментальные точки получены методом приведенных координат [9].

Экспериментальные значения $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon'_{\parallel}$ и $\varepsilon''_{\parallel}$ позволяют с помощью выражения $\tau_{\parallel} = (1/\omega)(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon'_{\parallel})/\varepsilon''_{\parallel}$ оценить значения времени низкочастотной релаксации. Температурная зависимость $\tau_{\parallel}$ описывается экспоненциальным законом (рис. 6). Увеличение концентрации ЭББА в исследуемой би-

нарной смеси при фиксированной температуре вызывает увеличение $\tau_{\parallel}$. Зависимость $\ln\tau_{\parallel} = f(T^{-1})$ линейна во всей области существования нематической фазы, за исключением температур близких к температуре фазового перехода. На линейном участке зависимости $\ln\tau_{\parallel} = f(T^{-1})$ определена энтальпия активации $\Delta H_{\parallel} = R(\partial\ln\tau_{\parallel}/\partial T^{-1})_p$. Полученные значения энтальпии активации не зависят от давления (среднее значение $\Delta H_{\parallel}$ для Н-8 составило 65.0 кДж/моль, для Н-37–61.4 кДж/моль). Увеличение концентрации ЭББА ведет к уменьшению $\Delta H_{\parallel}$.

Сопоставление значений $\Delta H_{\parallel}$ со значениями энтальпии активации ΔH ориентационной релаксации директора для ЖК Н-8 и Н-37 [3] показывает, что ΔH примерно на 25 кДж/моль меньше, чем энтальпия активации дипольной релаксации $\Delta H_{\parallel}$. Различие в энтальпиях активации связано с различием между двумя процессами вращения стержнеобразных молекул вокруг их коротких осей при ориентационной и дипольной релаксациях. При ориентационной релаксации директора происходят "коллективные" повороты молекул. Таким образом, потенциальный барьер получается меньше, чем при диэлектрической релаксации, когда молекулы совершают "индивидуальные", синхронизированные повороты.

С повышением давления время диэлектрической релаксации возрастает (рис. 7). Зависимость $\tau_{\parallel}$ от давления при постоянной температуре описывается уравнением:

$$\tau_{\parallel}(p) = \tau_{\parallel}(p_0)\exp(\Delta V_{\parallel}p/RT), \qquad (6)$$

где $\Delta V_{\parallel}$ – "активационный объем". Зависимости $\ln\tau_{\parallel}$ от давления линейны во всей области существования нематической фазы за исключением давлений вблизи фазового перехода. Из наклона прямой $\partial\ln\tau_{\parallel} = f(p)$ оценены значения "активационного объема". Полученные значения не зависят от температуры (среднее значение $\Delta V_{\parallel}$ для Н-8 равно 55.2×10^{-6} м^3/моль, для Н-37–48.8×10^{-6} м^3/моль).

Данные по времени релаксации $\tau_{\parallel}$ позволяют проверить справедливость молекулярно-статистической теории Диого–Мартинса [4] для жидких кристаллов Н-8 и Н-37. Согласно теории связь между $\tau_{\parallel}$ и вращательной вязкостью γ_1 выражается соотношением:

$$\tau_{\parallel} = (\pi^2 V^*/k_{\text{Б}}T)\gamma_1, \qquad (7)$$

где V^* – объем молекулы. Выполнимость этого соотношения для исследуемых ЖК можно проследить по величине V^*, которая не зависит от температуры. В табл. 1 представлены результаты расчетов величины V^* по $\tau_{\parallel}$ и γ_1 при различных температурах. Значения γ_1 взяты из [3]. Из представленных результатов видно, что независимость величины V^* от T наблюдается только в области низких температур. При температурах близких T_c значения V^* убывают. Таким образом, теория Диого–Мартинса качественно описывает экспериментальные данные лишь при температурах далеких от температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость.

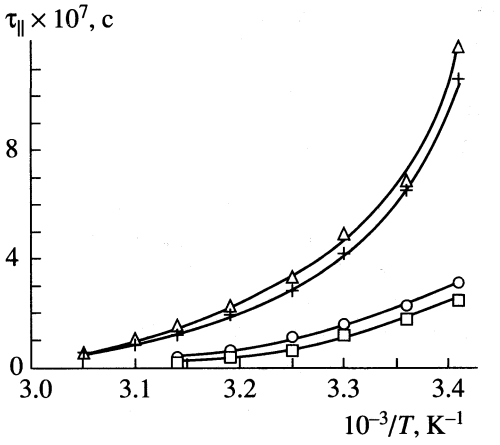


Рис. 6. Зависимости $\tau_{\parallel}$ от $1/T$. Обозначения см. рис. 1, 2.

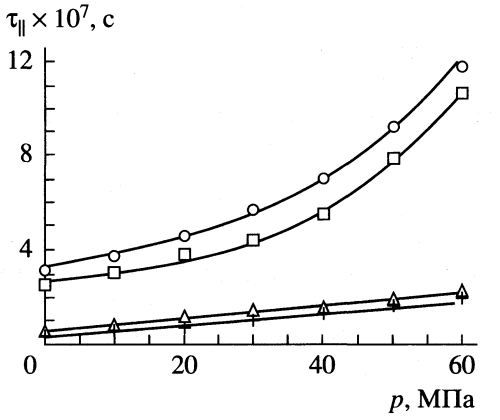


Рис. 7. Зависимости $\tau_{\parallel}$ от p для Н-37 (*1*, *2*) и Н-8 (*3*, *4*) при 293 (*1*, *3*), 313 K (*2*, *4*).

Таблица 1. Расчет величины V^* при различных температурах

T, K	$V^* \times 10^{28}$, м^3
293	6.84 (8.49)
298	7.37 (8.41)
303	6.69 (8.11)
308	5.49 (7.71)
313	4.03 (5.96)
318	2.91 (4.95)

Примечание. Значения V^* для Н-37 даны в скобках.

Таблица 2. Экспериментальные значения $\tau_{\parallel}$ и время релаксации τ (8)

Вещество	$c \times 10^9$, м	$r \times 10^9$, м	$f(x)$	T, K	γ_1, Па с	$\tau \times 10^8$, с	$\tau_{\parallel} \times 10^8$, с
Н-8	10	3.1	0.25	303	0.087	6.5	12.0
Н-37	10	3.1	0.25	303	0.089	6.7	15.9

Применимость теоретической модели Баты–Буки [5] для ЖК Н-8 и Н-37 можно проверить путем сравнения экспериментальных значений времени релаксации $\tau_{\parallel}$ с временем релаксации τ, рассчитанным по формуле:

$$\tau = 4\pi\gamma_1 c^3 f(c/r)/k_Б T, \qquad (8)$$

где r – радиус молекулярного комплекса (эллипсоида вращения), c – половина длинной оси эллипсоида, $f(c/r)$ – функция Перрена:

$$f(x) = \frac{2}{3}\left(2\ln\frac{1+(1-x^2)^{1/2}}{x} - 1\right)^{-1}; \quad x = c/r.$$

Из результатов, представленных в табл. 2, видно согласие значений $\tau_{\parallel}$ и τ.

Наблюдающееся согласие результатов эксперимента с расчетом по формуле (8) модели Баты–Буки является странным. Дело в том, что формула (8) фактически является формулой Дебая для времени диэлектрической ориентационной релаксации, примененной Дебаем [6] в случае жидкостей из полярных молекул

$$\tau_D = \eta a^3/k_Б T, \qquad (9)$$

где η – вязкость, a – радиус молекулы. Формула (9) действительно не только качественно описывает зависимость экспериментальных данных от температуры и давления, но и приводила к разумным числовым результатам для времени τ_D. Однако применение этой формулы к жидкостям наталкивалось на существенное противоречие с феноменологической теорией вязко-упругости Максвелла–Фойгта [7], согласно которой, время релаксации пропорционально вязкости и обратно пропорционально упругости. Упругость жидкости уменьшается с ростом температуры, а не возрастает, как это следует из формулы Дебая (9).

Таким образом, применение трансформированной модели Дебая к анализу ориентационной релаксации в жидких кристаллах заведомо обречено на неудачу, поскольку вязко-упругая модель Максвелла–Фойгта успешно демонстрирует применимость к анализу релаксационных процессов в различных агрегатных состояниях вещества. В частности, время ориентационной релаксации директора τ_n, связанное с ориентационной упругостью, определяется выражением:

$$\tau_n = \gamma_1 l^2/2\pi K_2, \qquad (10)$$

где l – характерный размер молекулярного комплекса, K_2 – модуль упругости Франка. При $K_2 \sim 10^{-12}$ Н, модуль ориентационной упругости (K_2/l^2) для комплексов, соизмеримых с длиной волны света ($\sim 5 \times 10^{-7}$ м), равен ~4 Па, для индивидуальной молекулы ($l \sim 10^{-9}$ м) – $\approx 10^6$ Па. Экспериментальные исследования вязко-упругих свойств НЖК, связанных с ориентационной релаксацией [8], позволили определить значение дисперсии модуля ориентационной упругости. Из анализа ее связи с температурно-частотной зависимостью, релаксационной по природе анизотропии акустических свойств, из условия равенства времени диэлектрической релаксации $\tau_э$ и времени ориентационной релаксации модуля упругости при $\Delta T \approx 2$ K следует

$$\tau_э = \nu_3/(c_{33} - c_{11}), \qquad (11)$$

где c_{33} и c_{11} – модули упругости вдоль и поперек монодоменного НЖК, ν_3 – коэффициент вязкости гидродинамики НЖК (Гарвардская группа). В табл. 3 представлены значения разности $(c_{33} - c_{11})$ и коэффициента вязкости ν_3 – из работы [8], а также отношения $\nu_3/(c_{33} - c_{11})$ и времени диэлектрической релаксации $\tau_{\parallel}$. Значения $\tau_{\parallel}$ вблизи фазового перехода получены путем экстраполяции экспериментальных значений. Из табл. 3 видно удовлетворительное согласие при температурах близких T_c, при низких температурах наблюдается различие между теоретическими и экспериментальными результатами. На рис. 8 представлены зависимости γ_1, ν_3 и ν в логарифмическом

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений $\tau_{\parallel}$ с $\tau_э$(11)

ΔT, K	$(c_{33} - c_{11}) \times \times 10^{-6}$, Па	ν_3, Па с	$\tau_э \times 10^8$, с	$\tau_{\parallel} \times 10^8$, с
		Н-8		
2	4.44 (3.21)	0.019 (0.017)	0.43 (0.53)	1.39 (1.63)
5	2.34 (1.61)	0.018 (0.016)	0.77 (0.99)	1.81 (2.10)
10	1.46 (1.12)	0.017 (0.015)	1.16 (1.34)	2.83 (3.22)
15	1.20 (0.96)	0.016 (0.014)	1.33 (1.46)	4.48 (4.91)
20	1.08 (0.73)	0.014 (0.012)	1.30 (1.64)	7.18 (7.39)
25	1.02 (0.73)	0.013 (0.011)	1.27 (1.61)	11.36 (11.25)

Примечание. Значения для Н-37 даны в скобках.

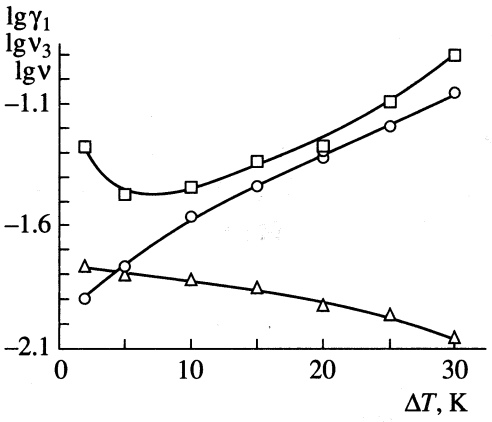


Рис. 8. Температурные зависимости $\gamma_1(1)$, $\nu_3(2)$ и $\nu(3)$ для Н-37.

масштабе от ΔT, где значения ν рассчитаны по формуле:

$$\nu = \tau_{\parallel}(c_{33} - c_{11}). \qquad (12)$$

Видно, что параметр ν при низких температурах приближается по значению к вращательной вязкости γ_1.

Таким образом, для ориентационных процессов в НЖК характерно существование распределения от наибольших значений времени (релаксации директора), определяемого по формуле (10) до наименьших, определяемых согласно выражению (11).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1714.
2. *Кузнецов М.В., Фирсов Г.И.* Экспериментальная установка для исследования диэлектрических свойств жидких кристаллов под давлением. М., 1995. 6 с. – Деп. в ВИНИТИ 20.04.95, № 1104–В95.
3. *Хабибуллаев П.К., Геворкян Э.В., Лагунов А.С.* Реология жидких кристаллов. Ташкент: Фан, 1992. 300 с.
4. *Diogo A.C., Martins A.F.* // Port. Phys. 1980. V. 2. № 1–2. P. 47.
5. *Bata L., Buka A., Molnar G.* // Mol. Cryst. Liq. Crist. 1977. V. 38. P. 155.
6. *Дебай П.* Полярные молекулы. М. 1931.
7. Реология / Под ред. Ф. Эйриха. М.: Мир, 1962.
8. *Лагунов А.С., Богданов Д.Л., Ларионов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 726.
9. Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, Т. 2. часть А. 1968.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1088–1094

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.45:532.783

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ И ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА 4-АЛКИЛ-4'-АЛКОКСИТОЛАНОВ ПО РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 2001 г. В. В. Беляев

Центральный научно-исследовательский институт "Комета", Москва

Поступила в редакцию 10.05.2000 г.

По температурным зависимостям показателей преломления и рефракции слабополярных нематических производных толана рассчитаны значения тензора Лоренца, тензора анизотропии локального поля, параметра порядка. Впервые рассмотрено изменение этих параметров в зависимости от нескольких наборов конфигураций алкильных и алкоксицепочек, присоединенных к линейному жесткому остову молекулы. Для некоторых конфигураций установлено необычное изменение анизотропии локального поля. Показано, что учет локального поля приводит к меньшим значениям параметра порядка нематических жидких кристаллов.

Взаимодействие света с веществом определяется анизотропным тензором локального поля, который связывает амплитуду E^l локального поля, поляризующего молекулу, с амплитудой E макроскопического поля в жидком кристалле (ЖК) [1]:

$$E_i^l = f_{ii}E_i. \quad (1)$$

Для нематических и смектических А жидких кристаллов (НЖК и СЖК А) [2]:

$$f_{\parallel} = 1 + L_{\parallel,\perp}(n_{e,o}^2 - 1), \quad (2)$$

где $L_\parallel$ и $L_\perp$ – компоненты лоренцевского тензора ($L_\parallel + 2L_\perp = 1$), анизотропия которого описывается параметром $\tau = 1/3 - L_\perp$, n_e и n_o – показатели преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей соответственно. В [1] показано, что экспериментальные температурные зависимости $L_\parallel$, $L_\perp$ цианбифенилов хорошо описываются соотношением

$$\tau = \tau_{max}\Delta n/\Delta n_{max}, \quad (3)$$

где Δn_{max} берется из аппроксимации

$$\Delta n = \Delta n_{max}(1 - T/T_1)^\beta \quad (4)$$

($T_1 \approx T_{ni}$, T_{ni} – температура просветления ЖК), а τ_{max} – из соотношения для поля в полости с размерами L и W или форм-фактором $p = L/W$ [3]:

$$L_\perp^{max} = \frac{p}{2(p^2-1)}\left[p - \frac{1}{2(p^2-1)}\ln\left(\frac{p + (p^2-1)^{1/2}}{p - (p^2-1)^{1/2}}\right)\right]. \quad (5)$$

Различные способы описания локального поля приведены в [4–7], а в [8–10] показано, что вследствие анизотропии формы молекулы $L_\parallel < L_\perp$ и типичное значение параметра $\tau \approx -0.06$ для различных НЖК.

Таким образом, для определения тензора необходимо знать температурную зависимость показателей преломления ЖК. Показатели преломления связаны с значениями средней поляризуемости молекул в направлении их преимущественной ориентации α_e и в перпендикулярном направлении α_o [11] соотношением

$$\frac{M}{\rho}\frac{n_j^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_j, \quad j = e, o. \quad (6)$$

Значения α_e и α_o используются для вычисления параметра порядка S:

$$S = (\alpha_e - \alpha_o)/(\alpha_\parallel - \alpha_\perp), \quad (7)$$

где $\alpha_\parallel$ и $\alpha_\perp$ – главные поляризуемости молекул, измеряемые в твердой фазе или рассчитанные по аддитивной схеме при известных значениях поляризуемостей фрагментов и связей [11]. Другие методы определения параметра порядка (оптический, диэлектрический, магнитный) описаны в [12–14].

Для любого вещества в жидкокристаллической и изотропной фазах оказывается постоянной, не зависящей от температуры, величина молекулярной рефракции

$$R = \frac{M}{\rho}\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2}, \quad (8)$$

где M – масса 1 моля, ρ – плотность, $\bar{n}$ или $\langle n \rangle$ – средний показатель преломления,

$$\bar{n}^2 = \langle n \rangle^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3. \quad (9)$$

Для различных гомологических рядов увеличение алкильного фрагмента на группу $-CH_2-$ приводит к увеличению R на 4.65 см^3 [15]. При этом неизменной величиной остается рефракция

$$r = \frac{1}{\rho}\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2}. \qquad (10)$$

Так, например, для производных толана 5ТО1 и 7ТО3 r = 0.343 и 0.344 см^3/г-моль соответственно [16, 17]. Эти значения рефракции можно использовать для оценки плотности других гомологов данного химического класса НЖК.

Цель настоящей работы – определение анизотропии локального поля и параметра порядка нематических производных толана C_nH_{2n+1}–C_6H_4–$C{\equiv}C$–C_6H_4–OC_mH_{2m+1} (nТОm). По сравнению с другими мезогенными веществами, для которых исследованы названные параметры, (цианпроизводные бифенила [1], диалкилазоксибензолы [18] или основания Шиффа [14]) производные толана имеют наименьшую полярность. Для них практически выполняется соотношение $\varepsilon_{\parallel,\perp} = n^2_{e,o}$ [19]. Кроме того, в исследованных веществах nТОm при $n = m$ и $n \neq m$ было большее разнообразие конфигураций алкильных и алкоксизаместителей. Наконец, для производных толана и других слабополярных веществ в [20, 21] была предложена простая молекулярная модель занимаемого объема (занимаемый объем – пространство, реально занимаемое молекулой с учетом ее сложной конфигурации; отличается от ван-дер-ваальсова объема молекулы), позволившая эффективно объяснить только геометрическими факторами изменения в гомологических рядах различных свойств НЖК: температуры просветления, различных вязкостей и их температурных зависимостей, отношения коэффициентов упругости K_{33}/K_{11}, коэффициентов молекулярного трения и вращательной диффузии, показателей преломления [20–25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для 13 гомологов nТОm, синтезированных в лаборатории жидких кристаллов (Вильнюс, Литва) в интервале от 30 до 60–68°С получены температурные зависимости показателей преломления в нематической (n_e, n_o) и изотропной (n_i) фазах. Значения n_o, n_i и $n_e < 1.70$ на длине волны 589 нм были измерены с помощью рефрактометра ИРФ-454 с точностью 2×10^{-4}. Так как для большинства производных толана $n_e > 1.70$, для получения значений показателя преломления для необыкновенного луча n_e для всех веществ было измерено двулучепреломление ($n_e = n_o + \Delta n$). Сначала по температурной зависимости пропускания планарно ориентированной ЖК-ячейки, помещенной между скрещенными поляризаторами,

$$I = I_0 \sin^2(\pi L \Delta n/\lambda) \qquad (11)$$

были получены значения фазовой задержки между необыкновенным и обыкновенным лучами, кратные π:

$$\Delta\Phi = 2\pi L(n_e - n_o)/\lambda = m\pi. \qquad (12)$$

Толщина ячейки составляла $L \cong 40$–60 мкм, длина волны λ = 633 нм. Таким способом можно измерить только изменение $\Delta\Phi$, но не полное значение. Затем при температуре, соответствующей экстремуму зависимости пропускания от температуры (обычно около температуры плавления) определялось полное значение фазовой задержки по вольт-контрастной характеристике за счет изменения эффективного двулучепреломления ЖК-ячейки под действием электрического напряжения.

Ошибка измерения величины Δn определяется неточностью измерения толщины L ($\delta_L \Delta n$) и установки температуры T ($\delta_T \Delta n$). Толщина L измеряется с помощью спектрофотометра СФ-18 по спектру пропускания пустой ячейки и рассчитывается согласно соотношению

$$L = N_\lambda \lambda_1 \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1), \qquad (13)$$

где N_λ – количество осцилляций пропускания ЖК ячейки между показаниями λ_2 и λ_1, соответствующих экстремумам пропускания. При ширине спектрального интервала $\lambda_2 - \lambda_1$ = 200 нм точность измерения составляет $\Delta\lambda$ = 2 нм, т.е. точность измерения толщины составляет $\delta L/L$ = 1%. Ошибка установления температуры вследствие температурного градиента внутри термокамеры составляет δT = 0.1 K, откуда при температурном изменении двулучепреломления $d(\Delta n)/dT = 2 \times 10^{-3}$ ошибка $\delta_T \Delta n/\Delta n$ = 2%. Тогда полная ошибка измерения Δn равна

$$\frac{d\Delta n}{\Delta n} = \left[\left(\frac{\delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\delta_T \Delta n}{\Delta n}\right)^2\right]^{1/2} = 2\text{–}2.5\% \qquad (14)$$

или 0.004–0.005 при Δn = 0.2. Кроме того, возникает систематическая ошибка, обусловленная наклоном ЖК-молекул на подложках ячейки, которую можно оценить по соотношению

$$\Delta n_{ef} = \frac{n_e n_o}{(n_e^2 \sin^2\theta + n_o^2 \cos^2\theta)^{1/2}} - n_o = \qquad (15)$$

$$= \Delta n - 0.5\theta^2 \frac{n_e}{n_o^2}(n_e^2 - 0.5 n_o^2) = \Delta n - \delta_\theta \Delta n.$$

Для n_o = 1.5, n_e =1.7 и θ = 2° = 1/30 рад получим $\delta_\theta \Delta n$ = 0.001.

Измеренные нами значения n_o, n_e и Δn для 4-пентил-4'-метокситолана (5ТО1) согласуются с

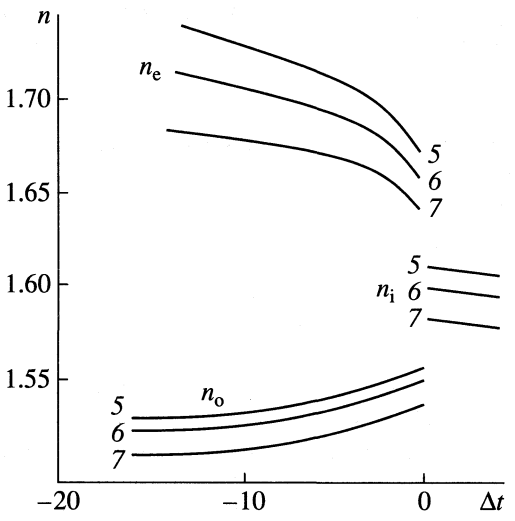


Рис. 1. Показатели преломления 4-пентил-, 4-гексил- и 4-гептил-4'-метокситоланов (*5*, *6* и *7* соответственно) в нематической (n_e, n_o) и изотропной (n_i) фазах в зависимости от температуры, приведенной к температуре просветления $\Delta t = t - t_{NI}$.

полученными в [16]. Для согласования значений показателей преломления, полученных для разных длин волн, значения n_e всех веществ для 633 нм уменьшались на 0.004 в соответствии с дисперсией, найденной в [17].

Измеренные физические параметры производных толана приведены в табл. 1. На рис. 1 приведены температурные зависимости показателей преломления для 5ТО*m*. Более подробно связь показателей преломления и двулучепреломления с молекулярным строением *n*ТО*m* обсуждается в [24].

Таблица 1. Температуры фазовых переходов (t_{cn} – плавление, t_{ni} – просветления), показатели преломления и двулучепреломление (λ = 633 нм, ΔT = 10 K) исследовавшихся производных толана *n*ТО*m*

n	*m*	t_{cn}, °C	t_{ni}, °C	n_e	n_o	Δn
4	2	52.5	81.0	1.724	1.516	0.208
5	1	44.2	54.5	1.735	1.526	0.209
5	2	60.0	80.0	1.726	1.517	0.209
5	3	54.5	71.5	1.708	1.509	0.199
5	4	61.5	78.5	1.689	1.501	0.188
5	5	48.5	68.5	1.675	1.504	0.171
5	6	43.5	70.5	1.669	1.495	0.174
6	1	38.0	45.0	1.705	1.529	0.176
6	2	45.0	74.0	1.702	1.520	0.182
6	5	41.0	64.0	1.665	1.503	0.162
7	1	39.8	53.5	1.691	1.517	0.174
7	5	39.0	67.5	1.651	1.497	0.154
8	2	47.5	56.3	1.682	1.505	0.177

С использованием (10) и известных значений плотности 5ТО1 и 7ТО3 [17] по величинам $\langle n \rangle$ были рассчитаны плотность ρ, мольный объем V и молекулярная рефракция R остальных веществ. За исключением 4ТО2, плотность несколько выше у веществ с четным n (рис. 2). Отметим также совпадение величины анизотропии поляризуемости, рассчитанной по аддитивной схеме [11] и по значениям $\langle n \rangle$ для 5ТО1 (37.7 и 37.8 Å^3 соответственно) и 7ТО3 (45.1 Å^3 для обоих случаев).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По известным значениям показателей преломления и плотности вычислены значения тензора локального поля f_i и параметра порядка S. Сначала при построении зависимости $\Delta n(T_{ni} - T)$ в двойном логарифмическом масштабе получены параметры аппроксимации (4) Δn_{max} и β. При этом не учитывались точки в интервале T_{ni}–T ~ 1–2 K. Затем по формуле (5) с учетом $\tau = 1/3 - L_\perp$ определены значения τ_{max} и с помощью выражения (3) рассчитаны значения τ и компоненты тензора Лоренца.

Следующий шаг – расчет поляризуемостей α_e и α_o в соответствии с уравнением (6). Для определения компонентов поляризуемости молекул *n*ТО*m* были рассчитаны инкременты α_{ii} различных внутримолекулярных связей в соответствии с преобразованиями, описанными в [11]. Для толана $\alpha_\parallel = \alpha_L = 36.96$, $\alpha_\perp = (\alpha_M + \alpha_N)/2 = (24.97 + 13.52)/2 = 19.25$ [26], для связи С–О в эфирах $\alpha_\parallel = 1.57$, $\alpha_\perp = 0.22$, для связи С–С в середине цепочки $\alpha_\parallel = 1.49$, $\alpha_\perp = 0 > 06$, в конце цепочки $\alpha_\parallel = 1.59$, $\alpha_\perp = 0.07$, и для связи С–Н значения $\alpha_\parallel = 0.81$, $\alpha_\perp = 0.57$ [11] (значения α приведены в Å^3 (10^{-24} см^3)). И, наконец, по выражениям (2) и (7) были вычислены компоненты тензора локального поля и параметра порядка.

Для вычисления компонент тензора Лоренца по формуле (5) в качестве размеров элементарной полости были взяты не максимальный и минимальный размеры молекулы (L_{mol}, W_{mol}), а размеры пространства, занимаемого молекулой (L и W), которые учитывают взаимодействие соседних молекул (исключенный объем) [27] или занимаемый объем [20, 25] (рис. 3). Процедура расчетов этих размеров рассмотрена в [25]. Для дальнейших обсуждений следует подчеркнуть, что форма полости в соответствии с моделью занимаемого или исключенного объема очень чувствительна к конфигурации как алкильного, так и алкоксизаместителей. Молекулы с конечными С–С-группами в обоих заместителях, ориентированными параллельно длинной оси остова молекулы, характеризуются наиболее вытянутой формой элементарной полости. Напротив, молекулы с ко-

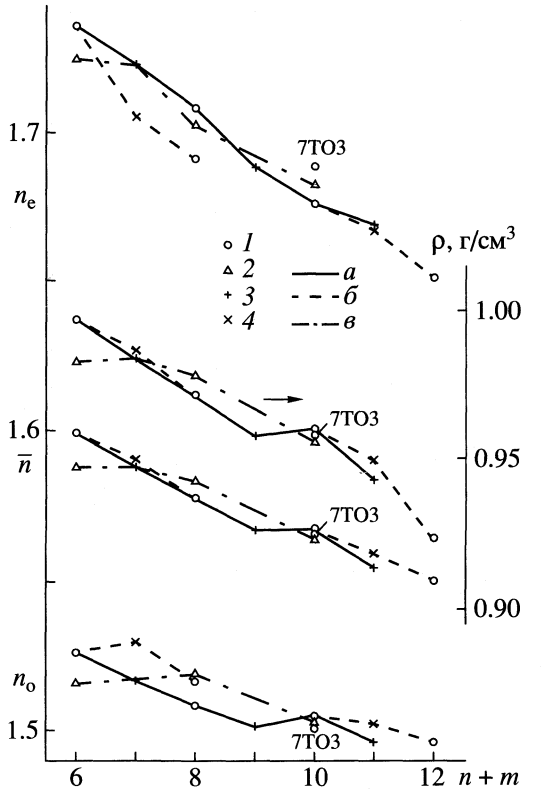


Рис. 2. Зависимости показателей преломления (n_e, n_o и $\bar{n}$) и плотности ρ от $n + m$ (суммы атомов углерода в алкильном и алкоксизаместителях); *1* – m и n – нечетные, *2* – m и n – четные, *3* – n – нечетное, m – четное, *4* – m – нечетное и n – четное; *а* – $n = 5$; *б* – $m = 1$ ($n + m \leq 10$) и 5 ($n \neq m \geq 10$); *в* – $m = 2$. Данные по 7ТО3 взяты из [16].

нечными С–С-группами в обоих заместителях, ориентированными под валентным углом к длинной оси остова молекулы, характеризуются наименее вытянутой формой элементарной полости. Однако поляризуемости $\alpha_\parallel$ и $\alpha_\perp$ были рассчитаны по аддитивной схеме [11] в системе координат, в которой анизотропия поляризуемости максимальна.

Параметры аппроксимации (4), а также значения тензора анизотропии τ и тензора Лоренца $L_\parallel$, $L_\perp$ и $L_\perp^{max}$ приведены в табл. 2. Значения τ и $L_\perp$ для nТОm имеют практически ту же величину, что и для других нематиков, для которых считалось $\tau \sim \Delta n$ [1, 28, 29]. Эта величина больше определяемой из условия анизотропии локального поля по дихроизму сферического зонда или собственного поглощения [8–10].

Рассмотрим изменение $L_\perp$ с изменением величины и конфигурации заместителей (табл. 2 и рис. 4). При увеличении n от 5 до 7 ($m = 1, 5$) или от 4 до 6 ($m = 2$), большее значение $L_\perp$ или меньшее изменение $\delta L_\perp$ имеют вещества с нечетным n, т.е. анизотропия тензора Лоренца выражена сильнее при большей анизотропии полости. При изменении же m ситуация обратная – вещества, молекулы которых имеют более вытянутую форму, имеют меньшее значение $L_\perp$. Для них также сильнее выражена температурная зависимость Δn, что видно по большим значениям Δn_{max} и β. Общее уменьшение величины $L_\perp^{max}$ связано как с уменьшением

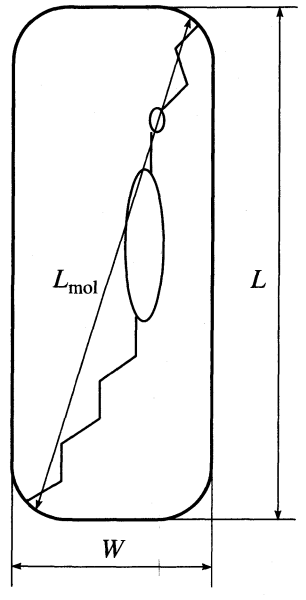


Рис. 3. Расположение молекулы nТОm в элементарной полости и размеры полости (L, W) согласно модели занимаемого молекулой объема и собственно молекулы (L_{mol}, W_{mol}), ширина не показана.

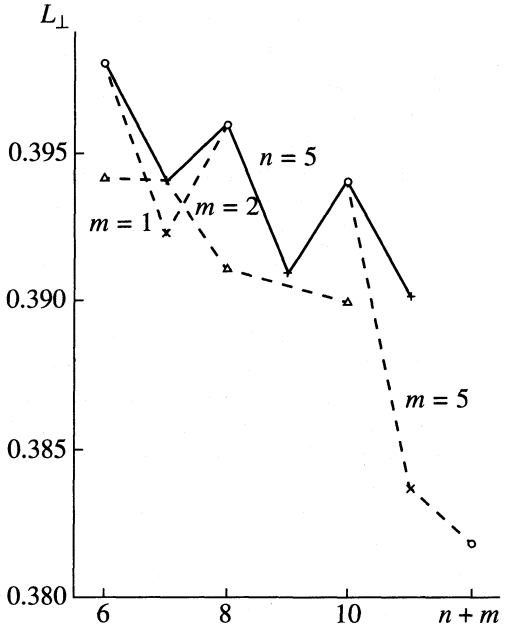


Рис. 4. Зависимости компоненты тензора Доренца $L_\perp$ от суммы $n + m$ для различных гомологических рядов nТОm.

Таблица 2. Параметр формы занимаемого объема и параметры аппроксимации (4) Δn_{max}, β, значения параметров анизотропии τ и компонент тензора Лоренца $L_\perp$, $L_\parallel$ и локального поля $f_\parallel$, $f_\perp$

n	m	p	$L_\perp^{max}$	Δn_{max}	β	$-\tau$	$L_\perp$	$L_\parallel$	$f_\parallel$	$f_\perp$	$-\delta f/\langle f\rangle$
4	2	2.71	0.439	0.360	0.153	0.061	0.394	0.212	1.42	1.51	0.064
				±0.005	±0.010	±0.010	±0.008	±0.008	±0.03	±0.01	±0.018
5	1	2.56	0.437	0.335	0.135	0.065	0.398	0.204	1.41	1.53	0.080
5	2	2.65	0.437	(0.35)		0.061	0.394	0.212	1.42	1.51	0.065
5	3	2.54	0.434	0.319	0.135	0.062	0.396	0.209	1.40	1.51	0.072
5	4	2.54	0.434	0.326	0.154	0.058	0.391	0.218	1.40	1.49	0.020
5	5	2.45	0.431	0.274	0.133	0.061	0.394	0.212	1.38	1.50	0.079
5	6	2.46	0.431	0.297	0.150	0.057	0.390	0.220	1.39	1.48	0.062
6	1	2.44	0.433	0.299	0.153	0.059	0.392	0.216	1.41	1.53	0.076
6	2	2.53	0.433	0.317	0.156	0.058	0.391	0.218	1.41	1.51	0.066
6	5	2.36	0.423	0.309	0.187	0.050	0.384	0.233	1.41	1.48	0.047
7	1	2.40	0.432	0.275	0.130	0.062	0.396	0.209	1.39	1.52	0.086
7	5	2.34	0.427	0.300	0.190	0.048	0.382	0.237	1.41	1.47	0.043
8	2	2.39	0.429	0.300	0.147	0.057	0.390	0.220	1.40	1.49	0.057

Примечание. Приведенные ошибки относятся ко всем веществам.

анизотропии полости, так и с большей разупорядоченностью удлиненных цепочек [30, 31].

Зависимости компонент тензора локального поля $f_\parallel$, $f_\perp$, рассчитанные по (2), и его анизотропии $\delta f/\langle f\rangle$, где $\langle f\rangle = (f_\parallel + 2f_\perp)/3$, приведены на рис. 5. В основном зависимости $f_\parallel$, $f_\perp$ от $(n + m)$ повторяют соответствующие зависимости $L_\parallel = (1 - 2L_\perp)$ и $L_\perp$. Несмотря на довольно значительную положительную оптическую анизотропию у производных толана анизотропия локального поля $\langle f\rangle = f_\parallel - f_\perp$ отрицательна вследствие значительно большего превышения $L_\perp$ над $L_\parallel$ ($L_\perp - L_\parallel \sim 0.39 - 0.22 = 0.17$), являющегося, в свою очередь, следствием вытянутости полости. Если в качестве размеров полости взять L_{mol} и W_{mol}, анизотропия тензоров Лоренца и локального поля будет выражена еще сильнее.

При $m = 1, 5$ и $n = 5$ изменение $\delta f/\langle f\rangle$ с ростом $(n + m)$ полностью соответствует изменению $L_\perp$ и τ. Изменение конфигурации алкильной и алкоксицепочек также приводит к разным последствиям, как и для тензора Лоренца. При $m = 2$ величина $\delta f/\langle f\rangle$ практически не изменяется, что, как и для T_{ni}, возможно, связано с появлением ротационных изомеров с более вытянутой формой. В целом модуль анизотропии локального поля уменьшается с увеличением заместителя от 0.07–0.08 при $n + m = 6$ до 0.04 при $n + m = 12$. Различие в изменении $L_\perp$ и $\delta f/\langle f\rangle$ при отдельно рассматриваемой вариации n и m может быть вызвано как большей жесткостью алкоксизаместителя при $m = 1, 2$, так и различием в величинах прироста размеров обоих заместителей ΔL_n, ΔW_n и ΔL_m, ΔW_m и форм-фактора p, а также анизотропии поляризуемости [25], и является следствием большей вытянутости последних.

Данные рефрактометрии использованы и для расчета параметра порядка S. В [9] приведены выражения, описывающие связь диэлектрической восприимчивости $\chi_i = (n_i^2 - 1)/4\pi$ на высоких частотах с анизотропией локального поля и параметром порядка, полученные при усреднении по ориентациям молекул НЖК:

$$\begin{aligned} \bar{\chi} &= \rho(\bar{\alpha}\bar{f} + 2\Delta\alpha\delta f S), \\ \delta\chi &= \rho[\bar{\alpha}\delta\alpha + S\Delta\alpha(\bar{f} + \delta f)], \end{aligned} \qquad (16)$$

где $\bar{\chi} = (\bar{n}^2 - 1)4\pi$, $\delta\chi = (n_e^2 - n_o^2)/4\pi$. Из (16) следует выражение для параметра порядка с учетом анизотропии локального поля (LF)

$$S_{LF} = \left(\frac{\delta\chi}{\bar{\chi}} - \frac{\delta f}{\bar{f}}\right)\Big/\frac{\Delta\alpha}{3\bar{\alpha}}\left[1 + \frac{\delta f}{\bar{f}}\left(1 - 2\frac{\delta\chi}{\bar{\chi}}\right)\right]. \qquad (17)$$

Для изотропного локального поля $\delta f = 0$, $S_{LF} = S$ и (17) превращается в формулу Вукса (7). Зависимости S от $n + m$ для изотропного и анизотропного локальных полей приведены на рис. 6. При увеличении $n + m$ от 6 до 12 величина S уменьшается от 0.61 до 0.52, S_{LF} – от 0.69 до 0.56. В отличие от [32,

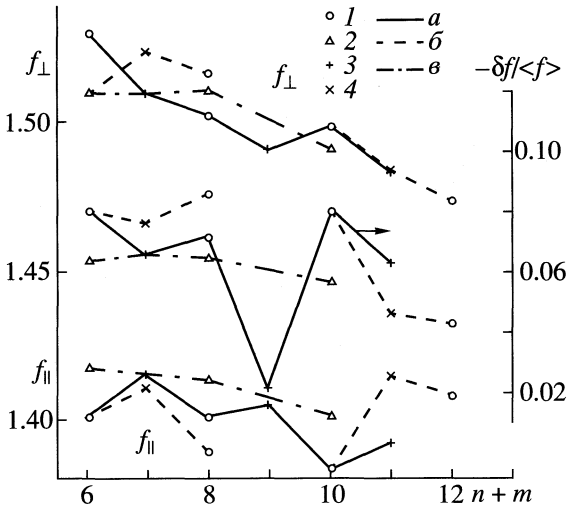


Рис. 5. Зависимости компонентов тензора локального поля $f_\parallel$ и $f_\perp$ и анизотропии этого тензора $\Delta f/\langle f\rangle$ от суммы $n + m$ для различных гомологических рядов nТОm; обозначения см. рис. 2.

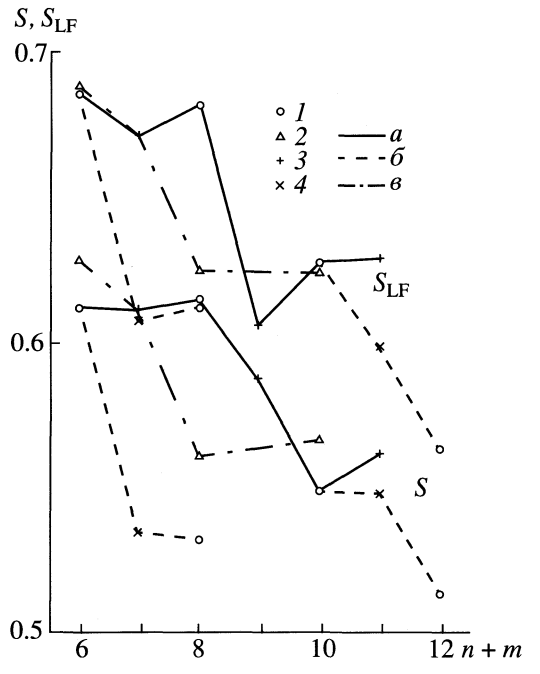


Рис. 6. Зависимости параметра порядка, вычисленного с учетом анизотропии локального поля (S_{LF}) и при изотропном локальном поле (S) от суммы $n + m$ для различных гомологических рядов nТОm; обозначения см. рис. 2.

33] учет анизотропии локального поля приводит к увеличению параметра порядка, что связано, по-видимому, с различием в способе определения δf. Так же как и для $L_\perp$, $\delta f/\langle f\rangle$, наблюдается необычное изменение S_{LF} при вариации конфигурации алкильных и алкоксизаместителей. У других НЖК (4,4'-диалкил- и 4,4'-диалкоксиазоксибензолы, 4-метоксибензилиден-4'-алканоилоксианилины) большее значение S имеют гомологи с конфигурацией цепочки, задающей более вытянутую форму молекулы [14, 18, 34].

Автор благодарен П. Адоменасу, А. Беганскене, Р. Пашконене (Вильнюсский университет) за предоставленные производные толана, А.Б. Кузнецову и Н.И. Галкиной (ЦНИИ "Комета") за помощь в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 2111.
2. *Dunmur D.A.* // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 109; Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. P. 49.
3. *Bordewijk P., de Jeu W.H.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 116.
4. *Осипов М.А., Эгибян А.В.* // Журн. техн. физ. 1985. Т. 55. С. 1482.
5. *Аверьянов Е.М., Осипов М.А.* // Успехи физ. наук. 1990. Т. 160. С. 89.
6. *Palffy-Muhoray P., Balzarini D.A., Dunmur D.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 110. P. 315.
7. *Аверьянов Е.М.* // Опт. журн. 1998. Т. 65. С. 5.
8. *Min'ko A.A., Rachkevich V.S., Yakovenko S.E.* // Liq.Cryst. 1989. V. 4. P. 1.
9. *Абдулин А.З., Безбородов В.С., Рачкевич В.С., Минько А.А.* Текстурообразование и структурная неустойчивость в жидких кристаллах. Минск: Университетское, 1987. 176 с.
10. *Kedzierski J., Raszewski Z., Rutkowska J. et al.* // Proc.SPIE, 1998. 15p.; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. V. 290. P. 263.
11. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 334 с.
12. *Moryson H., Bauman D., Jadzyn J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 250. P. 63.
13. *Wuerflinger A.* // Z. Naturforsch. 1998. B. 53a. S. 141.
14. *Leenhouts F., de Jeu W.H., Dekker A.J.* // J. Physique. 1979. T. 40. P. 989.
15. *Грожик В.А., Адоменас П.В.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 1028.
16. *Labrunie G., Bresse M.* // Comp. rend. Acad. Sci. Ser. B. 1973. T. 276. P. 647.
17. *Brunet M., Cabos C., Sicart J.* // Ibid. 1976. T. 281. P. 109.
18. *Hanson E.G., Shen Y.R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 36. P. 193.
19. DIC Recent Liquid Crystal Materials, Материалы фирмы "ДайНиппон" (Япония), 1988.
20. *Belyaev V.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 599.
21. *Беляев В.В., Иванов С.А.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 227.
22. *Belyaev V.V., Kuznetsov A.B., Ivanov S.A.* // Proc. of 15th Intern. Display Research Conf., Hamamatsu, Japan, 1995. P. 935.

23. *Belyaev V.V.* // Book of Abstracts of 18th International Liquid Crystal Conference, Strasbourg, France. P1-114. 1998. P. P-38.
24. *Беляев В.В., Кузнецов А.Б.* // Опт. журн. 1993. В. 7. С. 25.
25. *Беляев В.В.* // Изв.РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. С. 12.
26. *Эйднер К., Вукс М.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 697.
27. *De Jeu W.H., van der Veen J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 40. P. 1.
28. *Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А. и др.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1686.
29. *Osipov M.A.* // Chem.Phys.Lett. 1985. V. 113. P. 471.
30. *Luckhurst G.R.* // Proc. Eur. Sci. Found. Polym. Workshop Liq. Cryst. Polym. Syst. / Ed. by R. Chapoy, L.L. Lawrence L.: Elsevier Appl. Sci., 1983. P. 105.
31. *Photinos D.J., Samulski E.T., Tariumi H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2758.
32. *Аверьянов Е.М., Вайткявичюс А., Корец А.Я. и др.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 1791.
33. *Аверьянов Е.М., Вайткявичюс А., Корец А.Я. и др.* // Физ. тв. тела. 1979. Т. 21. С. 2209.
34. *de Jeu W.H., Claassen W.A.P.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1095–1098

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.123

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2001 г. Л. В. Мокрушина*, Н. А. Смирнова*, М. В. Алексеева*, У. Мессов**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**Лейпцигский университет

Поступила в редакцию 25.05.2000 г.

Экспериментально изучены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) смешанных водных растворов додецилсульфатов натрия и магния без солевого фона и с добавкой NaCl при 308.16 K. Использованы результаты измерений кондуктометрическим, потенциометрическим методами и данные о поверхностном натяжении. Зависимость ККМ от состава смесей описана в рамках псевдофазной модели, распространенной на случай смесей анионных поверхностно-активных веществ в присутствии солей. Получено хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

Интерес к смешанным мицеллярным растворам анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в последние годы весьма значителен, что в большой степени связано с их широким практическим применением (производство моющих средств и др.). В частности это относится к смесям ПАВ, имеющих общий мицеллообразующий анион и отличающихся по противоионам, одно- и двухвалентным. Изучение связи между физико-химическими характеристиками смеси и ее составом (соотношение концентраций ПАВ, их общее содержание, солевой фон) помогает в работах по созданию систем с заданными свойствами. Одной из важных характеристик смешанных растворов ПАВ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

В литературе широко представлены экспериментальные данные о ККМ в водных растворах индивидуальных анионных ПАВ [1]. Ряд работ [1–4] посвящен исследованию растворов индивидуальных анионных ПАВ в присутствии солей. Смешанные растворы двух ПАВ изучены значительно меньше [5, 6]. Данных для смешанных растворов ПАВ на фоне солевых добавок в литературе не обнаружено. Предложены модельные подходы к описанию ККМ смешанных растворов анионных ПАВ, опирающиеся на псевдофазное приближение; обзор их дан в [7]. Расчеты проводились для растворов индивидуального ПАВ с солевой добавкой и без нее, а также для смесей ПАВ без солевого фона. В настоящей работе экспериментально изучены ККМ смешанных водных растворов додецилсульфатов натрия (SDS) и магния ($Mg(DS)_2$) без солевого фона и с добавкой NaCl (308.16 K). Выполнены расчеты ККМ в рамках псевдофазной модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Додецилсульфат натрия фирмы "Fluka" спецификации GC (более 99 мас. % основного вещества) и хлорид натрия марки "х. ч." не подвергались дополнительной очистке. Додецилсульфат магния был получен осаждением из водных растворов SDS и $MgCl_2$ с последующей очисткой двукратной перекристаллизацией и высушиванием до постоянной массы. Титрование трилоном Б показало, что содержание основного вещества составляло не менее 98 мас. %. Все растворы готовили по массе непосредственно перед измерением, на свежепрокипяченном бидистиллате.

Методы. Измерения ККМ в системе SDS + + $Mg(DS)_2$ проводили кондуктометрическим методом и по данным о поверхностном натяжении. Для систем с добавками солей использовали потенциометрический метод и измерения поверхностного натяжения. Все указанные экспериментальные методики основаны на известном факте резкого изменения концентрационной зависимости того или иного изучаемого свойства в окрестности ККМ. В связи с этим измерения проводили для растворов, составы которых принадлежали концентрационному интервалу, охватывающему как домицеллярную, так и мицеллярную области. Для каждого заданного соотношения ПАВ готовили серию растворов с различной общей концентрацией; наименьшее ее значение было в 2–3 раза меньше, а наибольшее – в 3–4 раза превышало ККМ.

Кондуктометрический метод определения ККМ основан на измерении концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности ионогенных ПАВ. Измерение сопротивления проводили в термостатированной стеклянной ячейке с

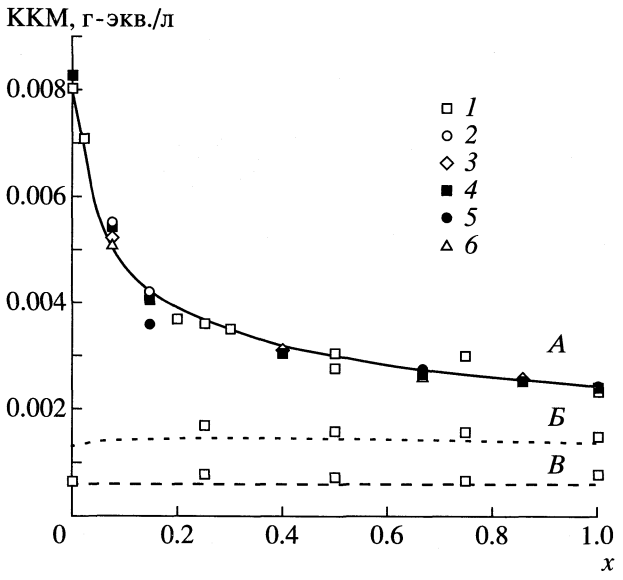


Рис. 1. Зависимость ККМ от относительной эквивалентной концентрации додецилсульфата двухвалентного металла (x) в водных смешанных растворах SDS + + $Me(DS)_2$ без солевого фона (A) и с добавкой NaCl ($Б$ – 0.1, B – 0.3 моль/л). Линии – модельный расчет, точки – экспериментальные данные: Me = Mg (*1*, *2*) Mn (*3*), Co (*4*), Ni (*5*), Cu (*6*); *1* – данные авторов при 308.16 K, *2–6* – данные [6] при 303.16 K.

платиновыми электродами с помощью Универсального измерителя Е7-11. Погрешность измерений не превышала 3%. Эквивалентную электропроводность λ рассчитывали по формуле

$$\lambda = K/rc,$$

где r – сопротивление раствора (Ом), измеренное при заданной концентрации c (моль/м^3), K – постоянная ячейки. На кривой зависимости λ от квадратного корня из общей концентрации ПАВ наблюдали излом, значение ККМ определяли экстраполяцией двух участков полученной кривой вплоть до их пересечения.

Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке [8]. Использовали тензиметр BP2 немецкой фирмы "Kruss", снабженный стеклянным капилляром со стенками высокой степени шлифовки. Внутренний диаметр капилляра составлял 0.22 мм. Капилляр погружали в раствор на фиксированную глубину (1 см). Температуры раствора поддерживали постоянной в пределах ±0.05 K. Минимальное и максимальное время старения поверхности задавали равными соответственно 10 и 50 мс. Экспериментальную информацию о значениях поверхностного натяжения, соответствующих определенному времени старения поверхности, регистрировали и обрабатывали с помощью процессора тензиметра K12 фирмы "Kruss". Равновесное поверхностное натяжение определяли с точностью ±0.1 мН/м.

Потенциометрические измерения проводили с использованием электрода, обратимого относительно додецилсульфат-ионов. Методика измерений подробно изложена в [9].

Экспериментальные значения ККМ (ККМ × 10^3, г-экв./л) в системе SDS + $Mg(DS)_2$ + NaCl + вода при 308.16 K и различных концентрациях NaCl (c, моль/л) и $Mg(DS)_2$ (x, мол. доли $Mg_{1/2}DS$)

x	c = 0	c = 0.1	c = 0.3
0	8.01*	–	0.68**
	8.06**		
0.025	7.08*	–	–
0.2	3.67*		–
0.25	3.6	1.68	0.8
0.3	3.5*	1.8**	–
0.5	2.76	1.6	0.72
	3.01*		
0.75	2.99	1.6	0.64
1	2.3	1.5	0.8
	2.43*		

* Значения получены кондуктометрическим методом, ** – потенциометрическим, остальное – по данным о поверхностном натяжении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приводимые в работе значения ККМ отвечают концентрации додецилсульфат-ионов в растворе. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице и на рис. 1. Как видно из рис. 1, результаты измерений разными методами находятся в хорошем согласии между собой и с данными [6]. В работе [6] изучены ККМ в ряде смешанных растворов додецилсульфат натрия – додецилсульфат двухвалентного металла (Mg, Mn, Co, Ni, Cu) при 303.16 K. Из рис. 1 следует, что для смешанных растворов двух анионных ПАВ, имеющих общий анион и содержащих одно- и двухвалентные противоионы, значения ККМ лежат на одной кривой. Это свидетельствует о том, что величина ККМ определяется зарядностью противоиона и слабо зависит от его химической природы. Очевидно, вклад противоионов в энергию мицеллообразования сводится в основном к электростатическому.

Добавка соли к водному раствору ПАВ ведет к существенному уменьшению значения ККМ (рис.1). ККМ смесей с постоянным солевым фоном (c = 0.1 или 0.3 моль/л) практически не зависит от исходного соотношения SDS и $Mg_{1/2}DS$ и близко к значению ККМ водного раствора SDS при соответствующем солевом фоне. Это понятно, поскольку в рассматриваемых смесях концентрация ионов Mg^{2+} во много раз меньше концент-

рации ионов Na^+, и практически все связанные мицеллами ионы – ионы натрия.

Для описания зависимости ККМ от относительного содержания SDS и $Mg_{1/2}DS$ и концентрации соли мы обратились к модели псевдофазного разделения, в рамках которой мицеллы рассматривают как макроскопическую фазу, находящуюся в равновесии с водным раствором несвязанных ионов. Авторы [2, 5] использовали псевдофазный подход для расчета ККМ в растворах индивидуальных одно- и двухвалентных ПАВ с добавкой соли. В работе [6] предложена модель для расчета ККМ в растворах двух анионных ПАВ, имеющих одно- и двухвалентные противоионы, в отсутствие соли. В настоящей работе модель [6] применена для предсказания ККМ в растворах додецилсульфатов натрия и магния в присутствии натриевой соли.

В рамках псевдофазной модели равновесие между мицеллярной и водной фазами выражается равенством электрохимических потенциалов ионов ПАВ в растворе ($\tilde{\mu}_i^{w}$) и в мицелле ($\tilde{\mu}_i^{м}$):

$$\tilde{\mu}_i^{w} = \tilde{\mu}_i^{м}. \qquad (1)$$

В приближении идеального раствора уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$\mu_i^{0w} + kT\ln c_i = \mu_i^{м} + z_i e\phi_0, \qquad (2)$$

где T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ϕ_0 – электрический потенциал на поверхности мицеллы, e – элементарный электрический заряд, z_i – валентность иона i (с учетом знака), c_i – молярная концентрация ионов i-го сорта.

Второе слагаемое в правой части уравнения (2) – это электрическая работа по переносу иона ПАВ (например, DS^-) из раствора на поверхность мицеллы. В действительности эффективная электрическая работа меньше $z_i e\phi_0$ из-за наличия противоионов, сопровождающих мицеллообразующий ион, и может быть представлена в виде $K_g z_i e\phi_0$ [5]. Параметр K_g меньше единицы и определяется степенью связывания противоионов мицеллами. Концентрацию мицеллообразующих ионов можно получить из следующего соотношения:

$$\ln c_i = (\mu_i^{м} - \mu_i^{0w})/kT + K_g z_i e\phi_0/kT. \qquad (3)$$

Учитывая, что для DS^--иона $z_{DS^-} = -1$, и вводя обозначение

$$Y = \exp(-e\phi_0/kT), \qquad (4)$$

получаем, что

$$\ln c_{DS^-} = \text{const} + K_g \ln Y, \qquad (5)$$

где $\text{const} = (\mu_{DS}^{м} - \mu_{DS^-}^{0w})/kT = \ln(1000/Nm\nu) - m\omega/kT - 1$, c_{DS^-} – ККМ, N – число Авогадро, m – число углеродных атомов в алкильном радикале, ω – разность стандартных энергий Гельмгольца в мицелле и растворе в расчете на одну метиленовую группу, $m\nu$ – свободный объем алкильного радикала молекулы ПАВ в мицелле. На основании данных [5, 6] было принято $N\nu = 2.72$ см^3/моль, $\omega = 1.033kT$.

Решение уравнения Пуассона–Больцмана дает уравнение связи электрического потенциала на поверхности мицеллы и поверхностной плотности заряда σ

$$\sigma^2 = \frac{\varepsilon NkT}{2000\pi}\sum_i c_i(Y^{z_i} - 1), \qquad (6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость воды, Y определятся равенством (4). Суммирование ведется по всем ионам, присутствующим в растворе. Отметим, что в присутствии солевых добавок нельзя при суммировании пренебрегать слагаемыми, связанными с вкладом анионов.

При оценке параметра K_g и поверхностной плотности заряда σ для раствора, содержащего несколько ПАВ, использовали следующие соотношения [6]:

$$K_g = \sum_j \frac{c_j Y^{z_j}}{c_j^0 Y_j^{0z_j}} K_{g_j}^0, \qquad (7)$$

$$\sigma = \sum_j \frac{c_j Y^{z_j}}{c_j^0 Y_j^{0z_j}} \sigma_j^0. \qquad (8)$$

Здесь суммирование ведется только по противоионам (катионам), а Y_j^0, c_j^0, $K_{g_j}^0$ и σ_j^0 – соответствующие параметры водного раствора индивидуального ПАВ с катионами j.

Концентрацию катионов рассчитывали, исходя из следующего соотношения:

$$c_j = c_{DS^-} x_j/z_j + c_{sj}, \qquad (9)$$

где c_{sj} – молярная концентрация соли, содержащей катион j, $x_j = z_j c_j / \sum_k z_k c_k$ – относительная мольная доля катиона j (Na^+, $Mg_{1/2}^{2+}$), суммирование здесь ведется только по противоионам.

Таким образом, значение ККМ оценивали путем совместного решения уравнений (5)–(8), используя $K_{g_j}^0$ в качестве параметров. Наилучшее со-

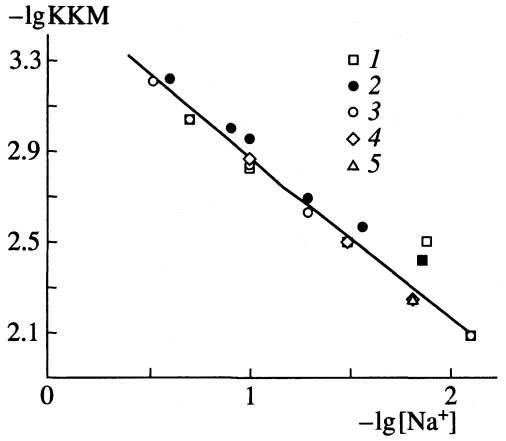


Рис. 2. Зависимости lgKKM от концентрации ионов натрия в водных растворах SDS в присутствии NaCl (*1–4*) и NaF (*5*). Линия – модельный расчет, точки – экспериментальные данные: *1*, *4*, *5* – [1], *2* – [3], *3* – [4].

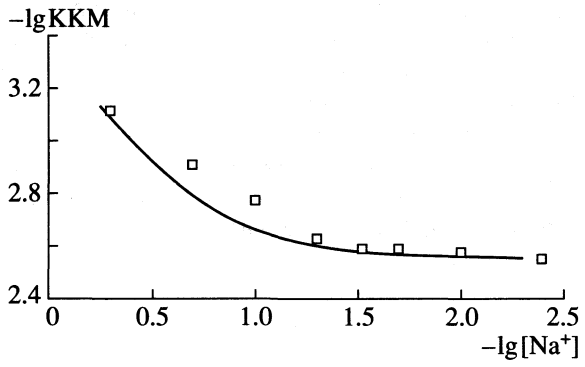


Рис. 3. Зависимость lgKKM от концентрации ионов натрия в водных растворах додецилсульфата кальция. Линия – модельный расчет, точки – экспериментальные данные [1].

гласие с экспериментом получено для $K^0_{g_{SDS}} = 0.68$ и $K_{g_{Mg(DS)_2}} = 0.91$, такие же значения приведены и в работе [6] для смешанных растворов анионных ПАВ в отсутствие соли.

Результаты расчетов KKM для системы SDS + + $Mg(DS)_2$ + NaCl + вода приведены на рис. 1. На рис. 2, 3 представлены значения KKM в растворах индивидуальных додецилсульфатов одно- и двухвалентных металлов с добавками солей. Как видно из рисунков, расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Таким образом, в рамках псевдофазной модели возможна количественная оценка KKM водных смешанных растворов анионных ПАВ, имеющих общий анион и содержащих одно- и двухвалентные противоионы, в присутствии солевых добавок.

Авторы благодарят И. В. Смирнову за участие в экспериментальной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия, 1979. 376 с.
2. *Lange H.* // Koll. Z. 1951. B. 121. № 1/2. S. 66.
3. *Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А. и др.* // Вестник Харьк. ун-та. Сер. Химия. 1998. № 2. С. 223.
4. *Backlund S., Rundt K., Birdi K.S., Dalsager S.* // Coll. Polym. Sci. 1981. V. 259. № 11. P. 1105.
5. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 319 с.
6. *Moroi Y., Motomura K., Matuura R.* // J. Coll. Int. Sci. 1974. V. 46. № 1. P. 111.
7. *Nishikido N.* // Mixed Micellization. In: Mixed Surfactant Systems. Surfactant Science Series 46 / Ed. by K. Ogino, M. Abe. N.Y.: Marcel Dekker, 1992. Ch. 2. P. 24.
8. *Русанов А.И., Прохоров В.А.* Межфазная тензиметрия. СПб: Химия, 1994. 399 с.
9. *Алексеева М.В., Барт Т.Я., Морачевский А.Г., Смирнова Н.А.* // Вестн. СПбГУ, Серия 4. 1999. Вып. 3. № 18. С. 54.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1099–1104

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.3/9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ

© 2001 г. Ю. А. Попов

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

Поступила в редакцию 07.07.2000 г.

Развита теория анодного растворения металла в условиях солевой пассивации его поверхности. Получена формула скорости этого процесса как функции анодного потенциала, кинетических констант, локальной пористости защитного слоя и других величин. Рассмотрена модель функционирования защитного солевого слоя, структура которого является пористой и флуктуирующей. Показана необходимость такой структуры, поскольку в случае статической структуры поверхность металла полностью экранируется от электролита, и ее анодное растворение прекращается.

Если анионы электролита и ионы анодно-растворяющегося металла способны образовывать на его поверхности S труднорастворимую соль, то на поверхности S кристаллизуется ее пористый слой (СС). Частично экранируя поверхность, он играет защитную роль, которая может быть весьма существенной. Это явление в простейшем случае предшествует оксидной (т.е. "классической") пассивации и поэтому называется первичной пассивацией металла. Моделирование ее механизма – цель данной работы.

Основная интегральная характеристика структуры СС – пористость $g(x)$, которая может возрастать при удалении от поверхности электрода. Поэтому $g(x)$ зависит от координаты x, направленной от металла в раствор. В этом смысле пористость $g(x)$ является локальной величиной. На поверхности S принято $x = 0$.

Рассмотрим пограничный с металлом бесконечно тонкий слой раствора объемом $\Delta V = sdx$. Если обозначим через $s_т$ часть площади s поверхности S, покрытую кристалликами соли, то объем $dV_ж$ жидких пор в этом слое и значение g_s его пористости равны

$$dV_ж = dV(1-\theta_т), \quad \theta_т = s_т/s, \qquad g_s = dV_ж/dV = (1-\theta_т), \tag{1}$$

$\theta_т$ – доля поверхности S, покрытая СС. Видимая плотность i тока анодного растворения металла пропорциональна значению g_s:

$$i = g_s f(\varphi), \quad g_s = g(0), \tag{2}$$

$f(\varphi)$ – истинная плотность анодного тока. Соответственно возникают задачи вычисления функции $f(\varphi)$ и пористости $g(x)$, причем $g_s = g(0)$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ $f(\varphi)$ АНОДНОГО ТОКА

С этой целью используем принципиальную схему перехода ионов металла в раствор, т.е. акта их отрыва от поверхности S. В простейшем случае она является двухстадийной. Первая стадия представляет хемосорбцию активирующих анионов A^{n-} с образованием промежуточных адсорбционных комплексов $(M\rho A)^{-\rho n+\sigma}$, где ρ – стехиометрическое число, σ – доля электронного заряда, затрачиваемая на хемосорбционную связь. Соответственно связь с решеткой иона металла M в составе комплекса ослабляется, и одновременно возникает связь с раствором. Поэтому на второй стадии через среднее время τ жизни комплексы ионизируются и переходят в раствор, диссоциируя на ионы M^{z+} и A^{n-}. Схема стадий имеет вид

$$\begin{gathered} M + \rho A^{n-} \longrightarrow (M\rho A)^{-\rho n+\sigma}, \\ (M\rho A)^{-\rho n+\sigma} \longrightarrow M^{z+} + \rho A^{n-} + (z-\sigma)e. \end{gathered} \tag{3}$$

Степень θ' адсорбционного заполнения поверхности S комплексами $(M\rho A)^{-\rho n+\sigma}$ определяется уравнением

$$\begin{gathered} \Gamma \partial\theta'/\partial t = (1-\Sigma')W_a(\varphi) - \theta' W_и(\varphi), \\ \Sigma' = \theta' + \theta_т, \quad \theta_т = 1 - g_s, \end{gathered} \tag{4}$$

где

$$\begin{gathered} W_a = k_a c \exp(\alpha\sigma\psi), \quad W_и = k_и[\alpha_и(z-\sigma)\psi], \\ \psi = F\varphi/RT. \end{gathered} \tag{5}$$

Отсюда в стационарном режиме имеем

$$(1-\Sigma')\beta = \theta', \quad \beta = \frac{W_a(\varphi)}{W_и(\varphi)}, \quad i = zF\theta' W_и(\varphi)$$

Перейдя к новой переменной $\theta' = g_s\theta$, получим

$$(1-\theta)\beta = \theta, \quad \theta' = g_s\theta, \quad 1-\Sigma' = g_s(1-\theta),$$
$$i = zFg_s\frac{\beta W_и(\varphi)}{1+\beta} = zFg_s\frac{W_a}{1+\beta}, \qquad (6)$$

следовательно,

$$i = g_s f(\varphi),$$

где истинная плотность тока

$$f(\varphi) = zFW_a/(1+\beta), \quad \beta = W_a(\varphi)/W_и(\varphi). \qquad (7)$$

В случае двух различных активирующих анионов A^{n_1-} и A^{n_2-} формула для $f(\varphi)$ обобщается:

$$f(\varphi) = zF\frac{W_{a1}+W_{a2}}{1+\beta_1+\beta_2}, \quad \beta_1 = \frac{W_{a1}}{W_{и1}}, \quad \beta_2 = \frac{W_{a2}}{W_{и2}},$$
$$W_{a1} = k_{a1}c_1\exp(\alpha_1\sigma_1\psi), \quad W_{a2} = k_{a2}c_2\exp(\alpha_2\sigma_2\psi),$$

где c_1 и c_2 – концентрации ионов в жидких порах СС.

МОДЕЛЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОЛЕВОГО СЛОЯ СС. ДИФФУЗИЯ ИОНОВ

Солевой слой частично экранирует анодную поверхность от раствора и играет защитную роль. Он возникает в результате кристаллизации соли M_lA_m, образованной анионами A^{n-} электролита в порах и диффундирующими в них ионами металла M^{z+}, например, ионами Fe^{3+} и HPO_4^{2-}.

Очевидно, что в стационарном режиме СС не может быть сплошным, ибо тогда прекратилось бы поступление ионов M^{z+}, он растворился, и стационарный режим не мог реализовываться. Напротив, структура СС должна быть пористой, и по системе сопряженных пор должен происходить непрерывный диффузионный отвод ионов M^{z+}. Ниже показано, что при этом структура порового пространства Ω, его межфазная поверхность Σ не могут быть статическими. Они самосогласуются с кинетикой анодного растворения и диффузией ионных компонентов, благодаря чему и реализуется стационарный режим солевой пассивации. Рассмотрим физическую картину указанных явлений.

Координату анодной плоскости обозначим $x = 0$, область раствора электролита соответствует $x > 0$. Основными характеристиками структуры СС служат средний радиус пор R, удельная внутренняя поверхность $s_{уд}$ и пористость g. Они зависят от перенасыщения раствора в порах и благодаря градиенту концентраций являются функциями координаты x. Образование СС начинается на электроде $x = 0$ с возникновения двумерных зародышей, вырастающих, согласно общим представлениям, в трехмерные. Далее кристаллизация распространяется в область $x > 0$. Она достаточно интенсивна при определенном пересыщении раствора вблизи электрода. Если обозначить $c_н$ произведение растворимости соли M_lA_m, то, по крайней мере, должно быть

$$c_M^l c_A^m > c_н. \qquad (8)$$

Однако условие (8) невыполнимо сразу во все моменты времени t, так как в противном случае поры заполнились бы твердой фазой, электрод заблокировался, и анодный процесс прекратился. Невыполнимо и соотношение, обратное (8), ибо иначе кристаллические стенки пор растворятся. Не может реализовываться и последняя возможность, именно равенство $c_M^l c_A^m = c_н$ сразу во всех порах для всех t. Действительно, в стационарном режиме концентрация c_A в среднем постоянна (ибо затраты соответствующих анионов не происходит), а концентрация ионов металла, диффундирующих сквозь слой, имеет градиент вдоль x.

Поскольку произведение степеней концентраций c_A, c_M одновременно во всех порах во все моменты времени t не может быть равным, меньшим или большим произведения растворимости, то ясно, что для каждого t все поры должны разделиться на два класса: в одних имеется пересыщение, идет кристаллизация, а в других, напротив, вследствие недосыщения кристаллические стенки растворяются. В стационарном режиме оба процесса в среднем уравновешены.

Анодное растворение и перенос вещества в условиях солевой пассивации сопровождаются, таким образом, фазовыми переходами. Поэтому структура порового пространства, его фазовая граница не остаются статическими, но подвижны и непрерывно флуктуируют. Можно представить, что каждый элементарный объем слоя в произвольный момент t находится в одном из двух возможных состояний: либо жидком, либо твердом. Средним отношением времени пребывания в каждом состоянии определяется пористость среды.

Твердая фаза состоит при этом из совокупности кристалликов, родившихся в различные моменты времени. Их линейные размеры L не остаются постоянными, ибо флуктуации изменяют локальную концентрацию и нарушают условия равновесия L. Другими словами, происходит временная эволюция зародышей, преимущественным результатом которой является их растворение, ибо в противном случае поры заполнились, и был бы невозможен стационарный режим. Полученный вывод о характере пористой структуры подтверждается, например, данными, согласно которым на железном электроде в растворе H_2SO_4 методом скоростной киносъемки при сильном увеличении наблюдаются структурные пульсации в слое соли ("копошение" кристалликов).

Вследствие флуктуаций положение фазовой границы и все граничные условия случайны, а

уравнения солевой пассивации имеют стохастический смысл. Они должны определять концентрацию c диффундирующих компонентов соли, локальную пористость g, радиус зародышей r как функции координат и времени t. Это – полный набор физических величин, однозначно связанных с током растворения i.

Уравнения диффузии ионных компонентов в поровом пространстве СС, определяющие распределение концентраций $c_M = [M^{z+}]$, $c_A = [A^{n-}]$ и, следовательно, пористость $g(x)$ имеют вид

$$\begin{gathered}\partial c_A/\partial t = D_A \Delta C_A - A q_{об}(c_A, c_M, t), \quad A = m/l, \\ \partial c_M/\partial t = D_M \Delta c_M - q_{об}(c_A, c_M, t),\end{gathered} \tag{9}$$

где $q_{об}$ – плотность объемных источников новых количеств соли, обусловленных гомогенным зародышеобразованием соли в пересыщенных жидких порах.

Связь между уравнениями (9) реализуется не только посредством функции $q_{об}(c_A, c_M, t)$, но и граничными условиями, которые определяются изложенной моделью солевой пассивации. Их необходимо задать на замкнутой поверхности, ограничивающей жидкую фазу и состоящую из двух частей: 1) подвижной (флуктуирующей) межфазной границы порового пространства $\Sigma = \Sigma(r, t)$, представляющей случайную функцию координат и времени; 2) поверхности электрода $s_{эл} = g_s s$, непокрытой твердой солью (т.е. граничащей с жидкими порами; s – площадь поверхности электрода). Граничное условие на $s_{эл}$ имеет простой вид

$$D_M z F \left.\frac{\partial c_M}{\partial x}\right|_{s_{эл}} = f(\varphi), \quad \left.\frac{\partial c_A}{\partial x}\right|_{s_{эл}} = 0, \tag{10}$$

$f(\varphi)$ – истинная плотность тока (7) анодного растворения на свободной от кристалликов соли части электродной поверхности. Граничное условие на случайной поверхности $\Sigma(t)$ сложнее. Если $\mathbf{n}$ – внешняя нормаль к Σ, то

$$\begin{aligned}-D_A \left.\frac{\partial c_A}{\partial n}\right|_\Sigma &= A q_{пов}(c_A, c_M, t), \\ -D_M \left.\frac{\partial c_M}{\partial n}\right|_\Sigma &= q_{пов}(c_A, c_M, t),\end{aligned} \tag{11}$$

где $q_{пов}$ – плотность поверхностных источников, обусловленных гетерогенным рождением на поверхности Σ кристаллических зародышей соли и их последующим послойным ростом (или растворением в зависимости от флуктуаций концентрации ионных компонентов раствора в порах).

Если $c_н$ – произведение растворимости соли, $M_l A_m$ – стехиометрический состав каждого k-го зародыша, $V_з^k$, $\mathbf{r}_k$ и t_k – его объем, радиус-вектор центра и момент рождения, то

$$\begin{gathered}q_{пов} = K\left[c_M^l c_A^m - c_н \exp\left(\frac{B}{r(\Sigma)}\right)\right]_\Sigma + \\ + \lambda \sum_{k=1}^{\Delta N_з} V_з^k(c_A, c_M)|_\Sigma \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)\delta(t - t_k),\end{gathered} \tag{12}$$

$$V_з^k = V_з^k(c_A, c_M), \quad \lambda = \frac{\rho}{M}, \quad B = \frac{2\sigma V_m}{RT},$$

ρ – плотность соли; M и V_m – молекулярные масса и объем. Разность первых двух членов в (12) соответствует послойному растворению (или, напротив, послойному росту) межфазной границы Σ с учетом ее кривизны $r(\Sigma)$, а сумма по индексу k – рождению на Σ в моменты t_k зародышей объемом $V_з^k$ каждый. Их центры $\mathbf{r}_k$ отстоят от Σ на расстоянии одного радиуса, число возникающих в поре за время Δt зародышей равно $\Delta N_з$.

При гетерогенном рождении генерируются новые участки межфазной границы, которые сразу же начинают эволюционировать (преимущественно, т.е. в среднем, растворяться). Этот процесс как раз и учитывается первыми членами в (12). Граничные условия (10) дополним начальными данными

$$c_A|_{t=0} = c_{A0}, \quad c_M|_{t=0} = 0. \tag{13}$$

На бесконечности (т.е. в глубине раствора при $g(x) = 1$) имеем

$$c_A|_{x\to\infty} = c_{A0}, \quad c_M|_{x\to\infty} = 0. \tag{14}$$

Систему (9)–(14) следует также дополнить уравнением движения поверхности Σ, обусловленного поверхностными источниками $q_{пов}$

$$\begin{gathered}-\lambda dl(\Sigma, t)/dt = q_{пов}(c_A, c_M, t), \\ l|_{t=0} = 0, \quad \lambda = \rho/M,\end{gathered} \tag{15}$$

где $l(\Sigma, t)$ – толщина кристаллической стенки в точках Σ. В целом имеем замкнутую систему уравнений (9)–(15) для неизвестных концентраций $c_A = c_A(\mathbf{r}, t)$, $c_M = c_M(\mathbf{r}, t)$, локальной пористости $g(\mathbf{r}, t)$ и внутренней поверхности $\Sigma(\mathbf{r}, t)$ порового пространства. Площадь этой поверхности на каждую единицу объема как раз и называется удельной внутренней поверхностью $s_{уд}$.

В условия (10)–(14) входят случайные величины $\mathbf{r}_k$, t_k и случайная функция $\Sigma(\mathbf{r}, t)$, описывающая внутреннюю поверхность порового пространства. Поэтому необходимо усреднение уравнений (9)–(15) в два этапа: по множеству пор (т.е. по случайной геометрии порового пространства); 2) по случайным моментам t_k рождения и координатам центров $\mathbf{r}_k$ зародышей. В результате реше-

ния этой автономной задачи получается система одномерных уравнений, определяющих зависимость средних (т.е. наблюдаемых на опыте) величин от координаты x, вдоль которой направлен средний поток диффузии:

$$g\frac{\partial c_M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{gD_M}{\gamma^2}\frac{\partial c_M}{\partial x}\right] + \lambda\frac{\partial g}{\partial t},$$

$$g\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{gD_A}{\gamma^2}\frac{\partial c_A}{\partial x}\right] + \lambda A\frac{\partial g}{\partial t},$$

$$-\lambda\partial g/\partial t = Ks_{уд}[c_M^l c_A^m - c_н\exp(B/r)] + \lambda V_з U,$$

$$-zF\frac{g_s D_M}{\gamma^2}\left(\frac{\partial c_{Ms}}{\partial x}\right) = g_s f(\varphi), \quad \frac{\partial c_{As}}{\partial x} = 0, \quad \lambda = \frac{M}{\rho}, \quad (16)$$

$$V_з = \frac{4\pi}{3}r_0^3, \quad U = \frac{gU_0}{2r_0}, \quad r_0 = \frac{B}{\ln(c_M^l c_A^m + \alpha)},$$

$$U_0 = \bar{U}_0\left[2r_0^2\exp\left(-\frac{L\sigma_0}{2kT}\right)\right]^3\exp\left(-\frac{s\sigma}{3kT}G_0\right),$$

$$G_0 = 1 - \frac{\sigma_1}{\sigma},$$

где K – константа, γ – средняя извилистость пор; U, $V_з$, r_0, s – вероятность рождения равновесного зародыша, его объем, радиус и поверхность; σ и σ_1 – удельные поверхностные энергии для границ раздела кристалл–раствор и кристалл–подложка; L и σ_0 – периметр и краевая энергия двумерного зародыша. Величина a в (16) близка к среднеквадратичной флуктуации произведения концентраций $c_M^l c_A^m$ (см. ниже).

Уравнения (16) служат основой теории диффузии в поровом пространстве СС с кристаллизацией на стенках пор. Из (9), (11), (12) видно, что в этих взаимосвязанных явлениях важную роль играют процессы рождения и эволюции кристаллических зародышей. Их анализ, необходимый для вычисления локальной пористости $g(x)$ в (16) и вместе с тем представляющий отдельный интерес изложен ниже.

ЛОКАЛЬНАЯ ПОРИСТОСТЬ. ЭВОЛЮЦИЯ ЗАРОДЫШЕЙ

Как уже отмечалось, концентрации $c_A(x, t)$, $c_M(x, t)$ ионных компонентов, диффундирующих в порах СС, флуктуируют вследствие конкурирующих пространственно разделенных процессов растворения стенок пор и образования на них кристаллических зародышей соли. Действительно, в этих случаях ионные компоненты на различных участках переходят в раствор или, напротив, затрачиваются на образование твердой фазы. Соответственно в условиях диффузии возникают локализованные области пересыщения или, напротив, недосыщения раствора, т.е. положительные или отрицательные флуктуации концентраций $c_A(x, t)$, $c_M(x, t)$.

Равновесные зародыши образуются на положительных флуктуациях концентраций $c_A(x, t)$, $c_M(x, t)$. Вследствие последующих флуктуаций условия равновесия нарушаются, и происходит эволюция зародышей, т.е. изменяются их радиусы. В стационарном режиме указанные процессы в среднем взаимно уравновешены. При этом локальная пористость среды $g(x)$ имеет определенную величину, которая зависит от средних значений $c_A(x)$, $c_M(x)$. В общем нестационарном случае она задается очевидным соотношением

$$g(x, t) = 1 - q_{тв}(x, t), \quad (17)$$

где $q_{тв}$ – удельный объем твердой фазы. Для его вычисления учтем, что твердая фаза СС состоит из кристаллических зародышей, возникших в различные моменты времени и претерпевших соответствующую эволюцию. Поскольку на положительных флуктуациях в среднем они образуются непрерывно, то зародыш, возникший в некоторый момент времени t_0, через определенное среднее время $\Delta\tau$ должен раствориться. В противном случае все поры заполнились бы твердой фазой, и стационарный анодный процесс был бы невозможен. Следовательно, радиус зародыша r и его объем $V_з$ зависят от двух моментов времени – t_0 и текущего времени t:

$$r = r(t_0, t, x), \quad V_з = \frac{4\pi}{3}r^3, \quad P = P(x, t), \quad (18)$$

P – вероятность рождения. Эти зависимости определяются уравнением эволюции

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{\lambda}\left[c_M^l c_A^m - c_н\exp\left(\frac{B}{r}\right)\right], \quad r|_{t=0} = r_0,$$

$$r_0 = \frac{B}{\ln(c_M^l c_A^m/c_н + \alpha)}, \quad (19)$$

$$c_M = c_M(x, t), \quad c_A = c_A(x, t),$$

$$\lambda = \rho/M, \quad B = 2\sigma V_m/RT, \quad r_0 = r(t_0).$$

Здесь σ_n, V_m – коэффициент поверхностного натяжения и молярный объем, $c_н$ – произведение растворимости соли. Зависимость всех величин от координаты x определяется диффузионным процессом. Эволюция обусловлена флуктуациями концентраций $c_A(x, t)$, $c_M(x, t)$, вследствие которых изменяется равновесное значение радиуса r.

Далее примем во внимание, что при вычислении интегральных характеристик среды, в частности объема твердой фазы $q_{тв}(x, t)$, необходимо

рассматривать величины, усредненные по множеству пор, так как именно через них выражаются данные опыта. К этим величинам относятся средний радиус и средний объем зародыша, его среднее время жизни и др. Усреднение проводится по всем порам некоторого физически малого объема $\Delta V = \Delta\Sigma\Delta x$ плоского слоя.

Переходя к вопросам усреднения, учтем, что поскольку в порах объема ΔV имеются зародыши, родившиеся в различные моменты времени t_0, то они находятся на различных стадиях эволюции (19). Поэтому удобно выделить их подмножество, родившееся в разных порах в один тот же момент времени t_0. Средний по этому подмножеству радиус $\bar{r} = \bar{r}(t_0, t, x)$ находится с помощью усреднения (19). Полностью усредненный по объему $\Delta V = \Delta\Sigma\Delta x$ (т.е. по множеству всех зародышей, возникших в ΔV в различные моменты t_0 интервала $\Delta\tau$) радиус $\tilde{r}(t, x)$ равен

$$\tilde{r}(t, x) = \frac{1}{N}\int_{t-\Delta\tau}^{t} \bar{r}(t_0, t, x)\tilde{P}(t_0, x)dt_0,$$
$$N = \int_{t-\Delta\tau}^{t} \tilde{P}(t_0, x)dt_0, \qquad (20)$$

N – полное число зародышей в ΔV, $\tilde{P}$ – вероятность их рождения в момент t_0,

$$q_{тв}(x, t) = \int_{t-\Delta\tau}^{t} \bar{V}_з(t_0, t, x)\tilde{P}(t_0, x)dt_0,$$
$$g(t, x) = 1 - q_{тв}(t, x), \quad \bar{V}_з = \frac{4\pi}{3}\bar{r}(t_0, t, x). \qquad (21)$$

В стационарном режиме вероятность $\tilde{P}$ от t_0 не зависит и равна

$$\tilde{P} = \frac{gP}{2r_0}, \quad P = W_0\left[2r_0^2\exp\left(-\frac{LE}{2kT}\right)\right]^3\exp\left(-\frac{s\sigma}{3kT}G_0\right),$$
$$G_0 = 1 - \frac{\sigma_1}{\sigma}, \qquad (22)$$

s – поверхность равновесного зародыша радиуса r_0; L и E – период и энергия двумерного зародыша; σ и σ_1 – удельные поверхностные энергии границ раздела кристалл–раствор и кристалл–подложка. В стационарном режиме из (21) и (22) следует

$$g = 1 - \frac{4\pi\tilde{P}}{3}\int_{t-\Delta\tau}^{t} \bar{r}^3(t_0, t, x)dt_0.$$

Заменой переменной $\xi = [t_0 - (t - \Delta\tau)]/\Delta\tau$ последнее выражение приводится к виду

$$g = 1 - \frac{4\pi\tilde{P}}{3}\Delta\tau\int_0^1 \bar{r}^3(\xi, t, x)d\xi. \qquad (23)$$

Согласно (23), для дальнейшего вычисления пористости $g(x, t)$ необходимо найти радиус $\bar{r}(t_0, t, x)$ из уравнения эволюции (19). Вначале (19) усредним по подмножеству t_0, решим его и полученное значение $\bar{r}$ подставим в (23). Уточним, что поверхность S каждого зародыша может частично закрыться другими зародышами, возникшими в последующие моменты времени. Растворение закрытых участков $S_{закр}$ прекращается, изменяется форма кристалликов. Этот эффект учтем, считая кинетическую константу K анизотропной величиной, равной нулю на $S_{закр}$:

$$K(s, t) = \begin{cases} K \text{ на } S - S_{закр}, & t - \text{любое} \\ 0 \text{ на } S_{закр}, & t > t_{закр}. \end{cases}$$

Тогда (19) примет вид

$$\frac{dr(s, t)}{dt} = \frac{K(s, t)}{\lambda}\left[c_M^l c_A^m - c_н\exp\left(\frac{B}{r(s, t)}\right)\right]. \qquad (24)$$

Для усреднения (24) представим, что все зародыши подмножества t_0 совмещены своими центрами, а их главные оси (в начальный момент t_0 перпендикулярны боковым граням) ориентированы одинаково. Тогда в момент $t > t_0$ размеры различных кристалликов для некоторого направления принимают множество значений. Среднее по нему дает, ввиду равноправности всех направлений, искомый радиус $\bar{r}(t_0, t, x)$ и его производную.

Приближенно

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{\bar{K}c_н}{\lambda}\left[a - \exp\left(\frac{B}{\bar{r}}\right)\right], \quad \bar{r}|_{t=t_0} = r_0,$$
$$a = \frac{\bar{c}_M^l\bar{c}_A^m}{c_н}, \quad \bar{K} = \bar{K}(s, t). \qquad (25)$$

Черта сверху означает знак усреднения. Так как рождение зародышей вероятнее на тех участках поверхности пор, где концентрации испытывают положительные флуктуации, то

$$\bar{r}_0 = B/\ln(a + \alpha), \quad a \gg \alpha.$$

Вывод о наличии α важен, ибо при $\alpha = 0$ уравнение (24) имеет лишь тривиальное решение $\bar{r}(t) \equiv \bar{r}_0$. Согласно (25), в среднем каждый зародыш рас-

творяется, ибо $d\bar{r}/dt < 0$. Для вычисления $\bar{r}$ и времени жизни $\Delta\tau$ представим (25) в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{A}{\Phi(\rho)}, \quad \Phi(\rho) = \left[\exp\left(\frac{1}{\rho}\right) - a\right]^{-1}, \quad \rho(t_0) = \rho_0,$$

$$\bar{r} = B\rho, \quad \rho_0 = 1/\ln(a+\alpha), \quad A = \bar{K}c_н/\lambda B.$$

Вначале найдем $\Delta\tau$, используя

$$\int\limits_{\rho(t)}^{\rho_0} \frac{d\rho}{e^{1/\rho} - a} = A(t - t_0).$$

При $t = t_0 + \Delta\tau$ получим $\rho = 0$, следовательно,

$$\Delta\tau = \frac{I_0}{aA}, \quad I_0 = \int\limits_0^{\rho_0} \frac{d\rho}{(1/a)e^{1/\rho} - 1}.$$

Отсюда после вычисления I_0, имеем

$$\Delta\tau = \frac{\rho_0^2 \exp(-1/\rho_0)}{A}(-\ln\alpha). \qquad (26)$$

Искомый радиус $\bar{r}(x, t) = B\rho(x, t)$ найден решением (25) методом Чаплыгина. Приближенно значение $\rho(x, t)$ равно

$$\rho = (\rho_1 + \rho_2)/2,$$

$$\rho_1 = \rho_Г + (\rho_0 - \rho_Г)(1-\xi)^{1/2}, \quad \rho_2 = \rho_0(1-\xi)^{1/2},$$

$$\xi = (t - t_0)/\Delta\tau, \quad \rho_Г = \rho_0[1 - \alpha\rho_0/(a+\alpha)], \quad 0 \le \xi \le 1, \qquad (27)$$

$$a = \frac{\bar{c}_M^l \bar{c}_A^m}{c_н}, \quad \bar{c}_M = \bar{c}_M(x, t),$$

$$\bar{c}_A = \bar{c}_A(x, t), \quad \bar{r}(x, t) = B\rho(x, t).$$

Формулы (23), (26), (27) определяют пористость $g(x)$. Действительно, с точностью до членов $\alpha/a \ll 1$ имеем в (23)

$$J = \int\limits_0^1 \rho^3(\xi)d\xi \approx 0.7\rho_0^3, \quad \rho_0 = \frac{1}{\ln(a+\alpha)},$$

и следовательно,

$$g = 1 - qPg(\bar{r}_0^2\Delta\tau), \quad \tilde{P} = \frac{gP}{2r_0},$$
$$q = 0.7\frac{4\pi}{3}\frac{1}{2} = 1.4, \quad \bar{r}_0 = \bar{r}_0(x) = B\rho_0(x). \qquad (28)$$

Согласно (16), (26)–(28), стационарная пористость $g(x)$ согласуется с величиной радиуса $\bar{r}_0(x)$ и средней стационарной концентрацией $c_M(x)$ диффундирующего в слое ионного компонента. Эти величины определяются системой трех уравнений

$$g(x) = [1 + qW\bar{r}_0^2\Delta\tau]^{-1},$$

$$\bar{r}_0 = \bar{r}_0(x), \quad \bar{r}_0 = B/\ln[a(x) + \alpha],$$

$$-zF\frac{g(x)}{\gamma^2}\frac{dc_M(x)}{dx} = I, \quad I = g_s i(\varphi), \qquad (29)$$

$$g_s = g|_{x=0}, \quad c_M|_{x\to\infty} = 0, \quad c_A = \text{const}.$$

Полученное выражение для $g(x)$ используется в уравнениях диффузии в пористой среде в следующей работе.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1105–1114

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.3/9

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ СИСТЕМАТИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЕЙ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

© 2001 г. Ю. А. Попов*, С. Саха**

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

**Российский с университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.

Рассмотрены современные модели пассивного состояния металлов. Сформулированы общие закономерности, определяющие механизм функционирования пассивирующего слоя. На этой основе проведено критическое сопоставление моделей, проанализирована их реальность.

Несмотря на многолетние исследования и накопленный со времен М. Фарадея (открывшего явление пассивности) экспериментальный материал, единое понимание и трактовка пассивности отсутствуют. Остаются открытыми основные вопросы механизма образования и функционирования пассивирующего оксидного слоя (ПС). Пассивирующая система термодинамически неравновесна, что требует методов измерения in sity. И, по-видимому, по этим причинам отсутствует достаточная преемственность в исследовании проблемы, т.е. нередко выработанные правильные представления вместо дальнейшего развития сменяются «новыми» теоретическими построениями, в которых со временем обнаруживаются противоречия. Поэтому, на наш взгляд, необходим анализ современных моделей пассивности и их сопоставление.

Развитие теории пассивности прошло несколько этапов. Первоначально существовала концепция равновесного фазового оксида (фазопленочная), которая разрабатывалась в основном немецкой электрохимической школой [1–7]. Она связывала пассивацию с механическим экранированием поверхности металла S фазовым, т.е. термодинамически равновесным, слоем оксида и объясняла постоянство пассивного тока якобы химическим растворением оксида. Но постепенно в этой концепции обнаружились противоречия. Так, критические потенциалы поляризационных кривых (т.е. потенциалы активации φ_a и пассивации $\varphi_п$ существенно отличались от потенциалов образования соответствующих фазовых оксидов. В случае железа, например, отличие достигает 0.63 В (н.в.э.) [8]. С фазовопленочными представлениями не согласуется и наблюдаемая [9] зависимость потенциалов φ_a, $\varphi_п$ от состава раствора, способа обработки поверхности металла и ее свойств. Постулат о постоянстве пассивного тока, якобы эквивалентного скорости химического растворения пассивирующего оксида был опровергнут данными [10, 11], доказавшими электрохимический механизм перехода запассивированного металла в раствор. Уже отсюда следует, что состояние пассивирующей системы не может быть равновесным.

Но на фоне этих противоречий К. Феттер выдвинул подход [8], имеющий принципиальное значение, поскольку им объясняется стабильное существование и функционирование пассивирующего слоя. Согласно [8, 12], стабильность обусловлена материальным (т.е. ионным) обменом между ПС и электролитом, что соответствует общим условиям термодинамического равновесия двух фаз. В частном случае ионных кристаллов и, следовательно, ПС эти условия сформулированы в [13, 14].

Таким образом, к концу 70-х годов фазовопленочная концепция, в целом противоречивая, тем не менее, содержала правильные и важные представления, и было ясно, что пассивирующему оксидному слою принадлежит какая-то существенная роль. В последующих работах эти правильные представления получили дальнейшее развитие. Была создана последовательная самосогласованная модель пассивности, названная «моделью равновесного кислородного обмена» (см. ниже). При этом были сформулированы следующие принципы пассивности, определяющая роль которых либо подтверждена экспериментально, либо следует из общих законов сохранения и очевидных физических представлений.

1. Пассивирующий слой стабильно функционирует лишь при условии равновесия между оксидом и электролитом, которое реализуется межфазным ионным обменом. Но поскольку запассивированный металл анодно растворяется, то указанное равновесие является неполным, отно-

сящимся лишь к анионному компоненту пассивирующего оксида. В равновесии с электролитом находится лишь кислородная подрешетка ПС. В целом система термодинамически неравновесна, и требуется рассмотрение кинетических факторов [8, 12–14].

2. Анионный состав стационарного ПС сохраняется неизменным и поступательно смещается вслед за движущейся границей металл–оксид (МО) [15, 17].

3. В стационарном режиме на границе МО с металлом непрерывно образуются новые ячейки оксида, чем обеспечивается стабильное существование ПС. Этот процесс представляет переработку металла в пассивирующий оксид, объем которого как правило превышает эквивалентный объем металла [12, 18].

4. Соответственно возникает проблема баланса пространства. Он соблюдается за счет вакансий по ионам металла, которые образуются на границе оксид–электролит (ОЭ), диффундируют через ПС к границе МО и превращаются здесь в вакансии по ионам кислорода [18].

5. Область пассивности имеет конечную протяженность (длину), т.е. теория пассивности должна описывать транспассивный переход [12, 17]. Для этого обязателен учет диффузии в ПС, вследствие которой концентрация неравновесных вакансий (т.е. точечная дефектность ПС) зависит от анодного потенциала φ [12].

6. Теория пассивности должна одновременно объяснять механизм процессов: 1) на межфазной границе ОЭ оксидного слоя с электролитом; 2) на межфазной границе МО оксидного слоя с металлом; 3) ионного переноса между границами МО и ОЭ.

Эти принципы могут служить критериями при оценке теоретических построений. Они использованы для анализа современных моделей пассивности, излагаемых в настоящей работе.

МОДЕЛЬ РАВНОВЕСНОГО КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Межфазная граница ОЭ

Теория функционирования этой границы основана на фундаментальной идее К. Феттера о том, что независимость тока i растворения запассивированного металла от анодного потенциала φ обусловлена равновесным кислородным обменом [1–7]

$$H_2O_a \rightleftharpoons O^{2-}_{ок} + 2H^+ \qquad (1)$$

между молекулами диссоциирующей воды и пассивирующим оксидом; $M^{z+}_{ок}$, $O^{2-}_{ок}$ – его ионы. К. Феттер указывает, что процесс (1) единственно возможен для объяснения независимости тока i от φ. Его подход соответствует общему термодинамическому принципу, согласно которому, существование и стабильное функционирование ПС возможны лишь при выполнении условий межфазного равновесия между пассивирующим оксидом и электролитом. Равновесие может быть и неполным (парциальным), относящимся лишь к некоторым компонентам ПС. Тогда физическая картина на межфазной границе раздела усложняется, и требуется рассмотрение кинетических факторов. Поскольку согласно (1) равновесие существует лишь между электролитом и кислородной подрешеткой оксида, то в целом пассивирующая система термодинамически неравновесна, чем и обусловлено растворение запассивированного металла.

Потенциал φ_e равновесия (1) определяется уравнением Феттера

$$\vec{w}[H_2O]\exp\left(\alpha_k z_k F\frac{\varphi_e}{RT}\right) - \overleftarrow{w}[H^+]^2\exp\left(-\beta_k z_k F\frac{\varphi_e}{RT}\right) = 0,$$

т.е. равенством суммарных количеств прямых и обратных актов реакции (1) на каждом $см^2$ поверхности ПС. Оно соответствует рассмотрению процесса (1) в среднем, не содержит каких-либо иных физических условий и однозначно объясняет стабильность кислородной подрешетки растворяющегося пассивирующего слоя, в целом неравновесного. Стабильность, обусловленная материальным обменом ионами кислородной подрешетки с молекулами хемосорбированной воды в условиях пассивного растворения, соответствует классическим представлениям [13, 14] о равновесии ионных кристаллов с электролитами, которые в термодинамике аналогичны равенству химических потенциалов. Потенциал φ_e равновесия (1), как видно из уравнения Феттера

$$\varphi_e = \frac{RT}{z_k F}\ln\left\{K\frac{[O^{2-}_{ок}][H^+]^2}{[H_2O]}\right\}, \qquad (1')$$

$$K = K_0/c_к, \quad c_к = N_{kV}/N_{k0},$$

$$N_{kV} + N_k = N_{k0}, \quad K_0 = \text{const},$$

$c_к$ – концентрация неравновесных вакансий на поверхности оксида (отношение числа пустых узлов к общему числу узлов решетки); N_{kV}, N_k – концентрации занятых и вакантных узлов, N_{k0} – их суммарная концентрация. Вторым процессом на границе ОЭ является переход ионов металла $M^{z+}_{ок}$ в раствор по электрохимическому механизму [10, 11] со скоростью $i = i_0\exp(\alpha z F\varphi_г/RT)$

$$M^{z+}_{ок} \longrightarrow M^{z+}_{aq} \qquad (2)$$

$\varphi_г$ – потенциал границы ОЭ, который в стационарном режиме равен φ_e.

Исходная теория [1–11, 13, 14] границы ОЭ получила дальнейшее развитие [12, 15–18, 20]. Было учтено, что реакции (1), (2) не являются независимыми и потенциал φ_e парциального кислородного равновесия (1) должен зависеть от плотности тока растворения. С этой целью вначале распишем стадии процессов (1), (2). Молекулы воды адсорбируются на поверхностных центрах $M_{ок}^{z+}$. Часть из них при этом диссоциирует, и возникают адсорбированные ионы кислорода O_a^{2-}, которые участвуют в равновесном обмене с поверхностью пассивирующего оксида. Схема этих стадий имеет вид

$$H_2O_{aq} \longrightarrow H_2O_a, \qquad (3)$$

$$H_2O_a \longrightarrow O_a^{2-} + 2H^+, \qquad (3')$$

$$O_a^{2-} \rightleftharpoons O_{ок}^{2-}. \qquad (3'')$$

Степени адсорбционных заполнений центров $M_{ок}^{z+}$ молекулами H_2O_a и ионами O_a^{2-} возникающими на параллельных стадиях (3) и (3'), обозначим $\theta_в$, $\theta_к$. Учтем, что адсорбированные молекулы H_2O_a и ионы O_a^{2-} с определенной вероятностью участвуют в элементарных актах перехода катионов $M_{ок}^{z+}$ в раствор, активируя их по схеме

$$M_{ок}^{z+} + H_2O_a \rightleftharpoons (MH_2O)_a^{z+\sigma} + \sigma e \qquad (4)$$

$$(MH_2O)_a^{z+\sigma} \longrightarrow (MH_2O)_{aq}^{z+} - \sigma e \qquad (4')$$

$$M_{ок}^{z+} + O_a^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons (MH_2O)_a^{z+\sigma} + \sigma e \qquad (4'')$$

$$(MH_2O)_a^{z+\sigma} \longrightarrow (MH_2O)_{aq}^{z+} - \sigma e, \qquad (4''')$$

где σ – доля электронного заряда, затрачиваемая на хемосорбционную связь. На стадиях (4') и (4''') комплексы ионизируются, и частично гидратированные катионы металла переходят в электролит. Временем жизни комплексов на поверхности определяется суммарный ток i пассивного растворения. Скорости стадий ионизации пропорциональны степеням адсорбционного заполнения $\theta_в$ и $\theta_к$.

Суммарный ток i пассивного растворения, межфазный потенциал φ_e и степени $\theta_в$, $\theta_к$ заполнения пассивной поверхности образуют систему связанных самосогласующихся величин. Они определяются уравнениями [17], выражающими законы сохранения числа частиц, участников реакций (3), (4) и их токов, именно

$$I_а = i_в, \quad I_{дис} = i_к, \quad I_{об} = 0, \quad i = i_в + i_к \qquad (5)$$

$I_а$, $I_{дис}$, $I_{об}$ – скорости реакций (3), (3'), (3''); величины $i_в$, $i_к$ представляют парциальные плотности токов пассивного растворения с участием молекул H_2O_a по двустадийной схеме (4), (4') и с участием ионов O_a^{2-} по двустадийной схеме (4''), (4''') соответственно. На основе решения уравнений (5) в [12] получена искомая функциональная зависимость потенциала φ_e парциального кислородного равновесия от составляющих $i_в$ и $i_к$ пассивного тока. В этом состоит один из основных результатов дальнейшей разработки модели Феттера парциального кислородного равновесия.

Межфазная граница МО

Моделирование границы МО пассивирующего оксида с растворяющимся металлом предполагает рассмотрение закономерностей образования новых ячеек оксида, баланса ионных токов и пространства, электрических свойств границы МО. Указанные аспекты изложены в [12]. Ниже приведены лишь основные результаты. Образование ячейки оксида M_2O_3 схематически разграничено на три стадии

$$3M^{z+} + 3V_{мо} \longrightarrow 3M_{ок}^{z+} + 3V_м, \qquad (6)$$

$$3O_{ок}^{2-} + 3V_м \longrightarrow 3(O_{ок}^{2-})_м + 3V_к, \qquad (6')$$

$$3(O_{ок}^{2-})_м + 2M^{z+} \longrightarrow M_3O_3, \qquad (6'')$$

где $V_м$, $V_{ом}$ и $V_к$ – вакансии в пограничном монослое металла, в катионной и анионной подрешетках оксида соответственно; M^{z+}, $M_{ок}^{z+}$, $O_{ок}^{2-}$ – ионы в узлах решетки металла и подрешеток оксида; $(O_{ок}^{2-})_м$ – ион кислорода, внедрившийся в пограничный слой металла (смысл нижних индексов: м – металл, к – кислород, ок – оксид).

На стадии (6) три иона металла M^{z+} переходят через границу МО в катионные вакансии $V_{мо}$, оставляя на своем месте в пограничном монослое металла три вакансии $V_м$ и диффундируя далее к границе ОЭ с раствором. На стадии (6') три аниона $O_{ок}^{2-}$ оксида внедряются в три вакансии $V_м$ и превращаются в $(O_{ок}^{2-})_м$. Они связываются с двумя ионами M^{z+}, происходит перегруппировка частиц и в итоге возникает ячейка M_2O_3. В этом состоит стадия (6''), причем реально все три стадии могут пересекаться во времени. На стадии (6'') ионы M^{z+}, связываясь с внедрившимся кислородом $O_{ок}^{2-}$ не покидают свой пограничный монослой и в нем превращаются в катионы $M_{ок}^{z+}$. Именно здесь формируется новый монослой оксида, и соответственно граница МО отодвигается. Начавшееся движение в сторону металла пограничных ионов $O_{ок}^{2-}$ по вакансионной цепочке передается в соседние монослои оксида и достигает границы ОЭ с

раствором. На ней каждые три пограничные аниона $O^{2-}_{ок}$ освобождают от своих связей два катиона $M^{z+}_{ок}$, которые переходят в раствор по реакции (4).

Таким образом, образование ячейки M_2O_3 требует внедрения в металл трех анионов $O^{2-}_{ок}$ и обусловливает раздельный (индивидуальный) переход в электролит пяти катионов $M^{z+}_{ок}$. Из них три переходят по реакциям (6) и (4), а два остальных – по реакциям (6'), (6") и (4). Согласно (6)–(6"), образование оксида сопровождается превращением катионных вакансий $V_{мо}$ в анионные $V_к$

$$3V_{мо} \longrightarrow 3V_м \longrightarrow 3V_к, \quad j_{мV} \longrightarrow j_{кV}, \qquad (6''')$$

где $j_{мV}$ и $j_{кV}$ – противоположно направленные вакансионные потоки в подрешетках оксида. Поэтому пограничные вакансии $V_м$ служат посредниками, связывающими указанные превращения. При этом граница ОМ является стоком катионных и источником анионных вакансий. И поскольку, согласно (6'''), вакансии $V_{ом}$ порождают кислородные вакансии $V_к$, то их концентрации $c_м$ и $c_к$ связаны ($c_к < c_м$). В направлении к раствору значение $c_к$ убывает, $c_м$ растет. Поэтому пограничный монослой оксида может быть менее дефектным.

Из условия стационарности $i_г = i$ следует выражение для поля E и толщины ПС

$$E = \frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{i}{i_{г0}}\right), \quad \delta(\varphi) = \frac{\varphi - \varphi_р}{E}. \qquad (7)$$

В механизме (6)–(6") образования ячеек оксида возникает вопрос о балансе пространства, поскольку объемы эквивалентных количеств металла и оксида не совпадают. Они отличаются в некоторое число (q) раз. В [12, 18] показано, что баланс выполняется за счет объема вакансий в пограничном слое металла, и установлено, что при образовании ячейки M_2O_3 исходный объем $V_{исх}$ возрастает на

$$\Delta V = (q-1)V_{исх}, \quad V_{исх} = 5V_м,$$
$$\Delta V/V_0 = 15(q-1)/(5q-2). \qquad (8)$$

Здесь V_0 – удельный объем аниона $O^{2-}_{ок}$, и следовательно, вакансии $V_к$ в решетке оксида. При $q \sim 2$ имеем $\Delta V \sim 2V_0$, т.е. при образовании ячейки M_2O_3 исходный объем $V_{исх}$ должен возрасти на величину ΔV, соответствующую двум анионным вакансиям.

Прыжковая миграция ионов в ПС

Движение ионов $M^{z+}_{ок}$ и $O^{2-}_{ок}$ в своих подрешетках оксида представляет прыжковую миграцию по собственным вакантным узлам в сильном поле E, нарушающем закон Ома. Уравнения этого процесса в подвижной системе координат, жестко связанной с растворяющейся поверхностью металла МО, имеют вид

$$\frac{\partial N_м}{\partial t} = \frac{\partial j_м}{\partial x} + v(t)\frac{\partial N_м}{\partial x}, \quad \frac{\partial N_k}{\partial t} = -\frac{\partial j_к}{\partial x} + v(t)\frac{\partial N_k}{\partial x},$$

$$v(t) = \frac{i_г}{z_м F}\left(\frac{M}{\rho}\right), \quad N_k = [O^{2-}_{ок}], \quad N_м = [M^{z+}_{ок}], \qquad (9)$$

$$0 \le x \le \delta(\varphi), \quad \delta(\varphi) = \Delta_2 - \Delta_1,$$

v – скорость движения поверхности, $\delta(\varphi)$ – толщина ПС, $x = \Delta_1$ и $x = \Delta_2$ – координаты границы ОЭ и МО. Концентрации ионов $N_м$, N_k и вакансии $N_{м0}$, N_{k0} связаны соотношениями, выражающими баланс кристаллических узлов в подрешетках ПС:

$$N_м(x,t) + N_{мV}(x,t) = N_{м0},$$
$$N_k(x,t) + N_{kV}(x,t) = N_{k0},$$
$$c_м = N_м/N_{м0}, \quad c_к = N_k/N_{k0}, \qquad (9')$$
$$c_м(x,t) + c_к(x,t) = 1,$$

где $N_{м0}$ и N_{k0} – суммарное число узлов, вакантных и занятых; в подрешетках ПС $c_м$ и $c_к$ – концентрации вакансий. Движение ионов происходит, как уже отмечено, в собственных подрешетках. Их переходы в вакансии противоионов маловероятны. Коэффициенты диффузии

$$D_м = a^2_м \nu_м \exp\left(-\frac{E_м - \Delta E_м}{kT}\right), \quad \Delta E_м = \beta_м z_м F a_м E \qquad (9'')$$
$$D_к = a^2_к \nu_к \exp\left(-\frac{E_к - \Delta E_к}{kT}\right), \quad \Delta E_к = \beta_к z_к F a_к E,$$

$a_{м,к}$ – межчастичные расстояния в подрешетках, $E_{м,к}$ – барьеры прыжковой миграции ионов в отсутствие поля. Ее потоки равны

$$j_м = -A_м N_м c_м - D_м c_м \partial N_м/\partial x, \quad A_м = a_м \nu_м,$$
$$\partial N_м/\partial x > 0,$$
$$j_к = A_к N_k c_к - D_к c_к \partial N_k/\partial x, \quad A_к = a_к \nu_к, \qquad (9''')$$
$$\partial N_k/\partial x < 0.$$

Стационарные граничные условия для ионных концентраций и полных потоков $j_{м,к}$ компонентов имеют вид

$$N_{м2} \approx N_{м0}, \quad J_м = vM_м = \text{const},$$
$$N_{k1} \approx N_{k0}, \quad J_к = 0, \quad v = \dot{\Delta}_1 = \dot{\Delta}_2 = \text{const}, \qquad (9^{IV})$$

здесь $M_м$ – концентрация ионов M^{z+} в решетке металла. Граничные концентрации $N_{м1}$ и N_{k2} определяются условиями сопряжения электрического поля на межфазных границах с электролитом и

металлов. Стационарные уравнения прыжковой миграции, связанные с (9), имеют вид

$$\begin{aligned} -j_м(x) + vN_м(x) &= vN_м, \quad N_{м2} \approx N_{м0}, \\ -j_к(x) + vN_k(x) &= 0, \quad N_{k1} \approx N_{k0}. \end{aligned} \tag{9^V}$$

Из их решения определяются значения $c_{м1}$ и $c_{к2}$, т.е. точечная дефектность межфазных границ ОЭ и МО:

$$\begin{aligned} c_{м1} &= [2v(n-1)\delta(\varphi)/D_м]^{1/2}, \quad n = M_м/N_{м0}, \\ c_{к2} &= [2v\delta(\varphi)/D_к]^{1/2}. \end{aligned} \tag{10}$$

Она не может быть произвольно большой, и существует ее предельное значение $c = c_{кр}$, превышение которого ведет к разрушению решетки ПС. Согласно [12], $c_{кр} \sim 0.2$. Из (9^{IV}) видно, что дефектность функционально зависит от анодного потенциала φ. Поэтому предельной дефектности $c_{кр}$ соответствует предельная толщина $\delta_п$ и предельный потенциал $\varphi_{пп}$. Их превышение нарушает пассивное состояние, и происходит транспассивный переход. Отсюда

$$\begin{aligned} \delta_п &= \frac{1}{q}K^2, \quad K = c_{кр}, \\ q &= \frac{2v(n-1)}{D_м} \quad \varphi_{пп} = \varphi_р + \frac{\delta_п}{\beta}\ln\left(\frac{i_а}{i_{г0}}\right). \end{aligned} \tag{11}$$

Величина $\varphi_{пп}$ представляет потенциал транспассивного перехода. Таковы основные представления модели, основанные на подходах Феттера.

МОДЕЛЬ САМОРЕГУЛИРОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ ПАССИВНОГО МЕТАЛЛА

В модели [19] саморегулированием названо одновременное согласованное изменение анодного потенциала φ, плотности тока i растворения пассивного металла и толщины $\delta(\varphi)$ пассивирующего слоя ("пленки"). Эта ситуация, исследованная в [10, 11], объясняется тем, что для установления потенциала $\varphi_г$ межфазной границы ОЭ на стационарной толщине пленки $\delta(\varphi)$ должна затратиться разность потенциалов $(\varphi - \varphi_г)$.

Целью модели служит объяснение независимости стационарной плотности тока i от φ. Для этого постулируется, что пленку и двойной электрический слой (ДЭС) можно рассматривать как последовательно соединенные конденсаторы, т.е. скачки потенциала в пленке и ДЭС обратно пропорциональны их емкостям $C_{пл}$ и $C_{д.с.}$:

$$(\varphi - \varphi_г - \varphi_{12})/\varphi_г = C_{д.с.}/C_{пл}, \tag{12}$$

где $\varphi_г$ – потенциал ДЭС, φ_{12} – постулированный скачок потенциала на межфазной границе с металлом. Постулат обратной пропорциональности (12) заменяет условие парциального кислородного равновесия (1) Феттера, рассмотренное выше. Оно считается нереальным и несовместным с раздельным переходом (2) катионов в раствор. Поэтому вместо (2) принимается реакция растворения пленки

$$MO_{z/2} + zH^+ \longrightarrow M^{n+} + (z/2)H_2O + (n-z)e, \tag{13}$$

реакция ее образования на противоположной границе:

$$M + (z/2)O^{2-} \longrightarrow MO_{z/2} + ze. \tag{13'}$$

Скорости этих реакций

$$\begin{aligned} i_1 &= K_1\exp\left[\frac{\alpha_1(n-z)F}{RT}\varphi_г\right], \\ i_2 &= K_2\exp\left[\frac{\alpha_к z_к F}{RT}aE\right]. \end{aligned} \tag{14}$$

Приведенные основные положения направлены на вычисление межфазного потенциала $\varphi_г$ границы с электролитом. Для их обоснования принято, что совместное протекание реакций (1), (2) возможно лишь при значительном превышении током обмена $i_{ок}$ реакции (1) значения тока i реакции (2), т.е. должно быть

$$i_{ок} \gg i. \tag{15}$$

Условие (15) предполагается невыполнимым, поскольку "потенциал коррозии пассивного металла обычно чувствителен к токам, близким по величине к скорости коррозии" [19]. Поэтому реакции (1), (2) считаются несовместимыми, равновесие Феттера (2) отрицается и утверждается, что "не величина потенциала φ_{23} определяется равновесием, а это равновесие приспосабливается к величине φ_{23}". В (12) емкости полагаются равными $C_{пл} = \varepsilon_{пл}/\delta(\varphi)$, $C_{д.с.} = \varepsilon_{д.с.}/\delta_{д.с.}$, где $\varepsilon_{пл}$, $\varepsilon_{д.с.}$ и $\delta(\varphi)$, $\delta_{д.с.}$ – диэлектрические постоянные и толщины пленки и ДЭС. Соответственно (12) приводится к виду

$$\frac{\varphi - \varphi_{12} - \varphi_г}{\varphi_г} = \frac{\varepsilon_{пл}}{\varepsilon_{д.с.}}\frac{\delta(\varphi)}{\delta_{д.с.}}, \tag{12'}$$

и постулируется уравнение для толщины пленки

$$\delta(\varphi) = (\varphi - \varphi_{12} - \varphi_г)/E, \tag{16}$$

где E – напряженность электрического поля. В системе уравнений (12), (16) содержатся три неизвестные величины $\delta(\varphi)$, E и $\varphi_г$ при заданном значении φ_{12}. Для замыкания этой системы используется равенство стационарных скоростей (14) растворения и формирования пассивирующего слоя по реакциям (13), (13')

$$\begin{aligned} i_1 &= i_2, \quad i_1 = K_1\exp\left[\frac{\alpha_1(n-z)}{RT}\varphi_г\right], \\ i_2 &= K_2\exp\left[\frac{\alpha_к z_к F}{RT}aE\right]. \end{aligned} \tag{17}$$

Отсюда имеем

$$\varphi_г = \frac{RT}{\alpha_1(n-z)F}\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) + \frac{\alpha_к z_к}{\alpha_1(n-z)}aE. \qquad (17')$$

Система (16), (12), (17') замкнута относительно неизвестных $\varphi_г$, E, $\delta(\varphi)$, если известен скачок φ_{12} потенциала на границе пленка–металл. При некоторых допущениях из них следует

$$\varphi_г = \frac{RT}{F\alpha_к z_к}\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)\left(\frac{\varepsilon_{д.с.}a}{\varepsilon_{пл}\delta_{д.с.}} - \frac{\alpha_2(n-z)}{\alpha_к z_к}\right)^{-1}. \qquad (18)$$

Формула (18) итоговая и не содержит скачка потенциала φ_{12}. Отметим, что в действительности равновесие Феттера (1) не предполагает выполнения условия (15). В теории [4, 13, 14] межфазного равновесия ионных кристаллов с электролитом, частным случаем которого является пассивирующая оксидная система, требуется равенство лишь суммарных количеств прямых и обратных элементарных актов электродного процесса на каждом см^2 поверхности в 1 с (т.е. процессы рассматриваются в среднем). Вместо требования (15) следует учесть взаимную связь реакций (1) (2) и установить зависимость потенциала φ_e кислородного равновесия (1) от плотности i тока пассивного растворения (2). Аналогично чувствительность потенциала коррозии к малым "токам" (меньшим тока обмена $i_{ок}$, см. (15)) также не связана с отсутствием этого равновесия. Действительно, в модели от анодного потенциала φ зависит лишь одна величина, именно толщина пленки $\delta(\varphi)$. Но не учтено, что на самом деле от φ зависит также и точечная дефектность пассивирующего слоя, (т.е. концентрация неравновесных вакансий), а следовательно, "чувствительность к токам коррозии" и транспассивный переход[1].

С физической точки зрения, условия (12) или (12') не в состоянии заменить материальный ионный обмен (1); и едва ли заряженная пленка и ДЭС могут описываться последовательно-соединенными конденсаторами (для этого по крайней мере необходимы "обкладки" с равными противоположными зарядами и доказательство формулы сложения обратных емкостей; согласно [22] ее нет даже при наличии заряженной плоскости Гельмгольца). Если $C_п$, $C_д$, $Q_п$, $Q_д$ – емкости и заряды пленки и ДЭС, $\varphi_п$ и $\varphi_д$ – скачки потенциала в них, то вместо (12) имеем

$$\frac{\varphi_п}{\varphi_д} = \frac{Q_п}{Q_д}\frac{C_д}{C_п}, \quad Q_п \neq Q_д, \quad Q_п + Q_д + Q_м = 0,$$

где $Q_м$ – заряд металла.

КИНЕТИКО-ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАЦИОНАРНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА В ПАССИВНОМ СОСТОЯНИИ

В модели [21] также рассматривается механизм функционирования межфазных границ пассивирующего слоя (пленки) и ионного переноса между ними без межфазного равновесия (1).

Межфазная граница пленка – раствор

Принята схема реакций межфазного ионного обмена и растворения пассивного металла[2]

$$\begin{gathered} H_2O \longrightarrow O_a^{2-} + 2H_a^+, \\ V_к + O_a^{2-} \longrightarrow O_{ок}^{2-}, \quad H_a^+ \longrightarrow H_{aq}^+, \end{gathered} \qquad (19)$$

$$MO_{z/2} + zH_a^+ \longleftrightarrow [M(H_2O)_{z/2}]_a^{z+} + V_м + (z/2)V_к, \qquad (20)$$

$$\begin{gathered} [M(H_2O)_{z/2}]_a^{z+} + \\ + (n - z/2)H_2O \longrightarrow [M(H_2O)_n]_{aq}^{z+}, \end{gathered} \qquad (20')$$

где $V_м$, $V_к$ вакансии в подрешетках оксида. Реакции (19), (20), (20') описываются соотношениями (17*), (18*):

$$\varphi_s = \frac{RT}{2F}\ln\left[\frac{\bar{c}_{-v}(0)}{c_{-v}}\right], \quad \bar{c}_{-v}(0) = k_0\frac{[H^+]_{aq}^2 c_-}{[H_2O]}, \qquad (21)$$

$$c_- = [O_{ок}^{2-}],$$

$$j_+^s = \vec{K}_+^s \exp\left(\alpha_+^s \frac{F\varphi_s}{RT}z\right) = i_a, \qquad (22)$$

$\varphi_s \equiv \varphi_г$ – потенциал границы s с электролитом, $c_\pm$ и $c_{\pm v}$ – концентрации занятых и вакантных узлов катионной и анионной подрешеток оксида (в обозначениях (9') $c_- \equiv c_к = N_{k1}/N_{k0}$, $c_+ \equiv c_м = N_{м1}/N_{м0}$, где $N_{м1} = [M_{ок}^z]$, $N_{k1} = [O_{ок}^{2-}]$, $N_{м0}$, N_{k0} – концентрации полного числа узлов в подрешетках оксида); $j_\pm^s$ – плотность токов перехода ионов оксида $M_{ок}^z$ и $O_{ок}^{2-}$ в электролит. Поскольку в стационарном ре-

[1] Скорость реакции анионного обмена между запассивированной поверхностью металла и молекулами растворителя (представляющими сопряженные катодные процессы) может в соответствии с (15) существенно превосходить плотность тока коррозии i. В случае магнетита в растворах 0.5 M NaCl, 5 M KOH, 0.5 M H_2SO_4 указанное различие достигает нескольких порядков. Согласно данным [20], между магнититом и водным растворителем в процессе коррозии устанавливается межфазное равновесие по кислороду

$$3\gamma(Fe_2O_3)_{тв} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2(Fe_3O_4)_{тв} + H_2O.$$

[2] Реакции (1)*–(5*) при ионности $\gamma = 1$; цитируемые формулы из [21] отмечены звездочкой, обозначения [21] сохранены.

жиме анионный состав пленки сохраняется, то $j_-^s = 0$. Катионы $M_{ок}^{z+}$ переходят в раствор по электрохимическому механизму (20) в составе комплексов $[M(H_2O)_n]_{z+}$ и ток растворения равен

$$i_a = \theta_к \vec{K}_{ион}(\varphi_s) = j_+^s, \quad j_-^s = 0,$$

$\theta_к$ – степень заполнения поверхности металла комплексами. Соотношение (21) разрешается относительно концентрации кислородных вакансий c_{-v}, (17*)

$$c_{-v} = \bar{c}_{-v}(0)\exp\left(-\frac{2F}{RT}\varphi_s\right),$$
$$\bar{c}_{-v}(0) = K_0\frac{[H^+]_a^2 c_-}{[H_2O]}, \quad \bar{c}_- = [O_{ок}^{2-}]. \qquad (23)$$

В этой форме оно входит в систему основных уравнений (26*). Видно, что формулы (21) и (1') совпадают. Это понятно, ибо соответствующие им реакции (19) и (1) различаются лишь трактовкой, истолкованием в [17] понятий "равновесность", "квазиравновесность", "квазистационарность". Поэтому хотя равновесие Феттера отрицается, одновременно его основное уравнение (1'), выражающее сущность подхода, используется. Оно входит в основную систему соотношений (26*), из него определена концентрация вакансий c_{-v} по (23).

Межфазная граница пленка–металл

На границе пленки с металлом рассматриваются два процесса (8*), (9*), именно переход ионов M^{z+} в пленку и последующее образование ячейки оксида

$$m + V_м \longrightarrow V_m + M_{ок}^{z+} + ze,$$
$$(z/2)V_m + m \longrightarrow M_{ок}^{z+} + (z/2)V_к + ze, \qquad (24)$$

где V_m – вакансии в металле m. Их скорости без несущественных обратных токов (см. (20.1)*, (20.2)* при $\gamma = 1$)

$$j_+^m = \vec{K}_+^m c_+(m)\exp\left(\alpha_+^m\frac{z_+F}{RT}\varphi_m\right) \qquad (25)$$

$$j_{ox} = \vec{K}_{ox}^m c_{vm}^{z/2}\exp\left(\alpha_{ox}^m\frac{z_+F}{RT}\varphi_m\right), \qquad (26)$$

где $c_+(m)$ и c_{vm} – концентрации ионов и вакансии в решетке металла m, φ_m – скачок потенциала в первом, т.е. пограничном с металлом (m) монослое пассивирующего слоя (отметим, что в обозначениях [12] $j_+^m = i_{гм}$, $i_г = (j_+^m + j_{ox})$.

Ионный перенос в пленке

Схема ионного переноса [17], т.е. движения ионов $M_{ок}^{z+}$, $O_{ок}^{2-}$ в подрешетках пассивирующего оксида предполагает, что диффузией в подрешетках можно пренебречь. Вследствие этого концентрации ионов и вакансий, $c_\pm$, $c_{\pm v}$, а также ионные потоки $i_\pm$ утрачивают свою зависимость от координат и оказывается, что

$$c_\pm(x) = c_\pm^0 = \text{const},$$
$$c_{\pm v}(x) = c_{\pm v}(s) = c_\pm(m) = \text{const}, \qquad (27)$$

$$i_\pm(x) = \frac{D_\pm}{a}c_\pm c_{\pm v}\exp\left[\frac{1}{2}\frac{z_\pm F}{RT}aE\right] = \text{const}. \qquad (28)$$

Здесь E – напряженность электрического поля в пассивирующем оксиде, концентрация $c_\pm^0$ соответствует его стехиометрическому составу

$$c_+^0 = \frac{2}{2+z_+}, \quad c_-^0 = \frac{z_+}{2+z_+}. \qquad (29)$$

Поэтому токи $i_\pm$ описывают лишь миграцию ионов в пленке, одинаковую по величине у межфазных границ металла m и поверхности S

$$i_\pm^s = i_\pm^m, \quad c_\pm^s = c_\pm^m, \quad c_{\pm v}^s = c_{\pm v}^m \qquad (30)$$

О самосогласовании модельных представлений

Плотности токов $j_\pm^s$, $j_\pm^m$, $i_\pm$, i_a связаны со стационарной скоростью v движения границ пленки несколькими соотношениями. В стационарном режиме ток электрохимического растворения катионов $M_{ок}^{z+}$ равен сумме $j_+^s = (vc_+^s + i_+^s)$, в которой первое слагаемое учитывает второй процесс (24), а второе – представляет миграционный подвод к границе с раствором. Так как ток i_-^m миграции анионов $O_{ок}^{2-}$ к границе с металлом определяется скоростью v, то $vc_- = i_-^m$. Скорость отвода катионов $M_{ок}^{z+}$ от границы с металлом равна току их миграции через пленку, т.е. $j_+^m = i_+^m$. Кроме того, должно выполняться равенство $v = j_{ox}$ скоростей движения границы m и реакции (24). Суммируя изложенное и используя

(23), имеем систему стационарных уравнений (см. (25*), (26*)

$$\begin{gathered} j_+^s = vc_+ + i_+, \\ vc_- = i_-, \\ j_+^m = i_+^m, \\ v = j_{ox}, \\ c_{-v} = \bar{c}_{-v}(0)\exp(-2F\varphi_s/RT), \\ i_a = j_+^s, \\ v = i_a. \end{gathered} \tag{31}$$

Она рассматривается совместно с условием сопряжения электрического поля на границе с электролитом в форме (22.2*)

$$\varepsilon_{д.с.}\varphi_s/\delta_{д.с.} - \varepsilon_{пл}E = 0, \quad \varphi_s \equiv \varphi_{23} \equiv \varphi_г, \tag{32}$$

где $\varepsilon_{пл}$ и $\varepsilon_{д.с.}$ – диэлектрические постоянные пленки и ДЭС, $\delta_{д.с.}$ – толщина слоя Гельмгольца. В целом уравнения (31), (32) являются замкнутой системой относительно восьми неизвестных величин

$$\varphi_s, \varphi_m, E, c_{\pm v}, c_{vm}, i_a, v. \tag{33}$$

Концентрации $c_\pm$ ионов в решетке пленки определены ранее соотношениями (27), а токи j_+^s, j_+^m, j_{ox}, $i_\pm$ – посредством формул (22), (25), (26), (28) выражены через φ_s, φ_m, E, $c_{\pm v}$, c_{vm}.

В полную систему уравнений включены также условия сопряжения электрического поля на границах пленки с металлом и ее первого (граничного) монослоя с остальной частью пленки, а именно

$$\begin{gathered} \varepsilon E - \varepsilon_{пл}\varphi_m/a = 4\pi q_м, \quad \varepsilon\varphi_m/a = 4\pi q_m, \\ q_м = e(z_-c_{-v} - zc_{+v} - c_e), \quad q_m + q_р + q_м = 0, \end{gathered} \tag{34}$$

где ε и a – диэлектрическая постоянная и толщина монослоя, q_m – вакансионно-электронный заряд монослоя (причем концентрация c_e электронов определяется своим уравнением $j_e = 0$); $q_м$ и $q_р$ – поверхностные заряды металла и "ионной обкладки электролита". Заряд $q_р$ определяется ДЭС. Толщина пленки $\delta(\varphi)$ связана с полем E уравнением

$$\delta(\varphi) = (\varphi - \varphi_m - \varphi_s)/E. \tag{35}$$

Схема процессов (19), (24), описываемая переменными (33), и адекватная ей система уравнений (31)–(35) представляют кинетико-электростатическую модель пассивного растворения [17]. Рассмотрим некоторое ее аспекты.

1. Важным является условие (32) сопряжения электрических полей на границе пленки с электролитом. Совместно с условием (8) равенства стационарных токов и формулой (22) оно образует замкнутую систему уравнений для межфазного потенциала φ_s, поля E и пассивного тока i_a,

$$\begin{gathered} \varepsilon_{д.с.}\frac{\varphi_s}{\delta_{д.с.}} - \varepsilon_{пл}E = 0, \quad E = \frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{i_a}{i_{г0}}\right), \\ i_a = \vec{K}_+^s \exp\left(\alpha_+^s \frac{Fz}{RT}\varphi_s\right). \end{gathered} \tag{36}$$

Ее решение:

$$\varphi_s = \frac{1}{A}\ln\left(\frac{\vec{K}_+^s}{i_{г0}}\right), \quad A = \left(\frac{\varepsilon_{д.с.}}{\varepsilon_{пл}}\frac{\beta}{\delta_{д.с.}} - \alpha_+^s\frac{Fz}{RT}\right). \tag{37}$$

Видно, что межфазный потенциал φ_s границы с электролитом определяется только двумя условиями: сопряжением полей и равенством стационарных токов. Тем самым физические условия на границе ОЭ определены не материальным обменом Феттера, а "кинематическими" соотношениями (36). Потенциал φ_s не зависит от состава раствора и не связан с межфазным ионным обменом. Это обусловлено несколькими причинами. Уравнение (32) так же, как и (34), должно иметь правую часть, а именно

$$\varepsilon_{д.с.}\frac{\varphi_s}{\delta_{д.с.}} - \varepsilon_{пл}E = 4\pi q_s, \quad q_s = e(z_-c_{-v} - zc_{+v} - c_e), \tag{38}$$

где q_s – поверхностный вакансионно-электронный заряд границы пленки с электролитом. Поскольку диффузия ионов и вакансий не учитывается, и следовательно, их концентрации $c_\pm$, $c_{\pm v}$ от координат не зависят (см. (27), (28)), то в рамках этих допущений вакансионные заряды межфазных границ пленки равны, т.е.

$$q_s = q_м, \tag{39}$$

причем это должно выполняться для всех атомных плоскостей модели (возможную адсорбцию из раствора можно учесть дополнительно). Однако равенство (39) противоречит (32), где произвольно принято $q_s = 0$. Поэтому система (31), (34) расцепляется и, как видно из (37) уравнения (32), (36) вдруг становятся потенциалопределяющими.

Ситуация изменяется, и противоречия исчезают с учетом диффузии вакансий. Этим восстанавливается зависимость их концентрации $c_{\pm v}(x)$ от координат, ликвидируется ошибочное равенство (32) и используется правильное условие сопряжения (38). Условия сопряжения, содержащие в правых частях плотности поверхностных зарядов $q_м$ и q_s, определяют граничные значения концентраций $c_{\pm v}(x)$. Таким способом они получены в [14], где учтены также адсорбционные заряды раствора.

2. Скачок потенциала φ_m в первом монослое пассивирующей пленки (врастающей в решетку металла) в модели выделен и рассматривается индивидуально. Он включен в число основных (определяющих) переменных (33) и находится из спе-

циальных уравнений (31), (35). На самом деле он представляет часть электрического поля в пленке, состоящего из скачков потенциала в первом, втором, третьем и т.д. монослоях и равен

$$\varphi_m = aE, \qquad (40)$$

где a – толщина монослоя. Поскольку поле E постоянно, то формулу (40) можно написать для любых монослоев, из суммы скачков в которых слагается общее падение потенциала $(\varphi - \varphi_s)$

$$\varphi - \varphi_s = \sum_i a_i E = E\delta(\varphi),$$
$$\delta(\varphi) = \sum_i a_i = \frac{\varphi - \varphi_s}{E}, \qquad (41)$$

где индекс i нумерует монослои, включая пограничный. Отсюда видно, что в одной из основных формул (35) пограничный скачок потенциала φ_m учитывается дважды, ибо он уже содержится в разности $(\varphi - \varphi_s)$. Таким образом, скачок потенциала φ_m в первом монослое, определяемый из (31), одновременно должен удовлетворять (40). Следовательно, система основных уравнений (31) переопределена.

3. Напомним, что формула (21) совпадает с основным соотношением (1') подхода Феттера и используется в модели для определения концентрации вакансий $c_{\pm v}$. Одновременно отрицается кислородное равновесие (1) Феттера, которое выражается соотношением (2). Реакции (20) не согласуются с механизмом (6) "переработки" металла в пассивирующий оксид на границе с металлом, рассмотренным в [18]. В [12] показано, что катионы металла переходят из его решетки в пленку индивидуально. На границе с электролитом они освобождаются от кислородных связей и уходят в раствор раздельно по реакции (2), а не в составе ячеек оксида по реакции (20). Но согласно схеме (20), от решетки пассивирующего оксида отрываются полные (целые) ячейки M_2O_3, и в их составе в раствор переходят ионы кислорода O^{2-}. Для компенсации структуры решетки они возвращаются в ПС (19) и диффундируют к границе МО с металлом. В модели [17] в этом и состоит умозрительный круговорот кислорода. В его механизме кислороду вначале необходимо уйти в электролит, в потоке ячеек, затем вернуться в ПС и в его решетке диффундировать к металлу. В сравнении с этим процессом элементарный ионный переход $M^{z+}_{ок} \longrightarrow M^{z+}_{aq}$ энергетически выгоднее, ибо отрыв ячейки $(M_2O_3)_{ок} \longrightarrow (2M^{z+} + 3O^{2-})_{aq}$ сопряжен с разрывом большего числа межчастичных связей. Возвращение кислорода в решетку затруднено тем, что в модели равновесие между ПС и электролитом сдвинуто в сторону последнего. При этом в процессах (3), (4), (19), (20) участвуют ионы H^+ и молекулы H_2O.

Отмеченное связано, в частности с тем, что произведенное в модели пренебрежение диффузией понижает порядок уравнений ионного переноса. Следствием этого является потеря нескольких переменных (констант интегрирования), описывающих межфазные границы. Оправданием для пренебрежения диффузией послужила оценка градиентов ионных концентраций $c_{\pm}(x)$, произведенная "в среднем". Однако при переходе к вакансионной подсистеме оценка "в среднем" становится некорректной хотя бы потому, что у межфазных границ происходят изломы профилей вакансионных концентраций $c_{\pm v}(x)$. И связано это с тем, что межфазные границы являются либо источниками, либо стоками неравновесных вакансий, так что в их окрестностях сосредоточены изменения функций $c_{\pm v}(x)$ [16]. При этом, как видно из соотношений (9)–(9^V), диффузия ионных компонентов и неравновесных вакансий неразрывно связаны. С зависимостью от диффузии ионных концентраций $c_{\pm v}(x)$ (т.е. точечной дефектности пленки) связана и их зависимость от анодного потенциала φ. Ею, в свою очередь, обусловлен транспассивной переход [16], т.е. конечная протяженность пассивной области. Вследствие этого роль диффузии неравновесных вакансий в пленке оказывается еще более существенной. Пренебрежение ею ведет к теоретическим построениям, в которых концентрация неравновесных вакансий (т.е. дефектность пленки) от φ не зависит, и поэтому транспассивный переход отсутствует в принципе.

Из проведенного анализа современных моделей пассивного состояния металлов видно, что непротиворечивой и самосогласованной, удовлетворяющей сформулированным общим принципам пассивности, является лишь модель "равновесного кислородного обмена". Она основано на исследованиях немецких электрохимиков и результатах, полученных в нашей стране. В ней учтены основные процессы на межфазных границах и в объеме ПС. Для рассмотрения специфики анодного поведения различных металлов может потребоваться учет новых (специфических) процессов. Модель открыта для таких дополнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vetter K.J.* // Z. Elektrochem. 1951. B. 55. S. 274, 675.
2. *Bonhoeffer K.F., Vetter K.J.* // Z. Phys. Chem. 1950. B. 196. S. 127.
3. *Vetter K.J.* // Z. Elektrochem. 1955. B. 59. S. 67.
4. *Vetter K.J.* // Z. Phys. Chem. 1953. B. 202. S. 1.
5. *Vetter K.J.* // Z. Elektrochem. 1954. B. 58. S. 230.
6. *Vetter K.J.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1955. B. 4. S. 165.

7. *Bonhoeffer K.F., Broer E., Langhamer G.* // Z. Elektrochem. 1948. B. 52. S. 29.
8. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 877 с.
9. *Ягупольская Л.Н.* // Защита металлов. 1975. Т. 11. С. 338.
10. *Новаковский В.М., Лихачев Ю.А.* // Там же, 1965. Т. 1. № 1. С. 13.
11. *Novakovsky V.M., Likhachev Y.A.* // Electrochim. Acta. 1965. V. 12. P. 267.
12. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
13. *Jaenicke W.* // Z. Elektrochem. 1952. B. 56. S. 473.
14. *Jaenicke W., Haase M.* // Z. Elektrochem. 1959. B. 63. S. 521.
15. *Попов Ю.А., Давыдов А.Д.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 351.
16. *Попов Ю.А., Саха С., Мухаммед С.* // Там же. 2000. Т. 36. № 2.
17. *Попов Ю.А., Саха С., Давыдов А.Д.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 557.
18. *Попов Ю.А., Сидоренко С.Н.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 460.
19. *Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 5.
20. *Хоришко Б.А.* // Тез. докл. VIII Кольского семинара по электрохимии редких металлов. Апатиты: Кольский НЦ РАН, РХТУ им. Менделеева, 1995.
21. *Алексеев Ю.И., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 509.
22. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа, 1975.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1115–1117

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.27:541.536.7

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И СРЕДНИМИ ОРБИТАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ

© 2001 г. Л. М. Витинг*, Е. Г. Аввакумов**

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

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Кислотно-основные свойства оксидов охарактеризованы с помощью величин средней орбитальной электроотрицательности молекул. По аналогии с термодинамическими представлениями, согласно которым возможность протекания реакций определяется изменением энергии Гиббса, предложено рассчитывать разность сумм средних орбитальных электроотрицательностей для конечных и начальных продуктов. Между рассчитанными такими способами энергиями Гиббса и орбитальными электроотрицательностями установлена корреляция, на основе которой, исходя из значений орбитальных электроотрицательностей, можно судить об эффективности протекания реакций взаимодействия для тех соединений, для которых термодинамические данные отсутствуют.

Концепция электроотрицательностей (ЭО) достаточно широко используется в химии [1]. В последних работах развиваются новые подходы расчета, в том числе и групповой электроотрицательности для изоморфных заместителей, радикалов, нейтральных групп и молекул [2]. Применительно к соединениям было предложено рассчитывать ЭО оксида как среднюю, вычисляемую по правилу аддитивности

$$\bar{X} = (\Sigma n_i X_i)/\Sigma n_i, \qquad (1)$$

где X_i – орбитальная электроотрицательность i-го атома, n-число таких атомов в молекуле (формульной единице) [3–6]. Эту величину можно рассматривать как некий аналог функций состояния, широко используемых в термодинамике. В работах [5, 6] она применяется для характеристики кислотно-основных свойств оксидов. Кислотность оксидов возрастает с увеличением численного значения X_i, а основность падает. Показано, что характер взаимодействия между оксидами (образование соединения, эвтектики или твердого раствора) зависит от соотношения между этими величинами для исходных оксидов. Чем больше различия в кислотно-основных свойствах, тем выше вероятность образования сложного оксида на их основе.

Понятие средней орбитальной электроотрицательности базируется на известном постулате Сандерсона [7], согласно которому ЭО молекулы равна ЭО любого атома в ней. Иными словами, постулируется принцип энергетического выравнивания, усреднения вкладов атомов при образовании ими молекулы, приводящего в зависимости от вклада того или иного атома к различному итоговому результату. Принцип энергетического выравнивания в ансамбле ядер и электронов используется в квантовой механике для описания гибридизации орбиталей в ходе образования химической связи [8].

Принципиальная возможность осуществления той или иной химической реакции в соответствии с термодинамикой определяется знаком величины изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Реакция (р.) между веществами протекает в сторону образования продукта (пр.), если

$$\Delta G_{\text{р.}} = (\Sigma\Delta G_{\text{к.пр.}} - \Sigma\Delta G_{\text{н.пр.}}) < 0, \qquad (2)$$

и идет в обратную сторону, если $\Delta G > 0$. Расчеты по уравнению (2) проводятся на основе известных энергий Гиббса для конечных (к. пр.) и начальных (н. пр.) продуктов, а для твердых веществ (активности которых равны или близки к единице) используются значения ΔG при $p = 0.1$ МПа, $T = 298$ K. Установлено, что $\Delta G^{\circ}_{298\text{р.}}$ для однотипных реакций оксидов тем более отрицательно, чем больше оксиды различаются по кислотно-основным свойствам [10].

Между средней орбитальной ЭО и энергией Гиббса образования соединений существует линейная связь [5]. Можно полагать, что по аналогии с термодинамическими представлениями, вероятность протекания реакции между оксидами будет тем больше, чем больше разница между суммами средних ЭО для конечных и начальных продуктов

$$\Delta X_{\text{р.}} = \Sigma\bar{X}_{\text{к.пр.}} - \Sigma\bar{X}_{\text{н.пр.}}. \qquad (3)$$

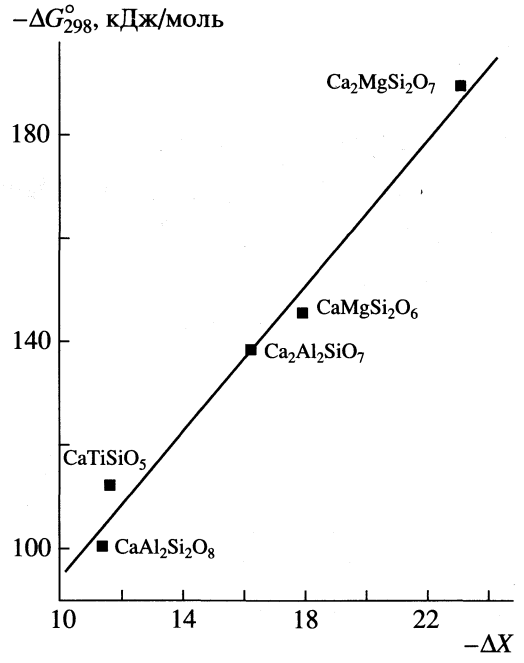


Рис. 1. Корреляция между энергиями Гиббса и величинами ΔX для реакций образования сложных оксидных соединений.

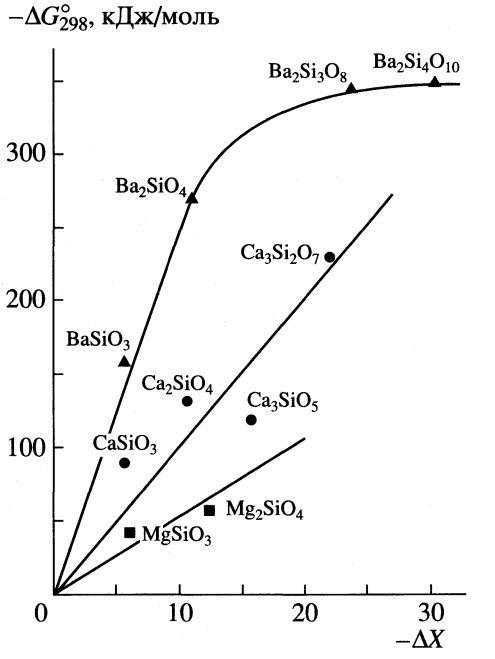


Рис. 2. Корреляция между $\Delta G^\circ_{298р.}$ и ΔX для реакций образования силикатных щелочноземельных элементов (общий анион).

Настоящая работа имеет цель показать насколько данное предположение справедливо.

Расчет энергий Гиббса для реакций проводился на основе данных, приведенных в [9], а расчет по уравнению (3) с использованием значений ЭО для атомов из [11]. Результаты расчетов представлены на рис. 1–3. На рис. 1 точки для разнородных сложных силикатов достаточно хорошо укладываются на прямую линию. Для других соединений, в частности для силикатов щелочноземельных металлов (рис. 2) и соединений кальция с разными анионами (рис. 3), прямые имеют разный наклон при переходе от одного катиона или аниона к другому.

Кривая корреляции между $\Delta G^\circ_{298р}$ и ΔX для силикатов бария после начального линейного участка (при значениях $\Delta X > 20$) выходит на плато, т.е. носит более сложный характер (рис. 2). Можно попытаться апроксимировать ее уравнением типа

$$\Delta G^\circ_{р.} = A(1 - e^{-\Delta X}). \qquad (4)$$

На возможность отклонения зависимости $\Delta G^\circ_{р.} = f(X)$ от линейной указывалось также в работе [12].

Проводить экстраполяцию значений $\Delta G^\circ_{р.}$ для реакций между оксидами (для которых отсутствуют термодинамические данные, но есть сведения о близких по составу соединениях) можно на основе установленной зависимости между $\Delta G^\circ_{р.}$ и

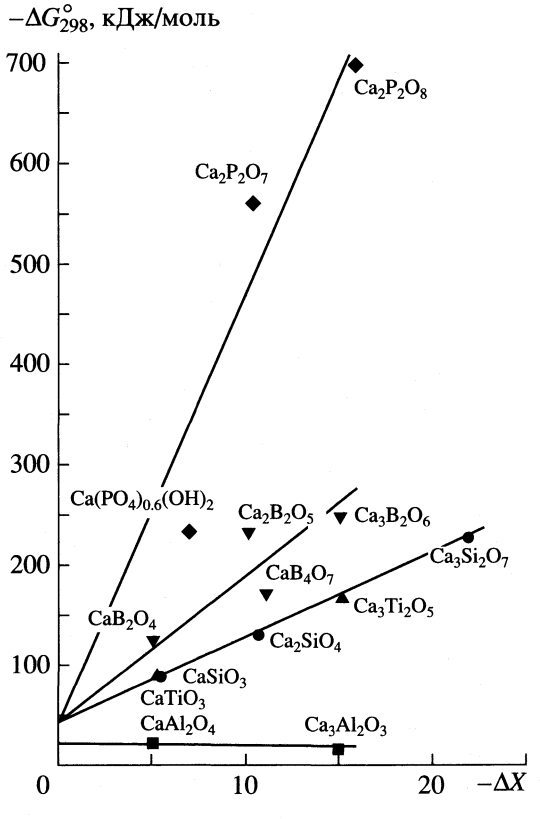


Рис. 3. Корреляция между $\Delta G^\circ_{298р.}$ и ΔX для реакций образования различных соединений кальция (общий катион).

ΔX_p, используя достаточно простые расчеты ЭО по уравнению (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. 190 с.
2. *Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А.* Успехи химии. 1998. Т. 67. № 5. С. 423.
3. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 36. P. 782.
4. *Hinze J., Jaffe H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 540.
5. *Витинг Л.М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.
6. *Витинг Л.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 6. С. 499.
7. *Sanderson R.T.* // J. Chem. Educ. 1954. V. 31. P. 2.
8. *Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 356 с.
9. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1968–1978.
10. *Киреев В.А.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1881.
11. *Годовиков А.А.* Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск, 1977. 154 с.
12. *Витинг Л.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35. № 3. С. 261.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1118–1119

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.41 + 546.65:546.161

РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ ФТОРИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

© 2001 г. Н. И. Сорокин

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2000 г.

Обнаружено, что предложенное Капустинским уравнение $E_{cr} = AZ_+Z_-n/r_0$ (A – постоянная, Z_+ и Z_- – валентности катионов и анионов, n – число ионов в формульной единице и r_0 – ближайшее расстояние между катионами и анионами, E_{cr} – энергия решетки) применимо к семействам фторидных кристаллов MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag) со структурой типа NaCl и MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) со структурой типа флюорита. Проведена оценка E_{cr} для флюоритовых твердых растворов трифторидов редкоземельных металлов во фторидах щелочно-земельных металлов, кадмия и свинца(II).

Гетеровалентные твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита образуются во всех системах MF_2–RF_3 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R = La–Lu, Y) [1]. Проведенные многочисленные исследования свидетельствуют о том, что различные физические свойства кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ кардинальным образом зависят от элементного состава и концентрации исходных компонентов. Значительное улучшение характеристик кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ по сравнению с их прототипами MF_2 явилось толчком к интенсивным исследованиям многокомпонентных фторидных материалов в ряде областей физики и химии [2]. Наряду с этим в настоящее время для твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ практически совершенно отсутствуют данные об энергии кристаллической решетки E_{cr}. В данной работе проведена оценка энергий решетки твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$.

В [3–6] было показано, что для описания флюоритовых кристаллов MF_2 и твердых растворов на их основе возможно использование ионной модели (ионный характер химической связи, ионные радиусы, ионные рефракции). В ионных кристаллах энергия решетки имеет доминирующую электростатическую (кулоновскую) природу (в первом приближении вкладами борновского отталкивания, ван-дер-ваальсова взаимодействия и энергии нулевого колебательного уровня можно пренебречь [7]):

$$E_{cr} \sim A_M e^2 Z_+ Z_- N_A / r_0, \qquad (1)$$

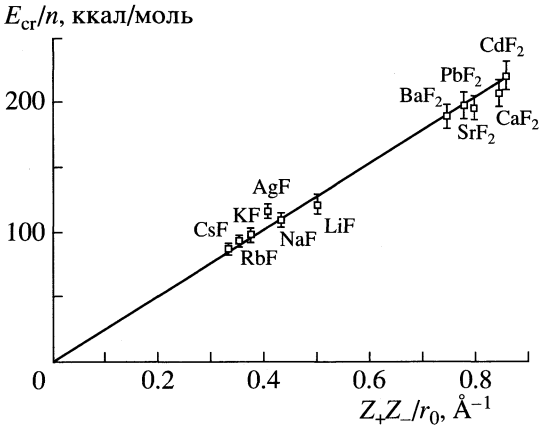
где A_M – константа Маделунга, зависящая от типа структуры кристаллов, r_0 – ближайшее расстояние между катионами и анионами, e – элементарный заряд, Z_+ и Z_- – валентности катионов и анионов, N_A – число Авагадро.

Для двух семейств фторидных кристаллов MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag) со структурой типа NaCl и MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) со структурой типа флюорита экспериментальные значения энергий решетки представлены в координатах E_{cr}/n–Z_+Z_-/r_0 (n – число ионов в формульной единице) на рисунке. Результаты математической обработки методом наименьших квадратов свидетельствуют о том, что экспериментальные точки лежат на прямой линии

$$E_{cr}/n = AZ_+Z_-/r_0 \qquad (2)$$

с наклоном A = 253.6 (ккал/моль) Å (коэффициент линейной корреляции 0.994). Отклонения рассчитанных по (2) значений энергии решетки от экспериментальных составляют 0.1–10.7% (среднее отклонение 2.8%). Заметим, что корреляция (2) по сути является уравнением Капустинского [8, 9]:

$$E_{cr}, \text{ ккал/моль} = AZ_+Z_-n/(r_{an} + r_{cat}), \qquad (3)$$



Зависимость E_{cr}/n от Z_+Z_-/r_0 для ионных кристаллов MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag) и MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb); точки – экспериментальные данные, линия – расчет по (2). Значения E_{cr} взяты из [8].

где A = 256.1 (ккал/моль) Å, $r_0 \approx r_{an} + r_{cat}$, r_{an} и r_{cat} – ионные радиусы анионов и катионов.

Для флюоритовых кристаллов MF_2 формулу (2) можно переписать в более удобном виде, используя надежные экспериментальные значения параметра решетки $a = 4r_0/\sqrt{3}$:

$$E_{cr}, \text{ ккал/моль} = 585.6nZ_+Z_-/a = 3513.8/a. \quad (4)$$

Отклонения рассчитанных по (4) значений энергии решетки от экспериментальных составляют 0.1–3.1% (среднее отклонение 1.7%). Использование уравнения (4) позволяет рассчитать значения энергии решетки изоконцентрационных (влияние концентрации редкоземельного компонента на величину энергии решетки требует специального рассмотрения) нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ по известным величинам параметра решетки a.

Согласно [3], изменение энергии E_{cr} при образовании твердого раствора вызывается прежде всего изменением межатомных расстояний в первой координационной сфере вокруг редкоземельного иона в катионном узле и вокруг междоузельного иона фтора в первоначально свободном междоузлии. Найдено [5], что для большинства твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ выполняется линейная зависимость параметра решетки от состава (правило Вегарда): $a(x) = a_0 + kx$. Тогда, как и в [3], сделав предположения о постоянстве параметров отталкивания ионов и об аддитивности характеристик твердого раствора в зависимости от его состава, для энергии решетки твердых растворов $E_{cr}(x)$ можно записать выражение:

$$E_{cr}(x), \text{ ккал/моль} = 585.6(3 + x)(2 + x)/(a_0 + kx) \quad (5)$$

Рассчитанные по (5) значения E_{cr}^{cal} твердых растворов $M_{0.8}R_{0.2}F_{2.2}$ (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R = La, Lu) даны в таблице. Отметим, что полученное значение E_{cr}^{cal} = 739 ккал/моль для твердого раствора $Ca_{0.8}La_{0.2}F_{2.2}$ удовлетворительно совпадает с величиной E_{cr}^{cal} = 750 ккал/моль, найденной в [3] для этого состава в расчетах энергии решетки твердых растворов $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$. В дальнейшем представляет несомненный интерес сопоставление полученных данных с результатами экспериментальных исследований термодинамических свойств флюоритовых твердых растворов.

Изменение энергии решетки E_{cr} (ккал/моль) во флюоритовых MF_2 и изоконцентрационных рядах твердых растворов $M_{0.8}R_{0.2}F_{2.2}$ (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb), рассчитанное по (4) и (5)

M	MF_2	R = La	R = Lu
Ca	643 (624)	739	752
Sr	606 (588)	707	719
Ba	567 (566)	672	682
Cd	652 (662)	746	758
Pb	592 (595)	694	705

Примечание. В скобках приведены экспериментальные данные [8].

Автор благодарит Б.П. Соболева за сделанные замечания и поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П.* Многокомпонентные монокристаллические фторидные материалы (современное состояние синтеза и перспективы). Рост кристаллов. М.: Наука, 1990. Т. 18. С. 233–254.
2. Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors // Ed. by B.P. Sobolev. Barcelona: Institut D'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
3. *Урусов В.С., Славинский В.В.* // Тез. докл. 3 Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, 1972. С. 32.
4. *Иомин Л.М., Бузник В.М.* // Препринт № 529. ИФ СО РАН. Красноярск, 1988. 28 с.
5. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
6. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Вистинь Л.Л. и др.* // Тез. докл. 9 Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, 1990. С. 333.
7. *Вест А.* Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 1. 555 с.
8. *Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
9. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1120–1121

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544.45

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ ЕВРОПИЯ, НА ЕГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2001 г. Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 03.04.2000 г.

Изучено влияние термической обработки на хроматографические свойства полиэтиленгликолевой фазы ПЭГ-20М, модифицированной ацетилацетонатом европия. Оценены изменения индексов удерживания сорбатов. Показано, что селективность разделения алифатических спиртов и α-кетонов увеличивается на термообработанных фазах.

Введение в стационарные фазы для газовой хроматографии, в том числе в полиэтиленгликоля различных марок, комплексов металлов позволяет повышать селективность разделения органических соединений за счет специфических взаимодействий [1–3]. Исследование влияния условий формирования комбинированной фазы на ее хроматографические свойства позволяет варьировать селективность и эффективность в зависимости от конкретной решаемой аналитической задачи. При этом хроматографические свойства комбинированной фазы в ряде случаев зависят от дальнейшей термической модификации [4, 5], что определяет актуальность исследований в этой области. В данной работе исследованы хроматографические свойства полиэтиленгликоля марки ПЭГ-20М с введенным в него методом радиационной прививки [6, 7] ацетилацетонатом европия. Проведена оценка изменения хроматографических свойств данной фазы под влиянием термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на газовом хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором. Для приготовления колонок использовали кварцевые капилляры с предварительно дегидратированной и силанизированной внутренней поверхностью длиной 10 м, внутренним диаметром 0.20 мм. Неподвижную жидкую фазу (НЖФ) наносили на внутреннюю поверхность капилляров динамическим методом, толщина пленки составляла 0.34 мкм. Колонки кондиционировали при 160°С, термообработку проводили при 250°С в течение 8 ч. В качестве газа-носителя применяли гелий со скоростью 0.6 $см^3$/мин и делением потока 1 : 100.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На хроматографические свойства модифицированного полиэтиленгликоля оказывают влияние как введение ацетилацетоната европия, как и последующая термообработка [3–5]. Влияние этих факторов зависит от производимых изменений в структуре стационарной фазы и существенно изменяет времена удерживания сорбатов. Ацетилацетонат европия, введенный в полиэтиленгликоль, после образования с полимером связей по донорно-акцепторному механизму становится менее доступным для специфических взаимодействий. При таком насыщении координационной сферы снижена и общая полярность. Дальнейшая термическая обработка приводит к изменением в структуре стационарной фазы, что связано с двумя основными причинами.

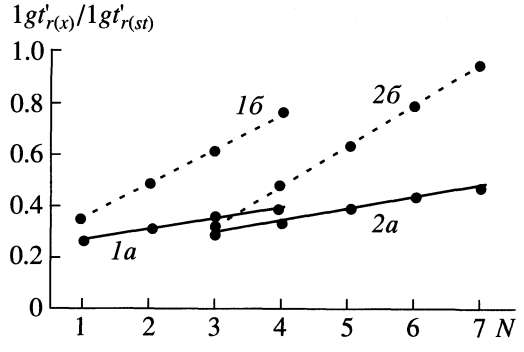
Во-первых, усиление взаимодействия комплекса с полимером через атом C_3 лиганда [3], что ведет к искажению хелатного кольца и увеличению способности атома металла к донорно-акцепторным взаимодействиям. Во-вторых, возможно обобществление одного ацетилацетонатного лиганда двумя близлежащими комплексами, что также повышает акцепторную способность атома европия. Оба названных фактора приводят к усилению способности фазы к межмолекулярным взаимодействиям, что проявляется в увеличении индексов удерживания. В таблице приведены значения индексов удерживания Ковача [8] для исходного полиэтиленгликоля и модифицированного ацетилацетонатом европия, в том числе после термической обработки.

Экспериментальные данные для модифицированной фазы без температурной обработки свидетельствуют о снижении полярности ко всем тестовым соединениям, за исключением пиридина. По-видимому, после координации атомов европия в ацетилацетонате с кислородом полимерных

Индексы удерживания Ковача для некоторых соединений на исходном ПЭГ-20М (I), после добавления 10% $Eu(AA)_3$ (II) и последующей термообработки (III)

Соединение	I	II	III
Метанол	838	743	840
Этанол	905	854	841
Пропанол-1	1014	953	984
Бутанол-1	1125	1120	1109
Пропанон	794	739	757
Бутанон-2	891	857	861
Пентанон-2	969	948	963
Гексанон-2	1079	1041	1055
Гептанон-2	1175	1144	1149
Нитрометан	1159	1108	1100
Диоксан	1066	1027	1031
Бензол	953	909	899
Пиридин	1181	1181	1068

цепей, пиридин не в состоянии внедриться в координационную сферу металла и образовать дативную связь. В целом введение ацетилацетоната европия уменьшает удерживание тестовых соединений со склонностью к различным типам взаимодействия в ряду нитрометан, бензол, диоксан, бутанон-2, бутанол-1, пиридин. После термического модифицирования полярность фазы к нуклеофильным соединениям возрастает, хотя остается существенно меньше, чем для исходного ПЭГ-20М. Индексы удерживания некоторых из представленных в таблице соединений на термообработанной фазе (этанол, бутанол-1, нитрометан, бензол и пиридин) несколько ниже, чем на не подвергшейся термическому модифицированию. Вероятно, это связано с димеризацией близлежащих ацетилацетонатных комплексов и снижением способности атомов европия к донорно-акцепторных взаимодействиям. Подтверждением может служить избирательность такого поведения, затрагивающего соединения с наиболее сильной склонностью к комплексообразованию с ацетилацетонатами [9]. Следует отметить, что добавление ацетилацетоната европия и последующая термическая модификация практически не влияют на удерживание алканов и алкенов ($\Delta I = I_{ПЭГ} - I_X$ составляет 0.9–2.0 ед.).



Изменение логарифма исправленного времени удерживания спиртов (*1*) и кетонов (2) на фазе ПЭГ-20М, модифицированной $Eu(AA)_3$ (*а*) с последующей термообработкой (*б*).

Селективность внутри гомологических рядов н-спиртов и кетонов улучшается при термообработке фазы, что проявляется в увеличении относительных параметров удерживания. На рисунке приведена зависимость отношения логарифмов исправленного времени удерживания первичных алифатических спиртов и α-кетонов нормального строения к исправленному времени удерживания тех же соединений на исходной фазе ПЭГ-20М от числа атомов углерода в молекуле.

Как видно из рисунка, угол наклона представленных линейных зависимостей возрастает для термообработанной фазы в большей степени, чем для модифицированной только ацетилацетонатом европия, что согласуется с данными таблицы. Общее снижение времени удерживания сорбатов и соответственно повышение экспрессности хроматографического анализа в сочетании с возросшей селективностью модифицированных фаз к данным кислородсодержащим соединениям делает перспективным их применение для анализа смесей спиртов, кетонов и альдегидов.

Работа поддержана грантом № 49 в области экологии Министерства образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasiak W.* // J. Chromatogr. 1993. V. 653. P. 63.
2. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. и др.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1648.
3. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1650.
4. *Смольянинов Г.А., Волков С.А.* // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 7. С. 1988.
5. *Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Смольянинов Г.А.* // Там же. 1992. Т. 47. № 8. С. 2103.
6. *Farkas P., Sojak L., Kovac M. et al.* // J. Chromatogr. 1989. V. 471. P. 251.
7. *Зибарев В.П., Рыжова Г.Л., Слижов Ю.Г.* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 9. С. 1673.
8. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 260 с.
9. *Льюис Дж., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 445 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1122–1124

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.668'669'711'21

СУБСОЛИДУСНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Yb–Mn–O И Lu–Mn–O

© 2001 г. Л. Б. Ведмидь, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков

Российская академия наук. Уральское отделение. Институт металлургии, Екатеринбург

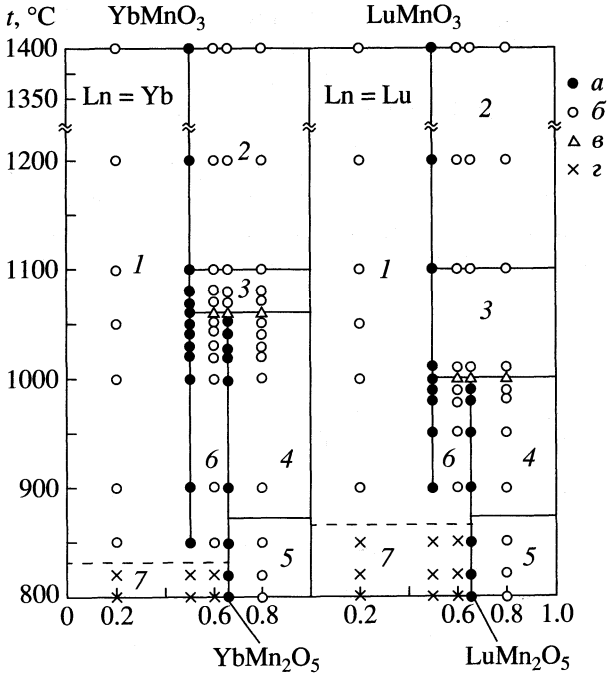
Поступила в редакцию 03.05.2000 г.

На основе рентгенофазового анализа гомогенных фаз и гетерогенных композиций составов $R = N_{Mn}/(N_{Mn} + N_{Ln}) = 1/5, 1/2(LnMnO_3), 3/5, 2/3(LnMn_2O_5), 4/5$ построены субсолидусные фазовые диаграммы систем Ln–Mn–O (Ln = Yb, Lu) на воздухе в интервале температур 800–1400°C. Обозначены границы семи фазовых областей (1-Ln_2O_3 + $LnMnO_3$, 2-$LnMnO_3$ + γ-Mn_3O_4, 3-$LnMnO_3$ + β-Mn_3O_4, 4-$LnMn_2O_5$ + β-Mn_3O_4, 5-$LnMn_2O_5$ + α-Mn_2O_3, 6-$LnMnO_3$ + $LnMn_2O_5$, 7 –область неравновесного фазового состава). Определены температуры моновариантных равновесий $LnMn_2O_5 = LnMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2$: 1060°C (Ln = Yb), 995°C (Ln = Lu). Не обнаружено влияние способа охлаждения на фазовый состав систем. На основании независимости параметров элементарных ячеек двойных оксидов $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$ от химического состава систем (R) и температуры синтеза их стехиометрия, как по металлическим компонентам, так и по кислороду.

Пристальное внимание к системам редкоземельный металл (РЗМ) – Mn–O [1] требует знания их фазовых диаграмм. В настоящее время такие диаграммы построены для систем La–Mn–O [2], Pr–Mn–O, Nd–Mn–O [3] и Ce–Mn–O [4]. Остальные системы изучены лишь фрагментарно. Мы построили субсолидусные фазовые диаграммы систем Mn–Ln–O (Ln = Yb, Lu) на воздухе, приведенные на рисунке 1. Стратегия выбора составов для исследования и температур ясна из обозначений на нем.

Синтез образцов для исследования проведен по керамической методике [5] из оксидов Ln_2O_3 (Ln = Yb, Lu) марки "ч" и Mn_2O_3 квалификации "ос.ч." Порошки оксидов перемешивались и измельчались в среде этилового спирта в течение 30 мин в планетарной мельнице FRITSCH с контейнерами и шарами из оксида циркония. Смеси прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2–3 мм под давлением 100 МПа. Обжиг таблеток проводился в муфельной печи Nabertherm HT 04/16 при точности поддержания температуры ±2 K. Во избежание получения метастабильных состояний систем использованы приемы подхода к состоянию равновесия различными путями, описанные в [5]. Это обусловило увеличение длительности обжига образцов по сравнению с достаточным для их синтеза [6, 7] на два порядка. Именно длительность обжига (до 1500 ч с промежуточным перемолом и перемешиванием образцов при описанных выше условиях через каждые 90 ч обжига) ограничила нижний температурный предел проведенного исследования в 800°C. Верхний температурный предел (1400°C) ограничен техническими возможностями, которыми располагали авторы. Синтез завершался закалкой образцов на воздухе в керамическом тигле, когда свечение образца наблюдалось в течение 0.5/мин.

Рентгенофазовый анализ выполнен при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2.0



Диаграммы состояния систем Mn–Ln–O (Ln = Yb, Lu) на воздухе; $R = N_{Mn}/(N_{Mn} + N_{Ln})$, N – мольная доля элемента; рентгенографически зафиксированы: *а* – одна фаза, *б* – две, *в* – три, *г* – четыре.

в CuK_α-излучении. Учитывая возможность фазовых превращений при охлаждении марганецсодержащих оксидов из состояния равновесия до комнатной температуры и влияние на эти превращения скорости охлаждения [5], мы применили также охлаждение образцов с печью в течение 4 ч. Различие в способах охлаждения не повлияло на фазовый состав систем и слабо отразилось на величинах параметров элементарных ячеек твердых фаз.

Результаты проведенного анализа представлены на рисунке в виде диаграмм состояния систем Ln–Mn–O (Ln = Yb, Lu). При их построении использованы данные о равновесиях в бинарных системах Ln–O [8] и Mn–O. В частности, температуры фазовых равновесий на воздухе α-Mn_2O_3–β-Mn_3O_4, (883.6°C) и β-Mn_3O_4–γ-Mn_3O_4 (1172°C) заимствованы из [9] и [10] соответственно. На приведенных диаграммах поле *1* описывает сосуществование на воздухе двух фаз – Ln_2O_3 (пространственная группа Ia3) и $LnMnO_3$ с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа Pb_3cm [8]). В поле *2* в равновесии на воздухе находятся $LnMnO_3$ и γ-Mn_3O_4 (структура шпинели, пространственная группа Fd_3m), а в поле *3* – $LnMnO_3$ и β-Mn_3O_4 (гаусманит, пространственная группа I4/amd). Поле *4* – область сосуществования оксидов $LnMn_2O_5$ с орторомбической кристаллической структурой типа $DyMn_2O_5$ (пространственная группа Pbam [11]) и β-Mn_3O_4, а поле *5* – область сосуществования $LnMn_2O_5$ и α-Mn_2O_3. В поле *6* равновесны оксиды $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$.

Поле *7* представляет собой область, в которой при использованном экспериментальном подходе не удалось достичь состояния равновесия. В области *7* при обжиге как смеси индивидуальных оксидов, так и фаз, предварительно синтезированных при 1000°C (т.е. в областях *1*, *6*, а также химических соединений $LnMnO_3$) в течение 1500 ч с промежуточным перемолом через каждые 90 ч, рентгенографически неизменно фиксируются четыре твердые фазы: $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$, Ln_2O_3 (Ln = Yb, Lu) и α-Mn_2O_3. Существование такой пятифазной области (четыре твердые фазы + газовая) в трехкомпонентной системе запрещено правилом фаз Гиббса. Следовательно, нам не удалось достичь для области *7* термодинамически стабильного равновесия. Мы не задавались целью определения положения высокотемпературной границы поля *7* с максимально достижимой нами экспериментальной точностью. Поэтому данная граница на рисунок нанесена штриховой линией между температурами, при которых реально получены образцы для исследования. Нами не обнаружена фаза Yb_2MnO_4 с моноклинной решеткой, упоминание о которой встречается в [8].

Обнаруженное моновариантное равновесие

$$LnMn_2O_5 = LnMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2 \quad (1)$$
$$(Ln = Yb, Lu)$$

рентгенографически фиксируется при 1160°C (Ln = Yb) и 995 ± 5°C (Ln = Lu). В окрестностях температур этих равновесий (±20°C) образцы для рентгенофазового анализа готовились через каждые 5 K с учетом подхода к равновесию с разных сторон [5]. Температурой равновесия принята та, при которой рентгенографически зафиксированы все три твердые фазы: $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$ и Mn_3O_4.

Необходимо отметить, что параметры элементарных ячеек оксидов марганца в полях *2*–*5* равны в пределах ошибок эксперимента их значениям для индивидуальных оксидов, обожженных при тех же температурах. Это в равной степени относится и к оксидам иттербия и лютеция в поле *1*, это является аргументом в пользу отсутствия взаимной растворимости оксидов иттербия и марганца, лютеция и марганца. Неразличимы в пределах ошибок и параметры решеток индивидуальных $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$, а также этих оксидов в двухфазных областях, когда они синтезированы при одной температуре.

Отсутствие влияния химического состава системы и температуры обжига на величины параметров кристаллических решеток закаленных $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$ (Ln = Yb, Lu) является необходимым, но далеко не достаточным условием отсутствия заметных в масштабах приведенных на рисунке диаграмм областей гомогенности этих веществ, как по металлическим компонентам, так и по кислороду. Отсутствие кислородной нестехиометрии $YbMnO_3$ соответствует данным работы [12], где методом гравиметрии при переменном давлении кислорода установлено, что это вещество соответствует своему стехиометрическому составу и сохраняет его при изменении парциального давления кислорода в системе Yb–Mn–O.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32335а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramirez A.P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 8171.
2. *Van Roosmalen J.A.M., van Vlaanderen P., Cordfunke E.H.P.* // J.Solid State Chem. 1995. V. 114. № 2. P. 516.
3. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N.* // J.Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
4. *Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Горбунов Е.Б.* // Журн. физ. химии.1999. Т. 73. № 11. С. 2087.

5. *Golikov Yu.V., Tubin S.Ya., Barkhatov V.P., Balakirev V.F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 5. P. 539.
6. *Недилько С.А., Павлищук В.В., Ермакова М.Н.* // Укр.хим. журн. 1980. Т. 46. № 10. С. 1044.
7. *Недилько С.А., Павлищук В.В., Зырянова Н.П.* // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 11. С. 1137.
8. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
9. *Keller M., Dieckmann R.* // Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 10. S. 1095.
10. *Eliott Y.E., Gleiser M.* // Thermochemistry for steelmaking. Reding Mass.:Addison-Westley, 1960. V. 1. P. 296.
11. *Abrahams S.C., Bernstein J.L.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. P. 3776.
12. *Kamata K., Nakajima T., Nakamura T.* // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1007.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1125–1128

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:536.7

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИД РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА–ХЛОРИД МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

© 2001 г. Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко, Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов

НИИ по монтажным работам, Краснодар

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Методом точек кипения измерено давление насыщенного пара при разных температурах для 12 бинарных хлоридных расплавов $MeCl_2$–MCl_3(Me = Co, Fe, Mn; M = La, Ce, Pr, Nd). Результаты аппроксимированы двухчленными уравнениями, константы которых определены методом наименьших квадратов. На основании установленной идеальности изученных систем выполнены расчеты диаграмм плавкости систем $MeCl_2$–MCl_3(Me = Co, Fe; M = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Dy), которые являются диаграммами эвтектического типа.

Известны измерения давления насыщенного пара индивидуальных хлоридов редкоземельных металлов (РЗМ) [1, 2], а также бинарных хлоридных систем РЗМ со щелочными металлами [3, 4]. Измерения давления пара смесей хлоридов РЗМ с хлоридами металлов группы железа ограничены [5, 6]. В большинстве случаев неизвестны и диаграммы плавкости. Нет результатов исследования термодинамики систем трех-двухвалентных систем типа хлориды РЗМ – дихлориды металлов, мало данных для двух-двухвалентных систем. В связи с этим нами методом точек кипения в изобарическом варианте исследовано давление насыщенного пара в системах MCl_3–$MeCl_2$(M = = La, Ce, Pr, Nd; Me = Fe, Mn, Co). Подробно экспериментальная установка и методика описаны в работе [7]. Точность измерения давления насыщенного пара составила ±100 Па, температуры – ±3 K.

В качестве исходных материалов использовали безводный $LaCl_3$ квалификации "ч", кристаллогидраты $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ квалификации "ч. д. а" и $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации "х. ч.". Дихлориды обезвоживали при 900 K в токе сухого хлористого водорода в течение 2 ч с последующей переплавкой в этой атмосфере. Обезвоживание хлоридов РЗМ во избежание получения оксихлоридов проводили при постепенном нагревании до температуры на 50 K ниже температуры плавления соответствующего хлорида в токе четыреххлористого углерода с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Затем полученный препарат охлаждали вместе с печью при непрекращающемся токе паров четыреххлористого углерода.

Результаты измерений представлены в виде зависимостей

$$\lg p\ [\text{Па}] = -A/T + B$$

для индивидуальных веществ и бинарных систем заданного состава. Значения констант A и B, определенных методом наименьших квадратов,

Константы A и B для систем $MeCl_2$–MCl_3 (x_2 – мол. доли MCl_3)

x_2	A	B	T, K	x_2	A	B	T, K
$FeCl_2$–$LaCl_3$				$FeCl_2$–$CeCl_3$			
0.80	3739	7.049	1259–1450	0.80	2965	6.475	1228–1528
0.60	3763	7.504	1177–1413	0.60	5095	8.515	1203–1378
0.50	3742	7.539	1157–1271	0.50	5934	9.277	1193–1378
0.40	4869	8.552	1181–1369	0.40	5738	9.263	1193–1336
0.20	5426	9.180	1179–1289	0.20	6288	9.857	1175–1293
0	6362	9.975	1057–1261				

Таблица. Окончание

x_2	A	B	T, K	x_2	A	B	T, K
$FeCl_2$–$PrCl_3$				$CoCl_2$–$NdCl_3$			
0.80	4173	7.429	1265–1539	0.80	7110	9.705	1223–1361
0.60	4435	7.971	1206–1389	0.60	6689	9.620	1246–1369
0.40	4983	8.633	1199–1299	0.40	7013	10.055	1229–1327
0.20	2693	6.952	1203–1268	0.20	7939	10.926	1227–1344
$FeCl_2$–$NdCl_3$				$MnCl_2$–$LaCl_3$			
0.80	3893	7.177	1263–1400	0.80	7469	9.113	1297–1438
0.60	3854	7.560	1245–1393	0.60	7798	9.563	1243–1415
0.50	5575	9.055	1192–1309	0.50	8033	10.070	1244–1411
0.40	5469	9.001	1208–1363	0.40	7576	9.755	1250–1392
0.20	6490	9.949	1219–1310	0.20	7169	9.552	1273–1407
$CoCl_2$–$LaCl_3$				$MnCl_2$–$CeCl_3$			
0.80	6127	8.787	1170–1416	0.80	7890	9.585	1254–1449
0.60	7254	10.057	1173–1357	0.60	7297	9.407	1288–1457
0.50	7329	10.215	1194–1361	0.50	8574	10.497	1226–1369
0.40	7245	10.268	1209–1327	0.40	9277	11.166	1237–1349
0.20	7610	10.636	1233–1344	0.20	6826	9.341	1219–1386
0	7811	10.907	1107–1323	$MnCl_2$–$PrCl_3$			
$CoCl_2$–$CeCl_3$				0.80	8323	9.827	1378–1481
0.80	6626	9.219	1197–1327	0.60	7863	9.897	1303–1442
0.60	6615	9.578	1179–1329	0.50	8181	10.281	1279–1438
0.50	6561	9.654	1210–1331	0.40	8030	10.249	1259–1374
0.40	7316	10.324	1219–1331	0.20	8039	10.295	1254–1429
0.20	6709	9.924	1206–1352	0	8343	10.572	1250–1444
$CoCl_2$–$PrCl_3$				$MnCl_2$–$NdCl_3$			
0.80	4674	7.817	1191–1481	0.80	7169	9.552	1238–1358
0.60	6508	9.535	1157–1280	0.60	7581	9.576	1256–1319
0.50	6200	9.296	1206–1305	0.50	8145	10.143	1259–1395
0.40	6231	9.509	1234–1329	0.40	8272	10.318	1263–1420
0.20	7276	10.349	1244–1315	0.20	7998	10.249	1254–1410

приведены в таблице. С помощью этих данных можно рассчитать изотермы давления насыщенного пара для бинарных смесей. В качестве примера на рис. 1 показаны рассчитанные концентрационные зависимости давления насыщенного пара в системах MCl_3–$MeCl_2$. Отклонения от аддитивной прямой незначительны, что указывает на близость изученных систем к идеальным. Очевидно, это обстоятельство позволит прогнозировать с известной точностью свойства дихлоридов металлов группы железа с другими хлоридами РЗМ, пока еще не изученными.

Некоторые выводы можно распространить на системы хлоридов РЗМ с другими дихлоридами периодической системы. По крайней мере, для систем MCl_3–$MeCl_2$ можно прогнозировать диаграммы плавкости. Данные для расчетов взяты из

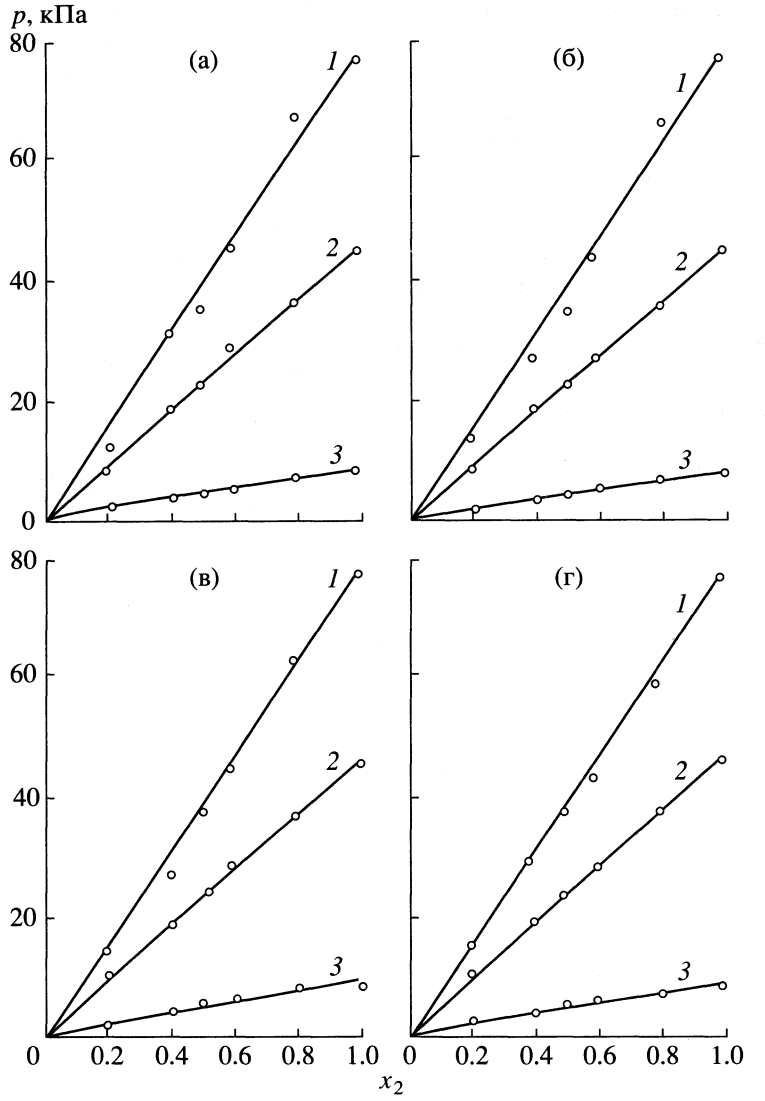


Рис. 1. Изотермы давления насыщенного пара в системах MCl_3–$MeCl_2$ при 1250 K; M = La (а), Ce (б), Pr (в), Nd (г); Me = = Fe (*1*), Co (*2*), Mn (*3*).

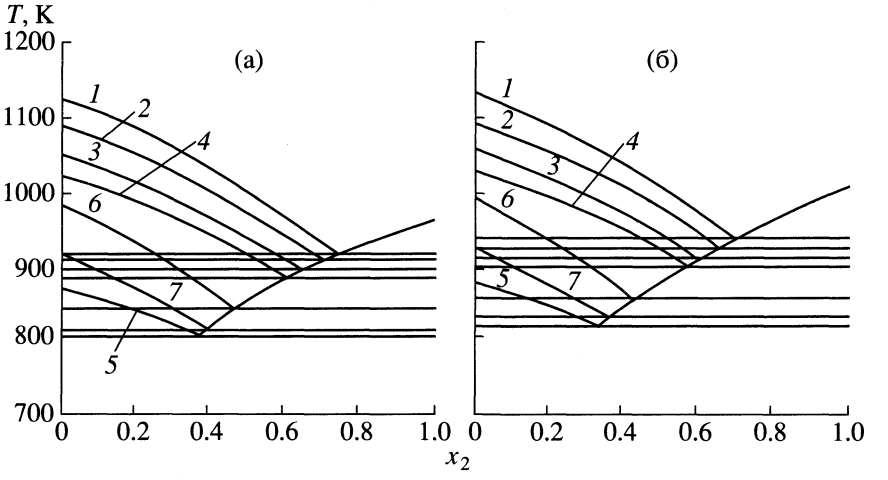


Рис. 2. Диаграммы плавкости систем $MeCl_2$–MCl_3; M = La (*1*), Ce (*2*), Pr (*3*), Nd (*4*), Gd (*5*), Ho (*6*), Er (*7*); Me = Fe (а), Co (б).

работ [8, 9]. Расчетное уравнение имеет вид

$$\ln x_1 = -(\Delta H_1^{пл}/R)(1/T - 1/T^{пл}).$$

Результаты расчетов (рис. 2) свидетельствуют о том, что в данных системах наблюдается хорошее согласие опытных [10–12] и расчетных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shimazaki V.E., Niwa K.* // Z. anorg. Chem. 1962. B. 314. № 1–2. S. 21.
2. *Block F.E., Kampbell T.T.* // The Rare Earth / Ed. by F.H. Spedding, A.H. Daane. N.Y.: Willey, 1961. P. 90.
3. *Новиков Г.И., Гаврюченко Ф.Г.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. С. 2712.
4. *Новиков Г.И., Толмачева В.Д.* // Там же. 1965. Т. 10. С. 2715.
5. *Бурылев Б.П.* // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 1. С. 115.
6. *Бурылев Б.П., Миронов В.Л., Починок Т.Б.* // Там же. 1985. Т. 27. № 2. С. 205.
7. *Бурылев Б.П., Миронов В.Л., Цемехман Л.Ш.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1974. № 1. С. 83.
8. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. VI. Ч. 1; 1978. Вып. VIII. Ч. 1.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
10. *Чи-Фа Ли, Морозов И.С.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. С. 2765.
11. *Новиков Г.И.* // Химия редких элементов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. С. 63.
12. *Ионов В.И., Морозов И.С., Коршунов Б.Г.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 67. С. 697.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1129–1131

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМОГО СТРУКТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ Li-ФАЗАХ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА

© 2001 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.

Вычислены энтальпии и энергии Гиббса структурного превращения литийсодержащих фаз Раддлесдена–Поппера, индуцированного электронным облучением в электронной микроскопии высокого разрешения.

Структура перовскитоподобных слоистых соединений $Li_2La_{0.833}Nb_{1.5}Ti_{0.5}O_7$ (1), $Li_2La_{1.78}Nb_{0.66}Ti_{2.34}O_{10}$ (2), $Li_2Sr_{1.5}Nb_3O_{10}$ (3) и $Li_2La_{2.25}Nb_{1.25}Ti_{2.75}O_{13}$ (4), принадлежащих к фазам Раддлесдена–Поппера общей формулы $Li_2La_xNb_{2n-3x}Ti_{3x-n}O_{3n+1}$ ($n = 2$, 3 и 4; $x = 0.833$, 1.78 и 2.25 соответственно) и $Li_2Sr_{1.5}Nb_{3-x}Fe_xO_{10-x}$ (3) ($n = 3$, $x = 0$) была исследована методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) в работе [1].

Характерной особенностью слоистых перовскитоподобных оксидов с общей формулой $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ является наличие n-перовскитных блоков $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, разделенных A'-атомами по c-направлению. Крупные ионы La и Sr занимают в основном кубоктаэдрические A-места с координационным числом (КЧ), равным 12, ионы Nb, Ti, Fe находятся в октаэдрах BO_6, атомы A' = Li находятся в тетраэдрическом окружении концевых атомов кислорода в перовскитовых блоках. Небольшие смещения анионов приводят к повороту октаэдров и образованию складчатых перовскитных слоев в соединениях 1, 2 и 4 с тетрагональной ячейкой с параметром $a = \sqrt{2}\,a_p$, a_p – параметр кубической перовскитоподобной структуры: структура соединения 3 может быть описана в другой пространственной группе (пр. гр.) с $a = a_p$. Расстояние между соседними перовскитными блоками определены по разности z-координаты концевых O-атомов в соседних блоках, которые разделены атомами лития.

Необратимое структурное превращение всех четырех соединений при исследовании их методом ЭМВР было обнаружено в [1]. Пр. гр. всех соединений после облучения электронами $I4/mmm$, межслоевые расстояния уменьшаются на ~0.8 Å, атомы лития приобретают почти правильную октаэдрическую координацию, межатомные расстояния в октаэдрах BO_6 не изменяются, но происходит выпрямление складчатой структуры перовскитных блоков, содержащих октаэдры, и элементарная ячейка упрощается, $a = a_p$. Параметр $c = 3.9$ Å для всех соединений, он уменьшается на ~1.4% вследствие уменьшения межслоевых расстояний, среднее уменьшение объема –6.7%, химический состав не изменяется.

В таблице приведены параметры элементарных ячеек соединений до и после исследования ЭМВР, вычисленные объемы формульных единиц, изменения объемов после превращения, оценки теплоемкости C_p соединений, необходимые для вычисления изменений энтропий превращения, энтальпии и энергии Гиббса монотропного структурного превращения.

Необратимые структурные превращения синтезированных материнских фаз в основном сводятся к изменению координации двух ионов лития $2LiO_4 \longrightarrow 2LiO_6$ и приблизительно одинаковому уменьшению параметра c элементарной ячейки. Необратимость превращения означает, что полиморфные формы соединений с пр. гр. $I4/mmm$ термодинамически более устойчивы, чем исходные материнские фазы, т.е. $\Delta_{tr}H$ и $\Delta_{tr}G < 0$. Изменение энтальпии и энергии Гиббса превращения можно вычислить, используя известное значение энтальпии изменения КЧ $LiO_4 \longrightarrow LiO_6 = -41.8$ кДж/моль и изменение энтропии в переходе тетраэдр $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ октаэдр ($\Delta_{tr}S = -14.9 \pm 2$ Дж/(К моль) [2], эта величина является инвариантом и не зависит от природы катиона). Кроме того, изменение энтропии при изменении КЧ может быть вычислено по методу В.С. Урусова [3] с использованием уравнения

$$\Delta_{tr}S = \Delta S_V + \Delta S_p,$$

где ΔS_V – изменение колебательной энтропии при изменении координации, ΔS_p – изменение энтропии при изменении объема. Связь "объем–структура–энтропия" при полиморфном превращении была рассмотрена в [3].

Параметры элементарной ячейки, мольные объемы, теплоемкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса необратимого превращения слоистых перовскитоподобных соединений 1–4 (см. текст)

Параметр	1	2	3	4
	до превращения			
Пр.гр.	$P4_2/mnm$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$P4_2/mnm$
a, Å	5.5334	5.47	3.953	5.4915
	$(\sqrt{2}a_p)$	$(\sqrt{2}a_p)$		$(\sqrt{2}a_p)$
a_p, Å	3.91	3.87	3.953	3.88
c, Å	18.39	26.33	26.04	33.81
$V_0 = a_p^2 c$(Å^3)	288.9	394.3	406.9	509.8
	после превращения			
Пр.гр.	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a, Å	3.9	3.9	3.9	3.9
c, Å	17.2	24.35	24.85	32.4
$V = a^2c$(Å^3)	261.6	370.4	377.9	487.8
$-\Delta V$, Å^3	27.3	23.9	29.0	22.0
$-\Delta V/V_0$	0.094	0.061	0.071	0.043
C_p, Дж/(К моль)	226	323	320	410
$-\Delta S_p$, Дж/(К моль)	31.9 ± 4.2	29.6 ± 3.9	34.1 ± 4.5	26.4 ± 3.5
$-\Delta_{tr}S = \Delta S_V + \Delta S_p$	21.8 ± 4.2	19.5 ± 3.9	24.0 ± 4.5	16.3 ± 3.5
$-\Delta_{tr}G_{298}$, кДж/моль	77 ± 1	78 ± 1	76 ± 1	79 ± 1
$-\Delta_{tr}G_{1500}$, кДж/моль	51 ± 6	54 ± 6	48 ± 7	59 ± 5

Изменение энтропии при изменении объема

$$\Delta S_p \approx \gamma_1 C_{V_1}(\Delta V/V_1),$$

здесь γ_1 – параметр Грюнайзена начальной фазы, V_1 – объем в начальном состоянии, ΔV – изменение объема при превращении, C_V – теплоемкость. Изменение колебательной энтропии равно $\Delta S_V = 3Rm\ln(n_2/n_1)^{1/2}$, где R – газовая постоянная, m – число атомов, изменяющих КЧ в формульной единице, n_1 и n_2 – начальное и конечное значения КЧ. Параметр Грюнайзена мало зависит от состава и кристаллической структуры веществ, его среднее значение равно 1.5 ± 0.2. Расчеты $\Delta_{tr}S$ для превращений SiO_2, GeO_2 из структур типа α-кварца в структуры стишовита и рутила, а также превращения γ ⟶ α-Fe_2O_3 и Al_2O_3 с изменением КЧ ионов находятся в хорошем согласии с калориметрическими значениями [2, 3]. Теплоемкость соединений C_p (298 K) вычислена по сумме теплоемкостей оксидов в предположении $C_p \approx C_V$, достаточном для приближенного расчета, величина C_p оксидов заимствована из [4]. Парциальный вклад ΔS_V для всех четырех соединений одинаков и равен 10.1 Дж/(К моль).

В таблице приведены структурные данные [1], вычисленные значения V_0, V и ΔV до и после превращения, C_p соединений и величины $\Delta_{tr}G$ (298, 1500 K), вычисленные по двум вариантам расчета. В первом варианте

$$\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T\Delta_{tr}S,$$

термодинамические величины относятся к двум атомам лития, изменяющим КЧ в процессе

$$2LiO_4 \longrightarrow 2LiO_6,$$

т.е. $\Delta_{tr}G$, Дж/моль = –83600 + 29.8 T. В этом расчете изменения энергии Гиббса одинаковы для всех соединений; $\Delta_{tr}G_{298}$ = –75 ± 1 кДж/моль, $\Delta_{tr}G_{1500}$ = –39 ± 6 кДж/моль. Во втором варианте расчета используются вычисленные значения парциальных вкладов ΔS_V и ΔS_p, сумма которых находится в удовлетворительном согласии со значением –29.8 ± 4 Дж/(К моль) для перехода тетраэдр ⟶ октаэдр на 2 моля атомов лития, изменяющих координацию.

Расчеты изменения энергии Гиббса по обоим вариантам приводят к отрицательным значениям в интервале 298–1500 K, что указывает на существенную стабилизацию соединений после исследования методом ЭМВР при увеличении 5×10^5 с

облучением образца 5А/см^2. Материнские фазы, синтезированные керамическим методом, термодинамически метастабильны. Авторы [1] отмечают, что описанный структурный переход не был обнаружен при изучении других фаз Раддлесдена–Поппера, содержащих крупные одновалентные ионы K, Rb, Cs в A'-положениях. Этот факт указывает на роль ионов Li, которые легко приспосабливаются к тетраэдрической или октаэдрической координации в кислородном окружении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crosnier-Lopez M.P., Bhuvanesh N.S.P., Duroy H. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. № 1. P. 136.
2. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. Изд. 2-е. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
3. *Урусов В.С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 354.
4. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1132–1134

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.458.82:543.544

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ–ТРИФТОРАЦЕТАТЫ СЕРЕБРА, МЕДИ И НЕОДИМА

© 2001 г. Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. Г. Гарбер, М. А. Гавриленко

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

Методом газожидкостной хроматографии исследованы межмолекулярные взаимодействия полиметилметакрилата с трифторацетатами серебра, меди и неодима. Установлено, что в модифицированном солями металлов полимере сохраняется возможность донорно-акцепторного комплексообразования по отношению к нуклеофильным соединениям, связанная с делокализацией вакантных орбиталей иона металла при конкурентном взаимодействии трифторацет-аниона и полимерной матрицы.

Газожидкостную хроматографию широко применяют для физико-химических исследований, включая изучение характера межмолекулярного взаимодействия компонентов неподвижной жидкой фазы [1–4]. Этому способствует склонность ряда сорбатов к строго определенным типам межмолекулярных взаимодействий [5, 6]. Сорбция таких веществ на большинстве полимеров в настоящее время хорошо исследована [7, 8]. Относительно новой областью исследования стало изучение сорбции на стационарных фазах, включающих соединения металлов. Полярность таких комбинированных фаз по отношению к тестовым соединениям зависит от их строения и степени связывания компонентов, что проявляется в различной склонности к специфическим взаимодействиям. В данной работе представлены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий в гомогенной системе на основе полиметилметакрилата (ПММА), высоконаполненного модифицирующими добавками трифторацетата серебра (AgТФА), меди ($Cu(ТФА)_2$) и неодима ($Nd(ТФА)_3$). Возможность получения полимеров с высокой концентрацией ионов металлов на основе ПММА-матрицы показана только недавно [9] и работ в области применения подобных материалов пока мало [10, 11]. В связи с этим исследование межмолекулярных взаимодействий в модифицированном ПММА методом газовой хроматографии и перспектив его применения как селективной комбинированной фазы является, на наш взгляд, достаточно актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью пропускания 30 $см^3$/мин. Для приготовления насадок использовали силипор 075 с площадью удельной поверхности 60–115 $м^2$/г, зернением 0.20–0.25 мм. Полиметилметакрилат, модифицированный трифторацетатами металлов, получали гомогенным введением соли в раствор мономера с последующей полимеризацией в присутствии пероксида бензоила. Таким образом, удалось получить комбинированные фазы, содержащие 3 моль/кг трифторацетата металла в ПММА. Нанесение неподвижной жидкой фазы на носитель осуществляли из раствора в хлороформе. Кондиционирование колонок проводили при 170°С в течение 4 ч. Температуру термостата колонок варьировали от 60 до 170°С, испарителя 80–190°С, детектора 80–180°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение трифторацетатов металлов увеличивает полярность модифицированного ПММА за счет возникновения дополнительных межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий с тестовыми соединениями. Это явление было изучено ранее для неподвижных фаз для газовой хроматографии, состоящих из солей металлов [12–14], комплексов [15–18], а также для комбинированных фаз соединений металлов с полимерами [19–23]. Образование внешнесферных комплексов, несмотря на нестойкость связей, приводит к наибольшему повышению полярности по отношению к этанолу и пиридину.

В табл. 1 приведены значения индексов удерживания Ковача для некоторых тестовых соединений при использовании в качестве подвижной фазы паров воды и гелия. Изменение линейных индексов удерживания можно объяснить в предположении, что модифицирование водяным па-

Таблица 1. Индексы удерживания Ковача (I_x) для тестовых соединений при 150°C и их изменение (ΔI_x) при использовании паров воды в качестве элюента ($\Delta I_x = I_x^{H_2O} - I_x^{He}$)

Сорбент	Бензол		Пиридин		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан	
	I_x	ΔI_x	I_x	ΔI_x	I_x	ΔI_x	I_x	ΔI_x	I_x	ΔI_x
5% ПММА	641	7	1087	17	851	22	934	10	833	7
5% ПММА + $Cu(ТФА)_2$	682	25	1133	44	873	43	953	28	885	36
5% ПММА + AgТФА	680	16	1119	35	902	38	981	25	882	37
5% ПММА + $Nd(ТФА)_3$	650	7	1099	19	885	18	947	12	851	11

Таблица 2. Мольная энергия растворения тестовых соединений (кДж/моль) в неподвижных фазах при использовании гелия (ΔG^{He}) и паров воды (ΔG^{H_2O}) в качестве элюента (t = 110°C)

Сорбент	Бензол		Пиридин		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан	
	ΔG^{He}	ΔG^{H_2O}	ΔG^{He}	ΔG^{H_2O}	ΔG^{He}	ΔG^{H_2O}	ΔG^{He}	ΔG^{H_2O}	ΔG^{He}	ΔG^{H_2O}
5% ПММА	12.1	10.2	10.6	9.0	12.5	10.3	12.6	10.2	12.3	7.4
5% ПММА + $Cu(ТФА)_2$	14.2	8.3	15.2	9.1	15.7	14.8	13.6	8.3	11.7	10.1
5% ПММА + AgТФА	14.1	7.1	14.4	9.3	15.3	15.5	14.2	8.2	12.9	10.6
5% ПММА + $Nd(ТФА)_3$	13.5	4.0	12.2	7.2	11.4	9.4	13.9	7.5	10.7	6.6

ром частично блокирует активные центры, связанные с ионами металлов, причем блокировка тем сильнее, чем бóльшую склонность к комплексообразованию по ион-дипольному механизму проявляет ион металла в трифторацетате. Здесь можно выделить две составляющие. Во-первых, склонность к образованию нестойких внешнесферных комплексов после включения в координационную сферу молекул воды. Во-вторых, изменение способности сорбата растворяться в модифицированной молекулами воды стационарной фазе. В пользу подобного предположения свидетельствует небольшое увеличение индексов удерживания по отношению к соединениям, слаборастворяющимся в водной пленке на поверхности сорбента. Для этанола в этих условиях существенно возрастает роль абсорбции в стационарной фазе, что проявляется в значительном возрастании индексов удерживания. Интересно поведение системы ПММА–$Nd(ТФА)_3$, для которой, по-видимому, молекулы воды наиболее полно блокируют вакантные орбитали, что приводит к снижению полярности фазы к тестовым соединениям.

Отличия в склонности к различным типам взаимодействий, характерным для каждого тестового соединения, обусловлены доступностью и природой иона металла [13, 14]. Для оценки степени комплексообразования между ионами металлов и сорбатами рассчитана мольная энергия растворения сорбатов в условиях традиционной и парофазной хроматографии (табл. 2).

Для изученных колонок наблюдаются общие закономерности изменения хроматографических параметров при переходе на водяной пар в качестве газа-носителя. Хелаты образуют внешнесферный комплекс с полярными молекулами воды, что частично экранирует электростатическое поле иона. Это приводит к уменьшению удерживания сорбатов за счет донорно-акцепторных взаимодействий с ионом металла. Разность величин мольной энергии растворения для гелия и водяного пара позволяет оценить долю хемосорбции в общем удерживании. Из данных табл. 2 видно, что для соединений со склонностью к π-комплексообразованию и электронодонорным взаимодействиям величина ΔG уменьшилась наиболее значимо. В то же время мольная энергия растворения для этанола компенсируется за счет образования водородных связей с водной пленкой на поверхности сорбента. Вклад хемосорбции в основном зависит от способности иона металла в трифторацетате к образованию металлхелатной структуры [24] с сохранением дефицита электронной плотности.

Таким образом, установлено, что при модифицировании ПММА трифторацетатами меди, серебра и неодима возрастает доля донорно-акцепторного комплексообразования по отношению к нуклеофильным соединениям. Это связано с делокализацией вакантных орбиталей иона металла при конкурентном взаимодействии трифторацетат-аниона и полимерной матрицы, что доказывается незначительным изменением индексов

удерживания при блокировании активных центров поверхности молекулами воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в сорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
2. *Калиничев А.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 103.
3. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высш. школа, 1973. 208 с.
5. *Гуха О., Янак Я.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 9. С. 1708.
6. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 336 с.
7. *Березкин В.Г., Фатеева В.М., Чикалова И.В.* // Теория и применение неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии. Киев: Знание, 1971. С. 59.
8. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.* Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 168 с.
9. *Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М. и др.* Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов: Патент SU 1806152. Опубл. 30.03.93. Бюл. № 12.
10. *Вайтулевич Е.А., Еремина Н.С., Гавриленко Н.А. и др.* // Электронная пром-сть. 1998. № 6. С. 74.
11. *Мокроусов Г.М., Гавриленко Н.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 10. № 1. С. 159.
12. *Berezkina L.G., Berezkin V.G., Viktorova E.N. et al.* // Anal. Sci. 1995. V. 11. P. 771.
13. *Wasiak W.* // J. Chromatogr. 1993. V. 653. P. 63.
14. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Борболин А.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2032.
15. *Szczpaniak W., Nawrocki J.* // J. Chromatogr. 1981. V. 212. P. 29.
16. *Wasiak W., Urbaniak W.* // Ibid. 1997. V. 757. P. 137.
17. *Wasiak W., Rykowska I.* // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 378. P. 101.
18. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 630.
19. *Харитонов Ю.Я., Грибанова С.В., Джабаров Д.Н. и др.* // Там же. 1997. Т. 52. № 7. С. 713.
20. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Гавриленко Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 958.
21. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. 582 с.
22. *Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Смольянинов Г.А.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 8. С. 2103.
23. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 297.
24. *Рубан Л.В., Заиков Г.Е.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 373.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1135–1137

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2001 г. Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. С. Еремина, Н. Г. Гарбер

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 15.08.00 г.

Исследовано влияние добавок трифторацетатов щелочных металлов на термоокислительную деструкцию полиметилметакрилата. Проведен расчет энергии активации для различных стадий процесса.

Развитие многих быстро развивающихся областей науки, в частности, микроэлектроники и оптики зависит от успехов в области создания новых и совершенствования известных материалов. Широкие возможности для получения таких материалов дает введение в полимерную матрицу низкомолекулярных соединений металлов. Изменяя природу вводимых модификаторов, можно управлять свойствами получаемых макромолекулярных комплексов [1, 2]. Актуальность исследования физических и физико-химических свойств полимерных композиций, включающих соединения металлов, обусловлена возможностью осуществлять конструирование полимерных материалов с заданными свойствами с помощью передачи различных свойств полимерной матрице от вводимых модифицирующих добавок [3]. Цель данной работы – изучение термической стабильности полиметилметакрилатной композиции в зависимости от вводимых добавок трифторацетатов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА), модифицированного трифторацетатами (ТФА) щелочных металлов, синтезировали термической радикальной полимеризацией растворов трифторацетатов лития, натрия и калия в мономере в присутствии пероксида бензоила [4]. Трифторацетаты щелочных металлов синтезировали по методике, аналогичной используемой при получении ацетатов металлов реакцией нейтрализации между гидроксидами металлов и трифторуксусной кислотой [5].

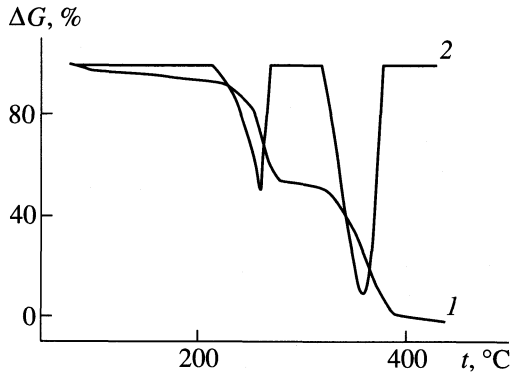
Для исследования термоокислительной деструкции полимерных композиций использовали дериватограф "Паулик, Паулик, Эрдей" Q-1500 в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин в платиновых тиглях. Масса навески в виде порошка составляла 100 мг. В качестве эталона использовали оксид алюминия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое разложение ПММА в чистом виде изучено достаточно подробно [6, 7]. Известно, что единственным продуктом, образующимся при термодеструкции, является мономер, который образуется в результате деполимеризации, протекающей по цепному механизму [8]. Отмечено, что основная потеря массы при этом приходится на область 200–350°С. Экстремум на дериватограммах наблюдается при 58% потери массы и температуре максимума разложения 300°С.

Разложение трифторацетатов металлов протекает в две стадии, первая относится к процессу дегидратации соли, вторая – к разложению безводной соли и окислению продуктов их разложения [9]. Процесс деструкции солей завершается образованием фторидов металлов и начинается соответственно при 220, 200 и 180°С для солей лития, натрия и калия, максимум экзоэффектов приходится на 302, 250 и 235°С. Термическая стабильность в указанном ряду солей возрастает с уменьшением радиуса катиона металла, что, вероятно, связано с усилением прочности связи трифторацетат-аниона с катионом металла.

На дериватограммах (ТГ, ДТГ) ПММА, модифицированного трифторацетатами лития, натрия, калия наблюдается три стадии потери массы (рисунок). Первая стадия потери массы относится к удалению воды, что, как правило, не связано с какими-либо изменениями структуры полимерной матрицы. Вторая стадия, сопровождаемая экзоэффектом, наблюдается в интервале 200–280, 190–260 и 140–215°С для ПММА, содержащего соответственно соли лития, натрия и калия. Как показали дериватографические измерения, разложение трифторацетатов щелочных металлов при нагревании композиции в присутствии полимеров происходит при значительно более низких температурах, что обусловлено эффектом комплексообразования, способству-



Дериватограмма ТГ (*1*) и ДТГ (*2*) образца ПММА, модифицированного Li(ТФА) с концентрацией 1.5 моль/кг.

ющего ослаблению взаимодействия катиона металла с анионом.

Третья стадия потери массы исследуемых материалов связана с термическим окислительным разложением полимерной цепи и сопровождается экзотермическим эффектом. Температурный интервал данной стадии определяется природой вводимого катиона металла и составляет, как видно из таблицы, для полимерных систем ПММА : Li(ТФА), ПММА : Na(ТФА) и ПММА : K(ТФА) соответственно 280–405, 260–400 и 250–400°C. Чем больше поляризующая способность катиона металла, тем выше начальная температура и температура максимума разложения основной цепи полимерной композиции. Из сравнения температурных интервалов разложения полимерной цепи для ПММА и его композиций с щелочными металлами следует, что основной процесс термоокислительного распада модифицированного полимера начинается при более высоких температурах. Вероятно, повышенную устойчивость к окислению модифицированного ПММА можно объяснить взаимодействием продуктов разложения вводимой соли с полимерной матрицей [10].

Энергия активации (E_a) деструкции материала рассчитана по кривым термогравиметрии (ТГ) и деривативной термогравиметрии (ДТГ) методом Фримена и Кэрола [11, 12] и представлена в таблице.

Энергия активации (E_a, кДж/моль) термоокислительной деструкции ПММА (n = 3–4, p = 0.95), модифицированного Me(ТФА)

[Me^+], моль/кг	I	II	ΔE_a
Li(ТФА)			
Соль	115.7 ± 3.2	–	–
1.50	115.6 ± 1.8	120.1 ± 2.6	75.8
3.64	111.7 ± 2.3	113.5 ± 2.3	65.3
5.84	109.4 ± 2.1	118.0 ± 2.4	67.5
K(ТФА)			
Соль	116.3 ± 2.9	–	–
4.17	95.8 ± 1.3	119.3 ± 1.9	54.4
5.31	96.9 ± 1.5	112.5 ± 2.1	48.9
Na(ТФА)			
Соль	118.9 ± 3.0	–	–
3.12	109.8 ± 2.5	116.5 ± 2.3	63.2
5.31	104.6 ± 1.9	117.9 ± 2.7	59.4
5.84	101.7 ± 1.6	140.4 ± 3.6	79.0

Примечание. Для деструкции ПММА (n = 6) значение E_a = = 44.2 ± 0.8 кДж/моль; I – деструкция модификатора, II – деструкция полимерной цепи.

Приведенные в таблице значения согласуются с данными дериватограмм. С ростом радиуса катиона металла снижается энергия активации деструкции соли. В присутствии полимера осуществляется процесс конкурентного взаимодействия между кислородом карбоксильных групп полимера и трифторацетат-анионом. Для лития электронодонорные фрагменты конкурирующих молекул входят, по-видимому, в координационную сферу иона. Это возможно вследствие его сравнительно небольшой поляризующей способности и не приводит к существенному изменению энергии активации. С увеличением радиуса ионов их поляризующий эффект становится более заметным и приводит к комплексообразованию с ПММА через кислородсодержащие группы, что проявляется как снижение энергии активации вследствие увеличения длины связи катионов щелочных металлов с трифторацетатанионом.

Следует отметить, что после разложения трифторацетата с выделением газообразных продуктов [9] ионы металлов стабилизируют ПММА. Это видно из возросшей энергии активации для полимерных цепей по сравнению с чистым ПММА, что связано с образованием металлохелатных комплексов, вероятно, аналогичных установленным в [10]. Доказательством образования новой структуры служит величина ΔE_a, рассчитанная как разность между энергиями активации модифицированного полимера и суммы исходных компонентов. В отсутствие химического взаимодействия $\Delta E_a \approx 0$. Из приведенных данных видно, что разность энергий активации существенна. Близость этой величины для ПММА, модифицированного трифторацетатами различных щелочных металлов, свидетельствует о сходстве полученных структур.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проект р-98 Сибирь № 98-03-03052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бектуров Е.А., Хамзамулина Г.Э., Бакаурова З.Я.* Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата: Наука, 1988. 176 с.
2. *Остроушко А.А.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 1–2. С. 123.
3. *Вайтулевич Е.А., Еремина Н.С., Гавриленко Н.А. и др.* // Электронная пром-сть. 1998. № 6. С. 74.
4. *Мокроусов Г.М., Гавриленко Н.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 159.
5. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
6. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
7. *Брык М.Т.* Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
8. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
9. *Матвеева Б.С., Дунаева К.М.* // Коорд. химия. 1985. Т. 11. № 2. С. 618.
10. *Рубан Л.В., Заиков Г.Е.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 373.
11. *Райх Л., Леви Д.* // Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968. С. 148–199.
12. *Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И.* Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1138–1139

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2001 г. Г. Р. Аллахвердов, Ю. Ю. Столяров, Г. А. Григорьев, Т. А. Матковская

Институт фармацевтических реактивов РЕФАРМ, Москва

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.

Предложено реологическое уравнение состояния дисперсных систем в форме трехпараметрического уравнения, связывающего вязкость системы со скоростью относительной деформации под действием внешних сил.

Физико-химическое описание дисперсных систем в общем случае представляет собой весьма сложную задачу [1], поэтому мы рассмотрим некоторую упрощенную модель, имеющую вместе с тем достаточно широкое приложение для описания реальных систем.

Рассмотрим дисперсную систему (эмульсию, суспензию), диспергируемые элементы которой под действием межмолекулярных сил способны к образованию некоторой структуры, при некоторых упрощающих предположениях: объем (V) и температура (T) системы остаются постоянными, диспергируемые элементы в структурированном и неструктурированном состоянии находятся в равновесии, т.е. их химический потенциал (μ) также остается постоянным. Тогда в условиях постоянства статического давления работа внешних сил над системой (A) будет затрачена на разрушение структуры (A_s) и преодоление внутреннего трения (A_f),

$$A = A_s + A_f. \quad (1)$$

При выполнении перечисленных выше условий μ, T, V = const работа внешних сил будет соответствовать изменению большого термодинамического потенциала (Ω) [2], т.е.

$$A = -\Omega = PV, \quad (2)$$

где P – термодинамическая сила (напряжение). Тогда, поделив обе части равенства (1) на величину V, получим реологическое уравнение состояния:

$$P = P_s + P_f, \quad (3)$$

где P_s и P_f – структурное и вязкое напряжение соответственно.

Рассмотрим далее вероятностную модель разрушения дисперсной системы под действием постоянной внешней силы P. Вероятность (w_n) того, что малый объем системы ΔV_n останется неразрушенным можно выразить как

$$w_n = 1 - A_n/A_0, \quad (4)$$

где A_n – работа внешних сил над элементом объема ΔV_n:

$$A_n = P\Delta V_n, \quad (5)$$

A_0 – полная работа разрушения системы:

$$A_0 = P_0 V. \quad (6)$$

Здесь P_0 – предельное значение внешней силы, при котором наступает разрушение структуры. Тогда полную вероятность сохранения структуры (W) при разбиении объема системы V на n элементов:

$$V = n\Delta V_n \quad (7)$$

можно определить как

$$W = \prod w_n = [1 - (1/n)(P/P_0)]^n = \exp(-P/P_0). \quad (8)$$

Равенство (8) имеет место при неограниченном росте величины n, что соответствует согласно (7) бесконечно малому объему ΔV_n. Величину P_s можно представить в виде произведения предельного значения P_0 на вероятность разрушения структуры ($1 - W$) или с учетом уравнения (8) в виде

$$P_s = P_0(1 - W) = P_0[1 - \exp(-P/P_0)]. \quad (9)$$

Для определения величины P, входящей в уравнение (9), воспользуемся гипотезой Максвелла [3], согласно которой, скорость изменения этой величины можно определить как

$$dP/dt = E\xi - P/\tau, \quad (10)$$

где E – модуль упругости, ξ – скорость относительной деформации, τ – время релаксации упругих сил. В принятом выше условии величина P остается постоянной, так что $dP/dt = 0$ и непосредственно из уравнения (10) имеем

$$P = E\xi\tau, \quad (11)$$

Объединяя уравнения (9) и (11) и полагая $E = P_0$, получим

$$P_s = P_0[1 - \exp(-\xi\tau)]. \quad (12)$$

Далее, переходя к определению вязкости путем деления обеих частей равенства (3) на величину ξ, имеем окончательно

$$\eta = P_0[1 - \exp(-\xi\tau)]/\xi + \eta_f, \quad (13)$$

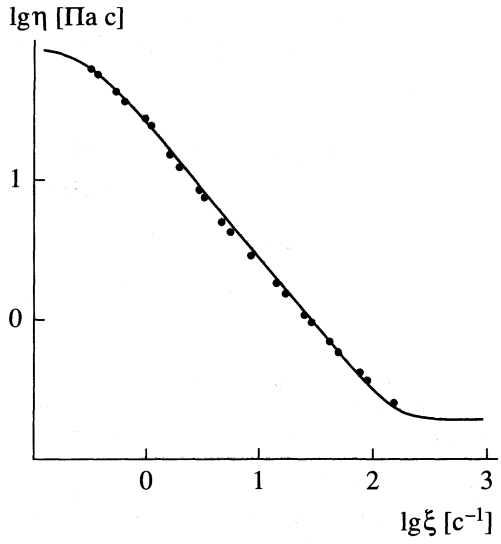
где η – вязкость дисперсионной системы, η_f – ньютоновская вязкость полностью разупорядоченной среды, P_0 – предел текучести.

Уравнение (13) представляет собой в логарифмических координатах η–ξ характерную для дисперсных систем *S*-образную кривую, форма которой определяется параметрами P_0, τ, η_f (рисунок). Первый член в правой части уравнения (13) представляет собой структурную вязкость, в пределе при $\xi \longrightarrow 0$ равную

$$\eta_0 = P_0\tau. \quad (14)$$

Таким образом, на верхнем пределе вязкости можно положить $\eta = \eta_0$, поскольку для реальных систем $\eta_0 \gg \eta_f$. На нижнем пределе, определяемом при неограниченном росте величины ξ, вязкость дисперсной системы η стремится к ньютоновской вязкости η_f.

В качестве иллюстративного примера рассмотрим данные измерений вязкости водной эмульсии, где дисперсная фаза состоит из минерального масла и эмульгатора (триэтаноламинстеарата); содержание масляной фазы составляет 16%, частицы эмульсии имеют шарообразную форму, средневзвешенный диаметр частиц 2.4 мкм, коэффициент полидисперсности 0.75. Подобные эмульсии имеют широкое практическое применение в качестве косметических кремов. Измерения вязкости проводились на ротационном вискозиметре "Rheotest-2" при 298 K в диапазоне скоростей деформации 0.1667–145.8 c^{-1}. Результаты измерений приведены на рисунке, где также нанесена кривая, рассчитанная по уравнению (13) при значениях параметров $P_0 = 9.21$ Па, $\tau = 3.88$ с, $\eta_f = 0.08$ Па с, найденных методом наименьших квадратов с коэффициентом корреляции 0.99.



Реологическая кривая вязкость–скорость деформации в логарифмических координатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Урьев Н.Б.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. С. 662.
2. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
3. *Maxwell J.* // Phil. Mag. 1868. V. 35. P. 129.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1140–1142

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 536.62:541.64

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ТИТРОВАНИЯ

© 2001 г. Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Создан дифференциальный автоматический калориметр титрования, позволяющий проводить исследования в среде органических растворителей. Рабочий объем калориметрических ячеек составляет 30–45 мл, чувствительность ячеек $\alpha = bVa$, ($a = 3.4672 \pm 0.0808$ Вт/В; $b = (0.188 \pm 0.007) \times 10^{-2}$ Вт/(В мл). Методом калориметрического титрования определен тепловой эффект стандартной реакции взаимодействия трис-оксиметиламинометана с соляной кислотой в воде при 298.15 K, с учетом теплоты разбавления титранта составляющий –47.42 ± 0.31 кДж/моль. Для проверки точности измерения небольших экзо- и эндоэффектов калориметр дополнительно аттестован по теплотам смешения.

Исследования процессов образования молекулярных комплексов макроциклических соединений в среде органических растворителей имеют ряд принципиальных особенностей, затрудняющих использование традиционных подходов. Большинство термодинамических характеристик процессов образования молекулярных комплексов получено с применением спектральных методов [1], причем изменения энтальпии в процессе образования молекулярных комплексов, как правило, невелики и находятся в пределах от 8 до 60 кДж/моль, а величины ΔH, полученные разными авторами для одних и тех же систем, отличаются на 15–40 кДж/моль [1, 2]. Более существенные расхождения наблюдаются в значениях равновесных констант изучаемых процессов [2]. Данные различия, с одной стороны, вызывают сомнение в надежности использования спектральных методов для получения термодинамических характеристик процессов образования молекулярных комплексов, с другой, – обусловливают необходимость проведения прямых калориметрических измерений. В связи с этим был создан дифференциальный автоматический калориметр титрования, предназначенный для измерения тепловых эффектов эндо- и экзотермических процессов. Использование дифференциальной схемы измерения температуры позволило достигнуть достаточно высокой чувствительности (0.1098–0.0910 В/Вт) и сделало возможным проводить титрование в разбавленных растворах с концентрацией титранда до 10^{-6} моль/л.

Калориметрическая установка состоит из калориметрического блока, устройства управления и измерения, микродозирующего устройства, ультратермостата, системы перемешивания, а также системы калибровки по эффекту Джоуля.

Калориметрический блок (рис. 1) представляет собой массивное алюминиевое ядро, помещенное в термостатирующую оболочку. В ядре расположены две одинаковые ячейки (рабочая и ячейка сравнения), объемом по 40 мл, вокруг которых расположены термобатареи, включенные встречно. Ячейки выполнены из нержавеющей стали, в крышки ячеек вмонтированы накопители термостатируемого титранта объемом 4 мл. Для перемешивания раствора в ячейке предусмотрена мешалка, вращение которой осуществляется реверсивным двигателем РД-09-П2 со скоростью 80 об/мин. Точность поддержания температуры в оболочке калориметрического блока ±0.005 K.

Устройство управления и измерения выполнено на базе микропроцессора KP1816BE31 (I). Оно предназначено для совместной работы с персональным компьютером (ПК) RS232. Структурная схема приведена на рис. 2. Устройство управления и измерения обеспечивает:

1) измерение напряжения в диапазоне от 0 до 1.6×10^{-6} В с абсолютной погрешностью измерений $\pm 2 \times 10^{-12}$ В;

2) дискретность измерения 10^{-12} В;

3) периодическое включение микродозатора, диапазон временных уставок включения задается программно в интервале от 0.1 до 64000 с с абсолютной погрешностью ±0.05 с;

4) усиление выходного сигнала;

5) запись измеряемых значений в файл с фиксацией времени записи, интервал измерений задается программно с дискретностью 10^{-3} с.

Усилитель собран на микросхеме OP497G по дифференциальной схеме, которая обеспечивает эффективное подавление синфазных помех. Коэффициент усиления (K) рассчитывался по формуле: $K = [1 + 2R_2/R_1]R_7/R_5$, $K = 157666$. Усилитель имеет температурный дрейф нуля $\ll 0.2$ мкВ/K (при изменении температуры окружающей сре-

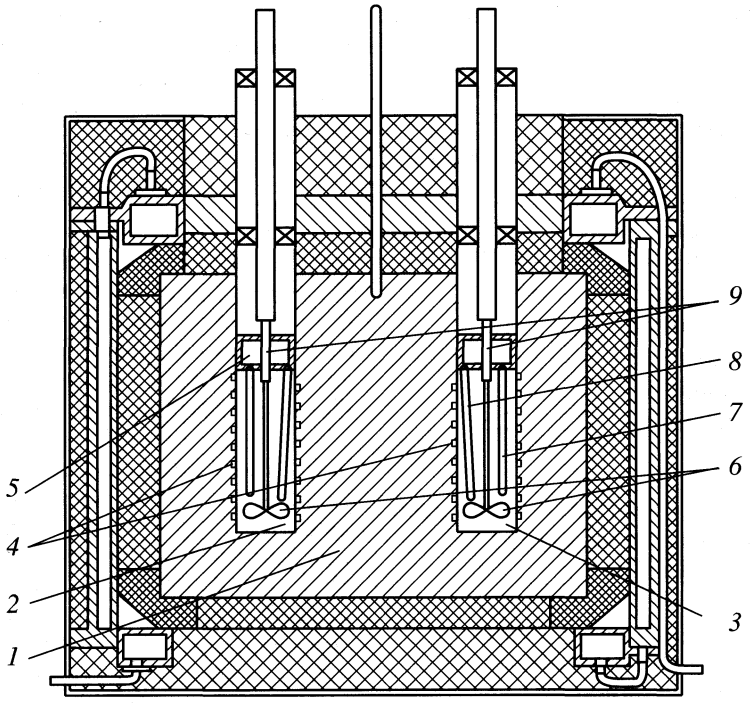


Рис. 1. Конструкция калориметрического блока: *1* – алюминиевое ядро, *2* и *3* – калориметрические ячейки (рабочая и ячейка сравнения), *4* – батареи термопар, *5* – накопитель титранта, *6* – мешалки, *7* – калибровочный нагреватель, *8* – капилляр дозатора, *9* – тепловые разъемы.

ды). Преобразователь напряжение/частота выполнен на микросхеме AD654JN, максимальная частота составляет 250 кГц. Преобразователь частота/код собран на микросхеме К580ВИ53. Синхроимпульсы длительностью 50 мс формируются микропроцессором КР1816ВЕ51. Коэффициент преобразования дискрет измерения в микровольты доступен для изменения с компьютера, необходимость его изменения возникает при изменении коэффициента усиления (в случае необходимости изменения диапазона измерений).

Микродозирующее устройство (II) состоит из шагового двигателя, стеклянного микрошприца (объемом 2 мл) с тефлоновым поршнем, который фиксируется в передвижной панели шагового двигателя. Канюля микрошприца соединена через тефлоновую трубку с накопителем и конусообразным капилляром. Диаметр капилляра составляет 0.2 мм и является оптимальным при исследовании процессов в среде органических растворителей. Уменьшение диаметра повлекло бы увеличение тепловой энергии, выделяющейся при вводе дозы, обусловленной трением титранта о стенки капилляра, увеличение диаметра представляется также нежелательным, так как при этом увеличивается диффузия титранта и титранда. Шаговый двигатель может работать в автоматическом и ручном режиме. В автоматическом режиме включение и выключение шагового двигателя происходит при поступлении синхроимпульсов через соответствующий разъем. Время дозирования и временной интервал ввода доз задается программно, скорость ввода доз задается при помощи тумблеров, расположенных на передней панели микродозатора и варьируется от 50 до 200 мл/ч. В устройстве имеется блокировка работы двигателя при достижении предельных положений. Ка-

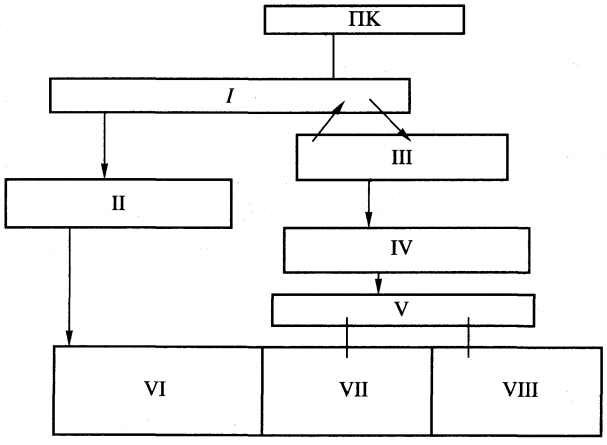


Рис. 2. Структурная схема устройства управления и измерения: I – микропроцессор, II – устройство микродозирования, III – преобразователь частота/код, IV – преобразователь напряжение/частота, V – усилитель, VI – реакционный блок калориметра, VII и VIII – батареи термопар рабочей ячейки и ячейки сравнения соответственно.

Молярные энтальпии (Дж/моль) смешения жидкостей (x_1 – мольная доля первого компонента)

Система	x_1	ΔH
Бензол–четыреххлористый углерод	0.000377	0.17583
	0.000754	0.35694
	0.001130	0.53369
	0.001507	0.71148
Изопропиловый спирт–вода	0.003300	–45.81
	0.008295	–106.25
Бутилацетат–вода	0.000194	–1.82
	0.000387	–3.50
	0.000654	–5.80
	0.099100	–2.80

либровка дозирующего устройства проводилась весовым методом. Объем минимальной дозы составил 0.01208 мл при 298.15 K.

Метрологические характеристики дифференциального автоматического калориметра титрования

1. Градуировочный коэффициент (α) определяли по эффекту Джоуля [3]. Результаты калибровочных измерений показали, что в данных экспериментальных условиях величина α практически не зависит от природы вещества и удельной теплоемкости, но является линейной функцией объема раствора в ячейке (V): $\alpha = a + bV$. Коэффициенты уравнения a и b, определенные методом наименьших квадратов, составили соответственно 3.467 ± 0.0808 Вт/В и 0.189 ± 0.007 Вт/(В мл).

2. Кратковременный и долговременный шум. Уровень кратковременного шума ±2 мкВ, уровень долговременного шума является достаточно низким (±8 мкВ), что позволяет проводить измерения в широком временном интервале при изучении медленно протекающих процессов.

3. Аппаратная функция $Q(T)/\int Q(T)dt$ и постоянная времени прибора. Аппаратная функция была оценена по традиционным методикам [4, 5] при варьировании амплитуды теплового импульса, природы и массы вещества в ячейке. С учетом требуемой точности (±0.001 мДж) можно сделать вывод о существовании единой аппаратной функции, так как полученные во всех экспериментах нормированные кривые практически совпадают. Тепловой поток пропорционален скорости реакции, и о кинетике протекающего процесса можно судить на основании экспериментальной кривой теплового потока. Наличие единой аппаратной функции обусловливает возможность получения кинетических параметров (порядка реакции, энергии активации) как медленных, так и быстрых реакций (когда вся теплота выделяется в течение времени, соизмеримого с постоянной времени калориметра). Постоянная времени калориметра составила менее 260 с.

4. Предел разрешения калориметра и воспроизводимость. Испытания установки показали возможность измерения тепловых эффектов величиной 0.01 мДж с воспроизводимостью не менее 1.7 мкДж.

Проверка работы калориметра

Была использована эталонная реакция взаимодействия трис-оксиметиламинометана (Fluka, 99.9%) с соляной кислотой в воде при 298.15 K. В ячейку помещали 35–45 мл раствора трис-оксиметиламинометана (0.026 моль/л), который титровали раствором соляной кислоты (1.619 моль/л). Процесс титрования заканчивали при введении 25–33 доз, объем единичной дозы составлял 0.02837 мл. Титрование проводили 5 раз. Тепловой эффект реакции определяли с помощью компьютерной программы типа "KALORY" [6], с учетом теплоты разбавления титранта он составил -47.42 ± 0.31 кДж/моль. Так как образование молекулярных комплексов, как правило, сопровождается небольшими тепловыми эффектами по сравнению с единичными тепловыми эффектами эталонной реакции нейтрализации, дифференциальный автоматический калориметр был дополнительно аттестован по теплотам смешения. Для проверки точности измерения экзотермических эффектов выбрали бинарные системы изопропиловый спирт–вода, бутилацетат–вода, в случае эндотермических эффектов – бензол–четыреххлористый углерод (таблица). Все используемые растворители марки "ос. ч." подвергали дополнительной очистке, осушая молекулярными ситами (3 Å и 4 Å) с последующей фракционной перегонкой [7]. Содержание воды определяли по методу Фишера, для бензола оно составило 0.02%, изопропилового спирта – 0.025%, четыреххлористого углерода – 0.01%. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными [8].

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В.Н. Павлову за ценные обсуждения электронной части калориметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П.* Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 598.
2. *Izaat R.M., Bradshaw S.S., Pawlak* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1261.
3. *Ots H.* // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 3810.
4. *Хемингер В., Хёне Г.* Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1990. С. 176.
5. *Олейник Б.Н.* Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973. С. 206.
6. *Ai-tong Chen, Wadso Ingemar* // J. Biochem. and Biophys. methods. 1982. V. 6. P. 307.
7. *Вайсбергер А.* Органические растворители. М.: Мир, 1976. С. 447.
8. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1981. С. 264.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1143–1150

ДИСКУССИИ

УДК 535.37:539.194

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. В. Я. Артюхов, Г. В. Майер

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, Томск

Поступила в редакцию 31.07.2000 г.

Проведен критический анализ теории Ферстера для описания переноса энергии с позиций современной теории безызлучательных переходов и показана ошибочность основных положений теории Ферстера. Предложен новый вариант теории переноса электронной энергии на основе теории электронных переходов. Предположено, что межмолекулярное взаимодействие молекул донора и акцептора возмущает электронные состояния изолированных молекул до момента возбуждения молекулы донора. Показано, что характерная особенность проявления межмолекулярного взаимодействия (пространственная делокализация волновых функций электронных состояний взаимодействующих молекул) приводит к возможности протекания обычных фотофизических процессов с участием электронных состояний разных молекул в биомолекулярной системе. Установлено, что в экспериментальных исследованиях результат межмолекулярного безызлучательного перехода регистрируется как свидетельство переноса энергии электронного возбуждения от молекулы донора к молекуле акцептора.

Явление переноса энергии электронного возбуждения с участием органических люминофоров давно привлекает внимание исследователей [1]. В ходе экспериментальных исследований были установлены основные эмпирические закономерности и предложены феноменологические модели описания процесса переноса энергии. Первая квантово-механическая теория переноса энергии в конденсированной среде для молекул с широкими спектрами была развита Ферстером [2]. Она основана на теории возмущений в адиабатическом приближении. Предполагается, что перенос энергии происходит благодаря слабому диполь-дипольному взаимодействию между молекулами. Затем теория Ферстера была обобщена в работе Декстера [3] на случаи мультипольных и обменных взаимодействий.

Несмотря на то, что теория Ферстера–Декстера не создана для описания переноса энергии между химически связанными молекулами донора (D) и акцептора (A) в бихромофоре, она широко применяется для таких систем [4]. Заметим, что именно бихромофоры представляют основной интерес для практических целей. В активных средах лазеров на основе молекул органических соединений использование бихромофоров перспективно для решения ряда задач: более полного использования широкого спектра излучения при ламповой накачке, тушения триплетных состояний, повышения фотостабильности.

В любой многоатомной молекуле после поглощения кванта света происходят определенные фотофизические процессы. И вполне естественно предположить, что процесс переноса энергии в молекулах бихромофоров реализуется посредством одного из них. Впервые попытка взглянуть на бихромофорную молекулу как единую молекулу, в которой происходят обычные фотофизические процессы, была сделана на примере молекулы стильбен-CH_2-кумарин-120 в работе [5]. На основе результатов проведенных расчетов и анализа орбитальной природы низших возбужденных состояний бихромофора авторами было сделано качественное предположение о том, что процесс переноса энергии может протекать по механизму внутренней конверсии. Однако количественных расчетов самих констант скорости переноса энергии проведено не было. Дальнейшее развитие указанный подход получил в работах [6–8]. Отметим, что качественный скачок в понимании особенностей протекания фотофизических процессов в бихромофорных молекулах произошел после того, как в выражении для оценки константы скорости внутренней конверсии были в явном виде представлены электронные волновые функции взаимодействующих состояний [9].

В качестве объектов исследования были выбраны бихромофоры, составленные на основе ароматических и гетероароматических молекул. Были исследованы также бимолекулярные бихромофорные системы на основе этих молекул. Анализ фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах и системах после поглощения фотона, показал, что синглет-синглетный (*S–S*) и триплет-триплетный (*T–T*) перенос энер-

гии осуществляется по механизму внутренней конверсии. Таким образом, в рамках предложенного подхода перенос энергии возбуждения есть частный случай типичного фотофизического процесса. Экспериментальное одновременное наблюдение люминесценции молекул донора и акцептора в таком подходе соответствует нарушению правила Каши. Это нарушение вызвано тем, что вследствие особенностей электронного строения бихромофорных систем возможна ситуация, когда константа скорости внутренней конверсии $k_{ic}(D^* \longrightarrow A^*)$ сравнима по величине с константой скорости распада нижнего возбужденного состояния донора $k_d(D^* \longrightarrow D)$.

Тем не менее, до сих пор перенос энергии возбуждения интерпретируется на основе теории Ферстера–Декстера (ТФД) [1–4]. Таким образом, возникла ситуация наличия двух разных подходов для теоретического решения одной и той же задачи.

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕОРИИ ФЕРСТЕРА–ДЕКСТЕРА

В упрощенном виде константа скорости (вероятность) электронного перехода (k_{if}) вычисляется в первом порядке теории возмущений

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\Psi_i|U|\Psi_f\rangle|^2\rho(E_f), \qquad (1)$$

где Ψ_i и Ψ_f – волновые функции начального и конечного состояний, U – оператор взаимодействия, инициирующего переход (оператор перехода), $\rho(E_f)$ – функция распределения плотности конечных состояний. Непосредственное применение выражения (1) для вычисления значения k_{if} в конкретной квантовой системе является нетривиальной проблемой. Для этого необходимо построить адекватную модель процесса перехода (в том числе, феноменологическую) и определить конкретный физический и математический вид всех компонент выражения (1): Ψ, U и $\rho(E_f)$. Напомним, что теория электронных переходов основана на следующих постулатах [10–13].

1. Волновые функции начального и конечного состояний соответствуют приближению Борна–Оппенгеймера–Кондона. В этом приближении волновая функция состояния может быть представлена как произведение электронной функции $\Phi_n(r, R_0)$ и колебательной функции $\chi_n(R)$.

2. Электронная функция $\Phi_n(r, R_0)$ является решением нерелятивистского бесспинового электронного гамильтониана невозмущенной квантовой системы.

3. Колебательные волновые функции электронного терма представляются в виде произведения функций нормальных колебаний $\chi_n(R) = \prod_\mu \chi_{n\mu}(R)$. Важным является представление об активных колебаниях (характеристики которых изменяются при электронном переходе). Обычно число таких колебаний невелико (1–3). Определение активных типов колебаний необходимо для правильного учета функции $\rho(E_f)$ и вычисления интегралов Франка–Кондона. Для многоатомных молекул предполагается, что при анализе электронного перехода можно ограничиться учетом изменения равновесного положения нормальных координат колебаний. В случае низких температур предполагается, что в начальном состоянии волновые функции активных колебаний соответствуют нулевым колебаниям.

4. Оператор электронного перехода определяет взаимодействие, отсутствующее в гамильтониане невозмущенной системы.

Согласно ТФД, феноменологическая модель процесса переноса энергии между органическими молекулами в конденсированной фазе включает ряд этапов. Собственно сам безызлучательный процесс переноса энергии с формальной точки зрения трактуется как два радиационных перехода, происходящих одновременно. При этом основные состояния молекул D и A выступают как виртуальные. И хотя Ферстер [2] специально отмечает, что индуктивно-резонансный механизм *S–S*-переноса энергии принципиально отличается от тривиального поглощения акцептором излучения донора, в действительности ТФД построена на использовании характеристик люминесценции D и поглощения A.

Для вычисления вероятности переноса энергии k_t в ТФД в качестве оператора перехода используется оператор взаимодействия D и A (H_{DA}). Обычно оператор H_{DA} есть сумма кулоновских взаимодействий внешних (валентных) электронов и ядерных остовов молекулы D с внешними электронами и ядерными остовами молекулы A:

$$H_{DA} = \sum_{P,Q}^{M_A, M_D} \frac{1}{R_{PQ}} + \sum_{i,j}^{N_A, N_D} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,Q}^{N_A, M_D} \frac{1}{R_{iQ}} - \sum_{j,P}^{M_A, N_D} \frac{1}{R_{jP}},$$

где M – число атомов, а N – число электронов в молекуле; индексы i и P относятся к молекуле акцептора, а j и Q – к молекуле донора. Если разложить H_{DA} в ряд Тейлора и ограничиться дипольдипольным членом разложения, то

$$H_{DA}(R) = \frac{e^2}{R^3}\left\{(r_D r_A) - \frac{3}{R^2}(r_D R)(r_A R)\right\}. \qquad (2)$$

В теории межмолекулярных взаимодействий H_{DA} в виде (2) соответствует энергии диполь-дипольного взаимодействия. Корректное разложение в ряд Тейлора требует, чтобы $R \gg a = r_1, r_2$, где r_1, r_2 – размеры молекул D и A, так как параметром разложения H_{DA} по мультиполям является отношение a/R. Однозначное определение для

R, r_D, r_A отсутствует. Для практического применения ТФД наиболее важно определение для R. Но и это расстояние в разных работах оценивается по-разному. Обычно – это расстояние между геометрическими центрами (или центрами масс) молекул D и A.

Волновые функции Ψ_i и Ψ_f строятся как произведения волновых функций соответствующих состояний молекул D и A: Ψ_D^*, Ψ_D, Ψ_A^*, Ψ_A. Так как H_{DA} определяет слабое взаимодействие, полагается, что

$$\Psi_i = \Psi_D^*\Psi_A, \tag{3а}$$

$$\Psi_f = \Psi_D\Psi_A^*, \tag{3б}$$

где Ψ^* означает волновую функцию возбужденного состояния молекулы.

Представление Ψ_i и Ψ_f в виде (3) означает, что пренебрегается перекрыванием волновых функций и обменным взаимодействием между D и A. Однако далее в [3] следует антисимметризованная запись

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_D^*(1)\Phi_A(2) - \Phi_D^*(2)\Phi_A(1)]\prod_{\mu,\nu}\chi_{D\mu}^*\chi_{A\nu}, \tag{4а}$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_D(1)\Phi_A^*(2) - \Phi_D(2)\Phi_A^*(1)]\prod_{\mu,\nu}\chi_{D\mu}\chi_{A\nu}^*, \tag{4б}$$

Используя (2) и (4), получим

$$\langle\Psi_i|H_{DA}|\Psi_f\rangle = \langle H_{DA}\rangle\prod_{\mu}\langle\chi_{D\mu}^*|\chi_{D\mu}\rangle\prod_{\nu}\langle\chi_{A\nu}|\chi_{A\nu}^*\rangle,$$

$$\langle H_{DA}\rangle = \langle\Phi_D^*(1)\Phi_A(2)|H_{DA}|\Phi_D(1)\Phi_A^*(2)\rangle - \langle\Phi_D^*(1)\Phi_A(2)|H_{DA}|\Phi_D(2)\Phi_A^*(1)\rangle. \tag{5}$$

В (5) первый член является кулоновским интегралом, а второй – обменным. Далее в ТФД обменным членом временно пренебрегают. В [1] это комментируется так: "чтобы этот интеграл был отличен от нуля, необходимо перекрывание волновых функций донора и акцептора. Такими членами можно пренебречь, если в молекуле разрешены дипольные переходы". Условие пренебрежения перекрыванием волновых функций молекул уже использовано для построения (3), так что обменный интеграл как бы "дважды" равен нулю. Причем здесь дипольные переходы – неясно, так как S–S и T–T-переносы энергии могут происходить в одной и той же бимолекулярной системе [7, 8].

Далее Декстер [3] пишет: "Оценка этих матричных элементов как функций энергии является, конечно, главной проблемой люминесценции, проблемой, которая... здесь не обсуждается. При знании волновых функций оценка интегралов будет тривиальным делом; не зная их, лучше всего оценить матричные элементы из эксперимента". Как это сделать, он уже знал из работ Форстера. Используя выражение (2), можно свести матричные элементы к выражениям, содержащим силы осцилляторов, коэффициенты поглощения и времена жизни флуоресценции, которые являются экспериментально измеряемыми величинами. Заметим, что выражение (2) формально представляет собой произведение дипольных моментов молекул D и A.

Опуская выполняемые далее преобразования, приведем конечное выражение для константы переноса энергии в диполь-дипольном приближении (индуктивно-резонансный механизм переноса):

$$k_t^{dd}(R) = \frac{9000\ln 10\Phi^2\varphi_{0D}}{128\pi^5 n^4 N\tau_{0D}R^6}\int I_D^H(\nu)\varepsilon_A(\nu)\nu^{-4}d\nu, \tag{6}$$

где Φ^2 – ориентационный фактор; φ_{0D} и τ_{0D} – квантовый выход и время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора; N – число Авогадро; $I_D^H(\nu)$ – спектральная плотность излучения, нормированная на единичную площадь; $\varepsilon(\nu)$ – молярный десятичный коэффициент поглощения.

Обычно $k_t^{dd}(R)$ выражается через критическое расстояние переноса энергии R_0, определяемое как расстояние между донором и акцептором, на котором вероятность переноса равна вероятности внутренней дезактивации в доноре ($k_t^{dd}(R_0) = 1/\tau_{0D}$):

$$k_t^{dd}(R) = \frac{1}{\tau_{0D}}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 = k_{0D}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6.$$

Таким образом, согласно ТФД в случае диполь-дипольного приближения вероятность переноса энергии $k_t^{dd}(R)$ пропорциональна силам осцилляторов переходов в доноре и акцепторе, интегралу перекрывания нормированного спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Покажем, что выражение (6) ошибочно. Согласно теории электронных переходов, в случае радиационных переходов в многоатомных органических молекулах активны преимущественно гармонические валентные колебания С–С-связей. Используя упомянутое выше предположение о

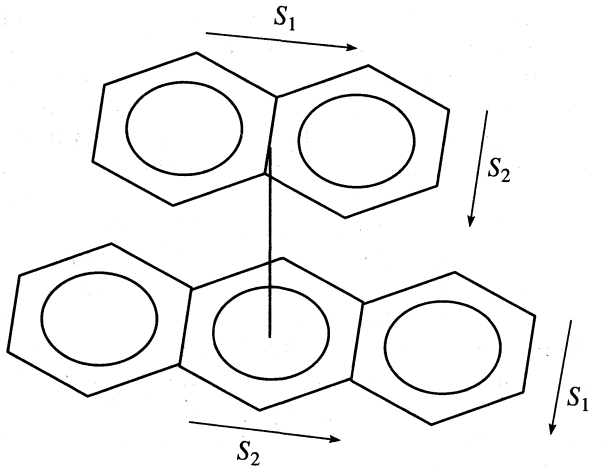


Рис. 1. Взаимное расположение молекул антрацена и нафталина в конформации "сэндвич" и направления моментов переходов $S_0 \longrightarrow S_i$.

нулевых колебаниях и кондоновское приближение, для интегралов Франка–Кондона имеем

$$\sum_k |\langle\chi_0|\chi_k\rangle|^2 = 1. \qquad (7)$$

Равенство (7) означает, что в радиационных переходах интегралы Франка–Кондона определяют распределение интенсивностей отдельных вибронных переходов в спектрах излучения и поглощения и не влияют на силы осцилляторов электронных переходов (константы скорости, времена жизни). С учетом (7) и известных соотношений [1] в данном случае получим

$$|\langle\Psi_i|H_{DA}|\Psi_f\rangle|^2 = \frac{C}{R^6}\frac{f(\Psi_D^* \longrightarrow \Psi_D)f(\Psi_A \longrightarrow \Psi_A^*)}{E(\Psi_D^* \longrightarrow \Psi_D)E(\Psi_A \longrightarrow \Psi_A^*)},$$

где C – численный множитель, зависящий от выбора единиц измерений. Интеграл наложения спектров в (6) возникает за счет ошибочной замены произведения интегралов интегралом от произведения. Таким образом, при правильном вычислении выражения для матричного элемента оператора H_{DA} константа скорости переноса энергии $k_t^{dd}(R)$ действительно обратно пропорциональна шестой степени расстояния R. И это полностью соответствует экспериментальным данным для S–S-переноса энергии при больших расстояниях между молекулами. Зависимость $k_t^{dd}(R)$ от интеграла перекрывания нормированного спектра излучения донора со спектром поглощения акцептора получается за счет неправильного использования условия резонанса и неправильной трактовки функции $\rho(E_f)$. Фактически при низких температурах пределы интегрирования по контуру поглощения акцептора должны быть ограничены интервалом энергии, равным разности чисто электронных переходов соответствующих состояний донора и акцептора: Ψ_D^* и Ψ_A^*.

Величина ориентационного фактора Φ^2 в ТФД часто не согласуется с экспериментальными данными по переносу энергии при строго определенной относительной ориентации молекул D и A. Это очень наглядно видно при исследовании бихромофорных молекул, содержащих ароматические фрагменты [14]. Например, в системе нафталин/антрацен при приведенной на рис. 1 ориентации, согласно теории Ферстера, значение $\Phi^2 = 0$, что должно означать отсутствие переноса энергии по каналу S_1(нафталин) $\longrightarrow$ S_1(антрацен). Это не соответствует экспериментальным данным. Из теории и практики исследования межмолекулярного взаимодействия известно, что такая конформация бимолекулярной системы (конформация "сэндвич") наиболее выгодна с точки зрения энергетики системы [15, 16].

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Теперь рассмотрим проблему переноса энергии с точки зрения общей квантовой теории и теории электронных переходов. Сначала ограничимся случаем большого расстояния между молекулами без учета влияния среды. Если пренебречь взаимодействием между молекулами (взаимодействие между подсистемами общей системы), то для любого состояния системы волновая функция имеет вид прямого произведения волновых функций подсистем:

$$\Psi_{DA} = \Psi_D \otimes \Psi_A \qquad (8)$$

Это представление только внешне аналогично представлено (4). В действительности (8) соответствует полной изолированности подсистем общей системы. Все свойства полной системы (в том числе, и спектрально-люминесцентные) будут аддитивны по отношению к аналогичным свойствам подсистем. Перенос энергии электронного возбуждения в такой системе может происходить только за счет реабсорбции излучения донора молекулой акцептора. Все состояния этой системы соответствуют невозмущенной системе в теории возмущений. Напомним, что, согласно общепринятой теории электронных переходов, состояния подсистем являются адиабатическими чисто спиновыми состояниями. Включение межмолекулярного взаимодействия D и A в виде (2) не может изменить эти характеристики состояний, так как оператор (2) не содержит взаимодействий, которые включают неадиабатичность или смешивание спиновых состояний. Его действие не может

привести к осуществлению электронного перехода между состояниями указанного типа. По сути оператор H_{DA} есть частный случай оператора межмолекулярного взаимодействия, и его действие может приводить лишь к уточнению электронной компоненты полной волновой функции состояния. В экспериментальных исследованиях влияние межмолекулярного взаимодействия на спектрально-люминесцентные свойства органических соединений достаточно отчетливо регистрируется, как при переходе от газовой к конденсированной фазе, так и при замене растворителя.

Однако включение межмолекулярного взаимодействия D и A меняет одну очень важную характеристику системы. В принципиальном плане после включения оператора H_{DA} общая волновая функция системы не может быть представлена в виде (8). Возникают новые состояния системы с волновыми функциями $\tilde{\Psi}_{DA} = \tilde{\Psi}_{DA}(r_D, r_A, R_D, R_A)$. Тем не менее, и практические расчеты, и экспериментальные спектры поглощения позволяют попрежнему классифицировать состояния системы как набор возмущенных состояний подсистем:

$$\tilde{\Psi}_{nD} = \Psi_{nD} + \sum_m \frac{\langle \Psi_{nD}|H_{DA}|\Psi_{mA}\rangle}{E_{nD} - E_{mA}}\Psi_{mA} = \\ = \Psi_{nD} + \sum_m a_{nm}\Psi_{mA}, \quad (9а)$$

$$\tilde{\Psi}_{mA} = \Psi_{mA} + \sum_n \frac{\langle \Psi_{mA}|H_{DA}|\Psi_{nD}\rangle}{E_{mA} - E_{nD}}\Psi_{nD} = \\ = \Psi_{mA} + \sum_n b_{mn}\Psi_{nD}. \quad (9б)$$

Нарушение аддитивности свойств системы существенно зависит от величин a_{nm} и b_{mn}, т.е. от величины и особенностей межмолекулярного взаимодействия молекул D и A. Для осуществления процесса переноса энергии принципиально важно, что волновые функции системы теряют строгую пространственную локализацию и делокализованы по всей системе. Локализация волновой функции какого-либо состояния на определенном фрагменте молекулы (или молекулярной системы) специалистам по квантово-химическим расчетам свойств молекул известна давно и часто используется при интерпретации результатов расчетов. Возмущение состояний подсистем оператором H_{DA} решается в рамках электронной задачи. Вычисление величин a_{nm} и b_{mn} может быть проведено в рамках методов квантовой химии (квантовой механики молекул).

Теперь укажем еще одну принципиальную ошибку исследования процесса переноса энергии согласно ТФД (в том числе, и при классическом рассмотрении). Предполагается, что межмолекулярное взаимодействие молекул D и A включается после возбуждения системы, т.е. возбуждаются невозмущенные состояния (4). В действительности возбуждаются возмущенные состояния (9), а не состояния (8). В таком подходе предлагаемая модель системы полностью соответствует исходным предположениям теории электронных переходов (см. выше), и дальнейшее исследование фотофизики бимолекулярной системы может быть проведено в рамках той теории. Отметим, что в принципиальном плане любой электронный переход сопровождается переносом энергии и является резонансным, с точки зрения закона сохранения энергии системы.

Для малой величины межмолекулярного взаимодействия D и A можно пренебречь изменением колебательных волновых функций состояний. Тогда, согласно общей теории электронных переходов, для оценки констант скорости фотофизических процессов в возбужденной молекулярной системе необходимо вычислить матричные элементы $\langle \tilde{\Psi}_{iD}|U|\tilde{\Psi}_{fA}\rangle$, где U – оператор перехода: оператор неадиабатичности или оператор спин-орбитального взаимодействия. Заметим, что при малой величине межмолекулярного взаимодействия D и A для оператора перехода справедливо выражение: $U = U_D + U_A$. Для простоты дальнейшего рассмотрения ограничимся самым нижним возбужденным состоянием молекул, т.е. состоянием S_1, и будем обозначать его электронную волновую функцию просто S_D и S_A. Тогда, используя выражения (9) и ограничиваясь выражениями для S_D, получим

$$\tilde{S}_D\chi_D = \\ = \left[S_D + \frac{\langle S_D|H_{DA}|S_A\rangle}{E_D - E_A}S_A\right]\chi_D = [S_D + aS_A]\chi_D, \quad (10)$$

$$\langle \tilde{S}_D\chi_D|U|\tilde{S}_A\chi_A\rangle = \langle \tilde{S}_D|U|\tilde{S}_A\rangle\langle\chi_D|U|\chi_A\rangle,$$

$$\langle \tilde{S}_D|U|\tilde{S}_A\rangle = \langle S_D|U|S_A\rangle - a\langle S_D|U|S_D\rangle + \\ + a\langle S_A|U|S_A\rangle - a^2\langle S_A|U|S_D\rangle. \quad (11)$$

Первый и последний члены в выражении (11) равны нулю из-за отсутствия перекрывания волновых функций S_D и S_A и свойств операторов неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия. Поэтому, во-первых, матричный элемент (11) будет содержать только мономолекулярные члены, и во-вторых, квадрат матричного элемента (11), входящий в выражение для константы скорости безызлучательного перехода (1), будет пропорционален величине a^2.

Напомним, что в квантово-химической теории молекулярных орбиталей одноэлектронные

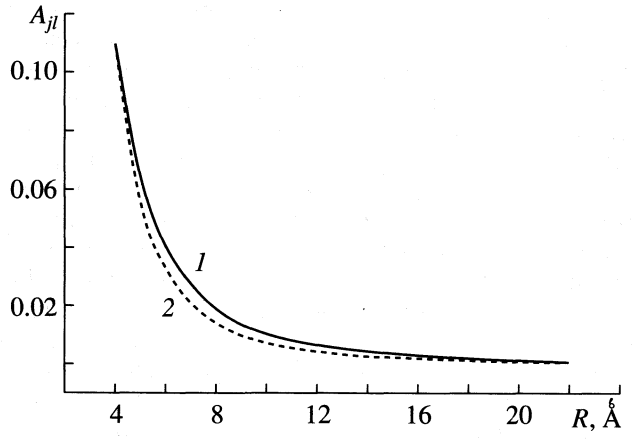


Рис. 2. Зависимость коэффициента A_{jl} от расстояния между молекулами D и A (*1*) и функция const/R^3 (*2*).

волновые функции $|i\rangle$ представляются в виде разложения по атомным орбиталям $|\chi_\mu\rangle$ атомов молекулы

$$|i\rangle = \sum_\mu c_{i\mu}|\chi_\mu\rangle = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{i\mu}|\chi_\mu\rangle. \qquad (12)$$

Многоэлектронная волновая функция возбужденного электронного состояния Ψ_p обычно представляется как линейное разложение по однократно возбужденным конфигурациям $|i \longrightarrow k\rangle$:

$$\Psi_p = \sum_{ik} A_{ik}^p |i \longrightarrow k\rangle. \qquad (13)$$

Однократно возбужденная конфигурация $|i \longrightarrow k\rangle$ образуется при промотировании электрона с некоторой молекулярной орбитали (МО) $|i\rangle$, занятой в основном состоянии молекулы, на незанятую (вакантную) МО $|k\rangle$. Коэффициенты A_{ik}^p в (13) определяются при решении системы уравнений

$$|H_{ik,\,jl} - \delta_{ij}\delta_{kl}E| = 0,$$

$$\sum_{ik} A_{ik}(H_{ik,\,jl} - \delta_{ij}\delta_{kl}E) = 0.$$

С использованием (12) для матричного элемента оператора межмолекулярного взаимодействия имеем

$$\langle \Psi_p|H_{DA}|\Psi_q\rangle = \sum_{ik} A_{ik}^p \sum_{jl} A_{jl}^q \langle i \longrightarrow k|H_{DA}|j \longrightarrow l\rangle.$$

Нами, как уже отмечалось выше, для исследования фотопроцессов в бимолекулярных системах была использована модель "супермолекулы", в которой оператор H_{DA} является частью полного гамильтониана системы. В таких расчетах вычисляются сразу возмущенные функции (10), которые, согласно (13), имеют вид

$$\tilde{S}_D = \sum_{ik \in D} A_{ik}|i \longrightarrow k\rangle + \sum_{jl \in A} A_{jl}|j \longrightarrow l\rangle. \qquad (14)$$

Анализируя выражение (14), легко догадаться, что коэффициенты A_{jl} должны быть в определенной связи с коэффициентами a в выражении (10). Обычно в волновых функциях нижних возбужденных электронных состояний число конфигураций $|i \longrightarrow k\rangle$ мало (1–3). На рис. 2 представлена зависимость коэффициента A_{jl} от расстояния между молекулами антрацена и нафталина (кривая *1*) для конформации комплекса, изображенной на рис. 1. Видно, что эта зависимость близка к кривой R^{-3}.

И из общей теории межмолекулярных взаимодействий [15], и из квантово-химических расчетов следует, что

$$a^2 = (\langle S_D|H_{DA}|S_A\rangle/(E_D - E_A))^2 =$$

$$= C_{DA}(E_D - E_A)^{-2}R^{-6}.$$

Константа C_{DA} зависит от относительной ориентации молекул D и A, орбитальной природы и мультиплетности взаимодействующих состояний. Экспериментальные данные по переносу энергии и их интерпретации связаны с исследованием именно величины a^2. Величина $(E_D - E_A)^{-2}$ аналогична интегралу перекрывания спектров поглощения и излучения в ТФД. Отметим, что при квантово-химическом расчете автоматически реализуется вариационный вариант теории возмущений, и поэтому правильно учитываются случаи, когда $(E_D - E_A) \approx 0$. Квантово-химическая модель переноса энергии позволила выяснить причину разной зависимости k_t от расстояния

Рассчитанные константы скорости переноса энергии k_t^{S-S} и k_t^{T-T} (c^{-1}) в системе карбазол/нафталин при различной относительной ориентации длинных осей молекул

R, Å	k_t^{S-S}	k_t^{T-T}	k_t^{S-S}	k_t^{T-T}
	↑→		⇉	
3.5	1.02×10^{10}	2.18×10^{8}	3.01×10^{10}	2.07×10^{8}
3.75	5.80×10^{9}	2.42×10^{7}	2.34×10^{10}	2.35×10^{7}
4.0	5.05×10^{9}	2.50×10^{6}	1.89×10^{10}	2.45×10^{6}
4.25	3.04×10^{9}	2.43×10^{5}	1.45×10^{10}	2.43×10^{5}
4.5	2.35×10^{9}	2.25×10^{4}	1.10×10^{10}	2.30×10^{4}
4.75	1.85×10^{9}	1.99×10^{3}	8.46×10^{9}	2.09×10^{3}
5.0	1.47×10^{9}	1.72×10^{2}	6.56×10^{9}	1.83×10^{2}
5.25	1.17×10^{9}	1.40×10^{1}	5.16×10^{9}	1.55×10^{1}
5.5	9.44×10^{8}	1.12×10^{0}	4.10×10^{9}	1.27×10^{0}

между D и A при синглет-синглетном и триплет-триплетном процессах переноса энергии [7, 8]. Этот факт наблюдается и в экспериментальных исследованиях. В ТФД это явно заложено и объясняется разной природой механизма переноса. В квантово-химическом подходе различия в оценке величины k_t нет, и в обоих случаях перенос энергии осуществляется по механизму внутренней конверсии.

В волновых функциях состояний бихромофорных систем возможны два типа смешивания: делокализация МО (выражение (12)) и конфигурационное смешивание (выражение (14)). Константа скорости переноса энергии зависит от величины конфигурационного смешивания (необходимое условие). Волновые функции триплетных состояний D и A смешиваются (перекрываются) только при наличии делокализованных МО (выражение (12)). Смешивание волновых функций синглетных состояний осуществляется и без делокализации МО и возможно на больших расстояниях.

Вопрос об ориентационной зависимости k_t не имеет такого простого решения, как в ТФД. Несомненно, что эта зависимость имеет гораздо более сложный характер. В таблице представлены результаты расчета k_t в системе нафталин/карбазол. Видно, что на малом расстоянии относительная ориентация компонент системы слабо влияет на величину k_t. Отметим, что экспериментальные попытки установить такую зависимость для k_t^{T-T} потерпели неудачу [16].

Наличие нескольких каналов переноса энергии возбуждения между компонентами системы будет еще более усложнять ориентационную зависимость. Такая ситуация возникает, например, в системе *n*-терфенил/антрацен (рис. 3). В молекуле антрацена разрешенный радиационный электронный переход поляризован по короткой оси молекулы, а в *n*-тетрафениле – по длинной. Слабо разрешенный переход в антрацене поляризован по длинной оси молекулы. Учитывая, что в реальных условиях в растворе реализуется случайный набор конформаций бимолекулярной системы, результаты расчетов, приведенные на рис. 3, на наш взгляд, убедительно показывают, что в случае *S*–*S*-переноса энергии на большом расстоянии зависимость эффективности переноса энергии от взаимной ориентации компонентов системы может быть очень существенной и далеко неоднозначной.

Таким образом, результаты квантово-химического подхода к исследованию процесса переноса энергии более продуктивны и позволяют объяснить особенности этого процесса более обстоятельно. Только на основе этого подхода возможны исследование, интерпретации и прогнозирование процесса переноса энергии в бихромофорных

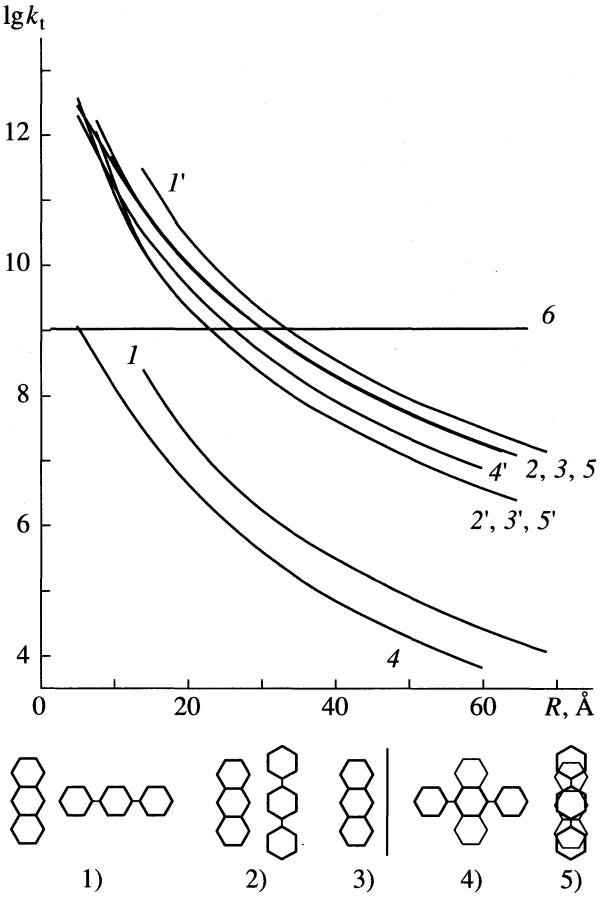


Рис. 3. Зависимости k_t от расстояния между *n*-терфенилом и антраценом при различной относительной ориентации. Кривые *1*–*5* соответствуют переходу S_1(*n*-терфенил) ⟶ S_1(антрацен), *1'*–*5'* – S_1(*n*-тетрафенил) ⟶ S_2(антрацен), *6* – константа скорости распада S_1-состояния *n*-терфенила.

молекулах, так как он позволяет корректно учесть реальные размеры молекул и природу электронно-возбужденных состояний. Сам подход соответствует современным представлениям о люминесценции сложных молекулярных систем и теории безызлучательных переходов [8].

Правильность квантово-химического подхода может быть проверена экспериментально на различных типах колебаний, активных при радиационных переходах и внутренней конверсии. На процесс внутренней конверсии решающее влияние оказывают дейтерирование X–H-связей молекул. Поэтому требуется экспериментально исследовать влияние дейтерирования молекул D и A на величину k_t. Такие результаты нам пока неизвестны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.

2. *Förster T.* // Disc. Faraday Soc. 1959. V. 27. P. 7.
3. *Dexter D.L.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 836.
4. *Speiser S.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 6. P. 1953.
5. *Свинарев Н.В., Копылова Т.Н., Галеева А.И. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 2. С. 349.
6. *Артюхов В.Я., Майер Г.В., Риб Н.Р.* // Там же. 1996. Т. 81. № 4. С. 607.
7. *Артюхов В.Я., Майер Г.В., Риб Р.Р.* // Там же. 1997. Т. 83. № 5. С. 743.
8. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
9. *Артюхов В.Я., Галеева А.И., Майер Г.В., Пономарев В.В.* // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. № 4. С. 563.
10. *Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 166. С. 193.
11. *Медведев Э.С., Ошеров В.И.* Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. 280 с.
12. *Plotnikov V.G.* // Int. J. Quantum Chem. 1979. V. 16. P. 527.
13. *Bixon M., Jortner J.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 715.
14. *Scholes G.D., Ghiggino K.P., Oliver A.M., Padden-Row M.N.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 11871.
15. *Клаверье П.* Межмолекулярные взаимодействия / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. С. 99.
16. *Judeikis H.S., Siegel S.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 97 P. 3500.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 6, с. 1151–1152

ХРОНИКА

ВЛАДИМИР ВСЕВОЛОДОВИЧ ГРОМОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

22 июня исполняется 70 лет видному отечественному физикохимику Владимиру Всеволодовичу Громову. После окончания химического факультета Горьковского государственного университета он поступил в аспирантуру ИФХ АН СССР, в котором и работает по настоящее время, заведуя лабораторией. В 1958 г. В.В. Громов защищает кандидатскую, а в 1969 г. – докторскую диссертацию по химическим наукам, кроме того, в 1991 г. – диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

В.В. Громов является ведущим ученым, известным у нас в стране и за рубежом своими работами в области радиационно-стимулированных гетерогенных процессов, радиационной химии и физики твердого тела, радиохимии и радиоэкологии океана. Им опубликовано более 400 работ, в том числе девять монографий. Он также является автором двух открытий и целого ряда авторских свидетельств. В 1989 г. его работы в области радиохимии отмечены премией АН СССР имени академика В.Г. Хлопина. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций.

В.В. Громовым развивается новое научное направление в пограничной области между физической, радио-, неорганической, радиационной химией и физикой твердого тела – физическая химия радиоактивных и облученных твердых тел.

Под руководством В.В. Громова выполнен цикл исследований воздействия ионизирующего излучения на процессы растворения оксидов урана в кислых и щелочно-карбонатных средах. Им впервые сформулированы основные принципы воздействия ионизирующего и корпускулярного излучений на процессы растворения кристаллических соединений. Обобщение этих работ нашло отражение в монографиях: "Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел", В.В. Громов, 1976; "Радиационное выщелачивание окислов урана", Д. Абдулаев, В.В. Громов, 1986 г.

В.В. Громовым обнаружено новое явление – влияние поляризации твердых веществ-диэлектриков на скорость их растворения зарегистрированное в 1985 г. в качестве открытия. На основе открытой закономерности разработан новый метод регулирования скорости растворения путем поляризации твердой фазы. В.В. Громовым внесен большой вклад в изучение свойств радиоактивных твердых тел, а также процессов, протекающих с их участием: адсорбции, гетерогенного изотопного обмена растворения, формирования структуры поверхности. Обобщение данных исследований нашло отражение в монографии "Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел", В.И. Спицын, В.В. Громов, 1973 г.

В.В. Громовым было впервые теоретически обосновано и экспериментально доказано существование заряженного приповерхностного слоя у радиоактивных твердых веществ-диэлектриков. Данное ранее неизвестное явление было зарегистрировано в 1986 г. в качестве открытия. На его основе удалось корректно объяснить ранее непонятные особенности гетерогенных процессов с участием радиоактивных твердых тел.

Исследования, выполненные в области радиоэкологии океана, обобщены в двух монографиях "Искусственные радионуклиды в морской среде" В.В. Громов, В.И. Спицын, 1975 г.; "Техногенная радиоактивность Мирового океана", В.В. Громов, А.И. Москвин, В.А. Сапожников, 1986 г. Характерным для этого цикла работ является сочетание оценки влияния чисто физико-химических понятий (скорости адсорбции, склонности конкретного иона к образованию коллоидов) и чисто биологических (усвоение и перенос радиоактивных элементов по биоцепям).

Под руководством В.В. Громова выполняются исследования закономерностей радиационно-химических процессов в неорганических кристаллических веществах. Особое внимание уделяется соединениям, обладающим высокотемпературной сверхпроводимостью, а также используемым в квантовой электронике (кристаллы иттрий-алюминиевого граната, танталаты), оптически активные и фотохромные стекла; интерметаллиды лития и его кислородсодержащие соединения – перспективные материалы бланкета термоядерных реакторов. Развитие этих фундаментальных исследований привело к пониманию влияния заряжения твердых веществ-диэлектриков при их облучении на радиационные и радиационно-химические процессы. Качественный и количественный скачок в этой области стал возможен благодаря впервые разработанному В.В. Громовым с сотр. принципиально нового метода акустического зондирования пространственного распределения электрических зарядов и полей в материалах лю-

бой природы. Часть этих работ изложена в монографиях: "Электрический заряд в облученных материалах", В.В. Громов, 1982; "Радиационная физика и химия гетерогенных систем", А.Г. Котов, В.В. Громов, 1988 г.

Одновременно В.В. Громов ведет обширную педагогическую и научно-организационную работу. В 1981 г. ему присвоено ученое звание "профессор" по специальности "физическая химия". Он является членом оргкомитетов многочисленных конференций и совещаний, входит в состав научного совета РАН по радиационной физике твердого тела и межведомственного Научного совета по радиохимии.

В течение ряда лет В.В. Громов состоит в редколлегии "Журнала физической химии", а с 1998 г. является заместителем главного редактора этого журнала. Он также является членом редколлегии журнала "Материаловедение".

Коллеги и друзья поздравляют Владимира Всеволодовича с юбилеем и желают надолго сохранить огромную работоспособность, трудолюбие и то счастливое сочетание человеческих качеств, которое всегда привлекает к нему людей.

Редколлегия и редакция "Журнала физической химии" присоединяются к поздравлениям коллег и друзей.

Сдано в набор 22.12.2000 г. Подписано к печати 17.04.2001 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 405 экз. Зак. 2152

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