ISSN 0044-4537

Том 76, Номер 7

Июль 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 7 2002 Июль

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*), В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

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)

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, 2002 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 7, 2002

Квазикристаллическая модель в теории активности растворов сильных электролитов

Е. М. Кузнецова 1159

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические функции канального клатрата тиомочевины с гексахлорэтаном в интервале 5–315 K

В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, А. В. Серяков, Ю. Г. Кригер, Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин 1173

Масс-спектрометрическое определение энтальпий и энтропий расплавов системы Al_2O_3–SiO_2

С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков 1179

Термодинамические свойства N,N-диметиламинометилферроцена

Н. В. Карякин, М. С. Шейман, М. С. Козлова, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов 1186

Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость *н*-бутилферроцена

М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина 1193

Закритическое состояние полиморфных соединений типа NH_4G (G = Cl, Br) и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ (x = 0; 1)

Я. О. Шабловский 1198

Особенности термодинамических и некоторых физических свойств гексаборидов редкоземельных элементов

В. В. Новиков 1204

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитические свойства системы Fe_2O_3–Y_2O_3 в окислении аммиака

Н. И. Захарченко 1213

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ассоциация Mg-фталоцианина в диметилформамиде с водой

В. В. Сапунов 1221

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Анализ структуры метанофуллерена $C_{61}H_2$ квантово-химическими методами

В. В. Зверев, И. А. Нуретдинов 1228

Влияние сольватации на электронную структуру, спектры испускания и термодинамические характеристики образования эксиплексов

М. Г. Кузьмин, Е. В. Долотова, И. В. Соболева 1235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства компонентов системы ZnSe–CdSe

И. А. Кировская, Е. М. Буданова 1246

Молекулярно-динамическое моделирование физической адсорбции в цеолитах
В. А. Ермошин 1255

Расчет параметров адсорбционного равновесия для системы аргон–рутил
В. П. Шкилев 1261

Термодинамические характеристики гидратации сульфополистирольного катионита КРС-8п
Е. А. Крылов, А. В. Макаров, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, С. В. Буровцева 1268

Термодинамические характеристики реакций образования бутиратных комплексов эрбия в водном растворе
В. Т. Панюшкин, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленов, М. М. Арутюнян 1274

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод газо-жидкостной хроматографии в исследовании механизмов реакций полимеризации
Г. Л. Громова, Ю. А. Васильева, Н. А. Клещева, Л. М. Тимофеева, В. Г. Березкин, Д. А. Топчиев 1277

Разделение бария и иттербия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова, В. М. Гелис, В. Н. Корноухов 1283

Критерий оптимизации процесса разделения в каскаде Крэга
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1289

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Особая точка в спектрах флуоресценции молекулярных эксимеров
О. А. Хахель 1292

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зависимость энтальпий гидратации аминокислот и олигопептидов от их молекулярной структуры
В. Г. Баделин, В. И. Смирнов, И. Н. Межевой 1299

Влияние гидратированных фуллеренов C_{60} на удельную поверхностную энергию водных растворов сывороточного альбумина
С. П. Рожков, А. С. Горюнов 1303

Влияние сорбции аминокислот на структуру макропористого анионита АВ-17-2П
В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов, В. Н. Чиканов, В. А. Устиновский, М. В. Матвеева 1310

Адсорбционные и каталитические свойства β-галактозидазы
Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко 1314

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Показатель преломления газовых гидратов
В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, В. В. Феклистов 1318

Влияние условий восстановления $AgNO_3$ на характер распределения серебра в пористом стекле
В. Н. Пак, Р. Л. Вережинская, Т. М. Буркат 1324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние межфазного переноса воды на энергию Гиббса сорбции ароматических аминокислот на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме
Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова 1328

Кислотные свойства хлоридных расплавов при 600°С
В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, О. В. Демирская 1331

Термодинамические характеристики взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина со спиртами
Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева 1334

Влияние изотопного H/D-замещения и температуры на растворимость неона в метиловом спирте
Н. Г. Иванова, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева 1337

Адсорбция *н*-гексана на поверхности никеля
З. В. Псху, Е. И. Карева, В. Д. Ягодовский 1339

ХРОНИКА

Лев Александрович Блюменфельд (к 80-летию со дня рождения) 1343

Contents

Vol. 76, No. 7, 2002

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

Quasicrystalline Model in the Theory of Activity of Strong Electrolyte Solutions
E. M. Kuznetsova 1159

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Functions of the Channel Clathrate of Thiourea with Hexachloroethane in the Temperature Range 5–315 K
V. N. Naumov, G. I. Frolova, A. V. Seryakov, Yu. G. Kriger, G. N. Chekhova, and Yu. V. Shubin 1173

A Mass Spectrometric Determination of the Enthalpies and Entropies of Al_2O_3–SiO_2 Melts
S. I. Shornikov and I. Yu. Archakov 1179

The Thermodynamic Properties of N,N-Dimethylaminomethylferrocene
N. V. Karyakin, M. S. Sheiman, M. S. Kozlova, G. P. Kamelova, V. N. Larina, and A. S. Smirnov 1186

The Standard Enthalpy of Formation and Low-Temperature Heat Capacity of *n*-Butylferrocene
M. S. Kozlova, N. V. Karyakin, M. S. Sheiman, G. P. Kamelova, and V. N. Larina 1193

The Supercritical State of NH_4G (G = Cl, Br) and $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ (x = 0; 1) Polymorphs
Ya. O. Shablovskii 1198

Characteristics of the Thermodynamic and Some Physical Properties of Rare-Earth Metal Hexaborides
V. V. Novikov 1204

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Catalytic Properties of the Fe_2O_3–Y_2O_3 System for the Oxidation of Ammonia
N. I. Zakharchenko 1213

PHYSICAL CHEMISTRY OS SOLUTIONS

Association of Mg-Phthalocyanine in Solutions of Dimethylformamide with Water
V. V. Sapunov 1221

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Quantum-Chemical Study of the Structure of Methanofullerene $C_{61}H_2$
V. V. Zverev and I. A. Nuretdinov 1228

The Influence of Solvation on the Electronic Structure, Emission Spectra, and Thermodynamic Characteristics of Formation of Exciplexes
M. G. Kuz'min, E. V. Dolotova, and I. V. Soboleva 1235

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Adsorption Properties of the ZnSe–CdSe System Components
I. A. Kirovskaya and E. M. Budanova 1246

A Molecular-Dynamics Simulation of Physical Adsorption in Zeolites
V. A. Ermoshin 1255

Calculations of Adsorption Equilibrium Parameters for the Argon–Rutile System
V. P. Shkilev 1261

The Thermodynamic Characteristics of Hydration of Sulfopolysterene Cationite KRS-8p
E. A. Krylov, A. V. Makarov, I. B. Rabinovich, N. V. Karyakin, and S. V. Burovtseva 1268

Thermodynamic Characteristics of Formation of Erbium Butyrate Complex in Aqueous Solutions
V. T. Panyushkin, T. P. Storozhenko, V. I. Zelenov, and M. M. Arutyunyan 1274

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Study of Polymerization Mechanisms by Gas–Liquid Chromatography
G. L. Gromova, Yu. A. Vasil'eva, N. A. Kleshcheva, L. M. Timofeeva, V. G. Berezkin, and D. A. Topchiev 1277

Separation of Barium and Ytterbium by Complexation Displacement Chromatography
E. A. Chuveleva, L. A. Firsova, V. M. Gelis, and V. N. Kornoukhov 1283

A Criterion of Optimal Separation in the Craig Cascade
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 1289

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

A Characteristic Point in Fluorescence Spectra of Molecular Excimers
O. A. Khakhel' 1292

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of the Molecular Structure on the Enthalpies of Hydration of Amino Acids and Oligopeptides
V. G. Badelin, V. I. Smirnov, and I. N. Mezhevoi 1299

Effect of Hydrated Fullerenes C_{60} on the Specific Interfacial Energy in Aqueous Solutions of Serum Albumin
S. P. Rozhkov and A. S. Goryunov 1303

Effect of Sorption of Amino Acids on the Structure of AV-17-2P Macroporous Anionite
V. F. Selemenev, A. N. Zyablov, V. N. Chikanov, V. A. Ustinovskii, and M. V. Matveeva 1310

Adsorption and Catalytic Properties of β-Galactosidase
L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, and O. S. Pilipenko 1314

OTHER PROBLEMS OF PHYSISCAL CHEMISTRY

Refractive Index of Gaseous Hydrates
V. P. Mel'nikov, A. N. Nesterov, and V. V. Feklistov 1318

Influence of Conditions of $AgNO_3$ Reduction on the Character of Silver Distribution in a Porous Glass
V. N. Pak, R. L. Verezhinskaya, and T. M. Burkat 1324

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of the Interphase Transfer of Water on the Gibbs Free Energy of Sorption of Aromatic Amino Acids on KU-2-8 Sulfocationite in the H Form
D. L. Kotova and T. A. Krysanova 1328

Acidic Properties of Chloride Melts at 600°C
V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, and O. V. Demirskaya 1331

Thermodynamic Characteristics of the Interaction of Zinc(II) Tetraphenylporphyrin with Alcohols
N. Sh. Lebedeva, A. I. V'yugin, and N. A. Pavlycheva 1334

Effect of H/D Isotope Exchange and the Temperature on the Solubility of Neon in Methanol
N. G. Ivanova, E. V. Ivanov, V. K. Abrosimov, and E. Yu. Lebedeva 1337

Adsorption of *n*-Hexane on Nickel Surface
Z. V. Pshu, E. I. Kareva, and V. D. Yagodovskii 1339

CHRONICLE

Lev Aleksandrovich Blyumenfel'd (To the 80th Birthday) 1343

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1159–1172

УДК 541.123.22

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ТЕОРИИ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2002 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Приведен новый вывод уравнения, предложенного автором ранее на основе квазикристаллической модели и представляющего концентрационную зависимость коэффициента активности сильных электролитов в растворах. Дан обзор работ, в которых эта модель нашла практическое применение при решении различных задач.

Вывод анализируемого уравнения дан в [1, 2], хотя сама формула с иллюстрацией ее эффективности в описании концентрационной зависимости коэффициента активности в растворах была опубликована раньше – в 1982 г. [3]. В настоящей работе рассмотрен новый вариант вывода, более простой и позволяющий детально оценить роль вкладов отдельных слагаемых в этом уравнении. Вывод основан на использовании теоремы вириала Клаузиуса в форме, представленной в [4]:

$$pV = NkT - \frac{1}{3}\sum_i \frac{d\varphi}{d\ln r}, \qquad (1)$$

где φ – потенциал парного взаимодействия, r – расстояние между частицами.

В терминах осмотического коэффициента ϕ выражение следует переписать в виде

$$\frac{pV}{\nu NkT} = 1 - \frac{1}{3\nu NkT}\sum_i \frac{d\varphi}{d\ln r}$$

или

$$\phi - 1 = -\frac{M}{3\nu kT}\frac{d\varphi}{d\ln r}, \qquad (2)$$

где суммирование заменено введением произведения MN, величина M подобна постоянной Маделунга, ν – число ионов в формульном составе электролита, $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Следовательно, решение поставленной выше задачи (возможности теоретического расчета ϕ) сводится к расшифровке членов M и $d\varphi/d\ln r$.

В разбавленных растворах при достаточно большом удалении ионов друг от друга их потенциальная энергия обусловлена силами кулоновского притяжения разнозарядных ионов, потенциал парного взаимодействия которых определяется равенством:

$$\varphi_{1,2}(r) = -z_+z_-e_0^2/\varepsilon r. \qquad (3)$$

С ростом концентрации электролита расстояние между ионами уменьшается, поэтому необходим учет сил отталкивания и поляризационного эффекта. Последний возникает в результате дополнительного смещения зарядов в одном ионе, например, в катионе с поляризуемостью α_+ за счет напряженности электрического поля другого иона (например, аниона), характеризуемого выражением e_0z_-/r^2. Потенциальная энергия такого взаимодействия описывается равенством:

$$\Delta\varphi_{\text{п}} = -\frac{1}{2}\alpha_+E^2 = -\frac{1}{2}\alpha_+\frac{e_0^2z_-^2}{r^4}.$$

Учет вклада обоих ионов и величины диэлектрической проницаемости среды приводит к дополнительному слагаемому в парном потенциале:

$$\Delta\varphi^{\Sigma} = -\frac{e_0^2(\alpha_+z_-^2 + \alpha_-z_+^2)}{2\varepsilon r^4} = -\frac{z_+z_-e_0^2\Phi}{2\varepsilon r^4}, \qquad (4)$$

где

$$\Phi = \alpha_+\nu_+/\nu_- + \alpha_-\nu_-/\nu_+. \qquad (5)$$

Суммируя составляющие, представленные равенствами (3) и (4), получим

$$\varphi_{1,2}(r) = -\frac{z_+z_-e_0^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r} + \frac{\Phi}{2r^4}\right). \qquad (6)$$

В отличие от кристалла, где ионы колеблются вблизи положения равновесия, в растворе заряженные частицы совершают трансляционное движение и могут находиться в любой точке отрезка r, соединяющего ион с его ближайшими соседями. Это отличие может быть учтено одним из двух способов: 1) с помощью корреляционной функции распределения, 2) путем усреднения потенциала по "физически" бесконечно малому объему, понятие о котором ввел Лоренц.

Выберем в качестве такого объема элементарную ячейку с радиусом d – средним расстоянием между ионами, и представим среднее значение потенциала в виде

$$\bar{\varphi}_{1,2} = \int_{d_0}^{d} \varphi_{1,2}(r) d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \Big/ \frac{4}{3}\pi d^3 = \frac{3}{d^3}\int_{d_0}^{d} \varphi_{1,2}(r) r^2 dr,$$

где d_0 – расстояние максимального сближения ионов.

Известно, что наиболее вероятная энергия поступательного движения RT составляет 2/3 от средней (3/2)RT. Предположим, что между средним потенциалом и наиболее вероятным существует та же аналогия, тогда

$$\varphi^{\omega} = \frac{2}{d^3}\int_{d_0}^{d} \varphi_{1,2}(r) r^2 dr. \qquad (7)$$

При замене $\varphi_{1,2}(r)$ в подынтегральной части выражения (7) правой частью равенства (6) с последующим интегрированием в указанных пределах получим

$$\varphi^{\omega} = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon d^3}\left[(d^2 - d_0^2) - \left(\frac{\Phi}{d} - \frac{\Phi}{d_0}\right)\right]. \qquad (8)$$

В разбавленных растворах $d \longrightarrow \infty$, и выражение (8) превращается в обычный кулоновский потенциал:

$$\varphi^{\omega} = -z_+ z_- e_0^2/\varepsilon d.$$

Потенциал парного взаимодействия в форме (8) отражает вклады наиболее важных сил: кулоновское притяжение, отталкивание (путем учета кообъема ионов), поляризационный эффект.

Величина M в равенстве (2) отражает многочастичные взаимодействия ионов, которые зависят как от структуры, так и от типа зарядов ионов. Впрочем, не следует ожидать полной аналогии между свойствами кристалла и раствора, хотя бы вследствие трансляционного движения ионов в растворе. Согласно [5], постоянная Маделунга в расплаве KCl составляет ~4/6 от значения, характерного для кристалла, (1.748), т.е. 1.165.

Примем, что в растворе сильных электролитов величина M определяется выражением:

$$M = \pi q/2\sqrt{2}, \qquad (9)$$

где

$$q^2 = (z_+^2 \nu_+ + z_-^2 \nu_-)/2 = \\ = z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-)/2 = z_+ z_- \nu/2. \qquad (10)$$

Для 1,1-электролита $q = 1$, поэтому в соответствии с (9), $M = 1.111$, что не противоречит аналогичной характеристике в расплаве, так как в растворе она должна быть меньше.

Перепишем уравнение (8) в виде

$$\varphi^{\omega}(d) = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon}\left[\frac{1}{d} - \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)\frac{1}{d^3} - \frac{\Phi}{d^4}\right],$$

что позволяет выразить производную $d\varphi^{\omega}/d\ln r$, соответствующую выражению $d\varphi^{\omega}/d\ln d$,

$$\frac{d\varphi^{\omega}}{d\ln d} = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon}\left[-\frac{1}{d} + \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)\frac{3}{d^3} + \frac{4\Phi}{d^4}\right]. \qquad (11)$$

Среднее расстояние между ионами d представим в форме известного соотношения:

$$d, \text{ см} = (1000/\nu c N_A)^{1/3},$$

которое заменим менее точным, но более удобным для дальнейших выкладок равенством:

$$d = (1000/\nu m N_A)^{1/3}. \qquad (12)$$

При подстановке (11) в (2) с учетом (9) и (12) получим

$$\phi - 1 = \frac{\pi q z_+ z_- e_0^2}{3\nu k T 2\sqrt{2}\varepsilon}\left[-\frac{\nu^{1/3} m^{1/3} N_A^{1/3}}{10} + \right. \\ \left. + \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)\frac{3\nu m N_A}{1000} + \frac{4\Phi \nu^{4/3} m^{4/3} N_A^{4/3}}{10000}\right]. \qquad (13)$$

Рассмотрим частный вид этого уравнения для водного раствора ($\varepsilon = 78.25$, $T = 298.15$ K). При подстановке величин e_0, N_A, взятых из справочной литературы, получим формулу для расчета $\phi - 1$ в следующем виде:

$$\phi - 1 = z_+ z_- q\left[-\frac{0.223913}{\nu^{2/3}} m^{1/3} + \right. \\ \left. + 0.00479031\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)m + 0.0005394 \nu^{1/3} \Phi m^{4/3}\right], \qquad (14)$$

причем расстояние d_0 выражено в Å, а Φ – в Å^3.

Используя известное соотношение из [6]:

$$\ln\gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) d\ln m,$$

получим выражение для концентрационной зависимости логарифма среднеионного коэффициента активности в водных растворах при 298.15 K:

$$\ln\gamma_{\pm} = z_+ z_- q[-0.89565 m^{1/3}/\nu^{2/3} + \\ + 0.0095806(d_0^2 - \Phi/d_0)m + 0.00094395 \nu^{1/3} \Phi m^{4/3}]. \qquad (15)$$

Уравнения (14) и (15) содержат всего один свободно варьируемый параметр d_0, так как инфор-

Таблица 1. Сравнение опытных величин ϕ_{NaCl} и ϕ_{LiCl} [9] с результатами расчета по формуле (14) для водного раствора при 298.15 K (δ – отклонение, %)

m	(14)	[9]	δ	m	(14)	[9]	δ
NaCl				LiCl			
0.1	0.943	0.932	1.2	0.1	0.951	0.942	1.0
1.0	0.941	0.936	0.5	2.0	1.165	1.142	2.0
2.0	0.988	0.983	0.5	4.0	1.463	1.443	1.4
3.0	1.046	1.045	0.1	5.0	1.619	1.611	0.5
4.0	1.111	1.116	0.4	6.0	1.778	1.786	0.4
5.0	1.178	1.192	1.2	10.0	2.426	2.463	1.5
6.0	1.249	1.271	1.7	12.0	2.756	2.728	1.0

Примечание. Использованы Ф = 3.37 и 2.99 Å [7] и d_0 = 4.184 и 5.975 Å для NaCl и LiCl соответственно.

мацию о поляризуемости ионов (в кристаллической фазе) можно получить из справочной литературы, например, из [7].

У электролитов, представленных малогидратированными ионами, величина d_0 близка к сумме кристаллографических радиусов этих ионов по Гольдшмидту (r_0). Например, для KCl и KBr значение d_0 = 3.102 и 3.300 Å, r_0 = 1.33 + 1.81 = 3.14 и 1.33 + 1.96 = 3.29 Å соответственно. У электролитов, содержащих ионы лития и натрия, $d_0 > r_0$. Если в состав электролита входят ионы с большой величиной поляризуемости, то $d_0 < r_0$.

При обобщении корреляции между d_0 и r_0 для галогенидов одноатомных ионов была обнаружена эмпирическая формула их связи. Для водных растворов при 298.15 K она имеет вид

$$d_0 = r_0\left[1 + (1.06)^{z^2}\frac{r_{ан}}{r_{кат}}s^{3/2}\ln\frac{1.327z}{r_{кат}}\right]^{1/z}, \qquad (16)$$

где s – коэффициент корреляции. Для однозарядных катионов он равен единице, для многозарядных – определяется отношением суммы радиусов атомов, составляющих электролит, к сумме радиусов их ионов. Формула (16) позволяет оценивать величину d_0. Сравним значения d_0 некоторых электролитов, рассчитанные по формуле (16) и определенные по уравнению (15) с привлечением экспериментальных значений $\gamma_\pm$ из [8]:

Электролит	LiCl	NaCl	KBr	$SrBr_2$	$LaCl_3$
(16)	5.975	4.446	3.269	5.257	4.700
(15)	5.975	4.184	3.300	5.228	4.7214

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДЕЛИ АВТОРА С ДРУГИМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ОПИСАНИЯ $\gamma_\pm$

1. Расчет $\gamma_\pm$ по модели Баха ограничен описанием растворов 1.1- и 2.1-электролитов и имеет невысокий концентрационный предел: для 1.1-электролитов он равен $4m$. Преимущество формулы автора для разбавленных растворов перед аналогичными вычислениями по Баху и Раффу было проиллюстрировано в [6].

2. Концентрационный предел описания ϕ_{NaCl} и ϕ_{LiCl} в работах Глюкауфа достаточно высок при двух свободно варьируемых параметрах. Те же характеристики в том же диапазоне концентраций с достаточной степенью точности можно описать по уравнению (14) при одном свободно варьируемом параметре (табл. 1).

3. Сравнение результатов расчета по Питцеру и уравнению (15) представлено в табл. 2. Напомним, что в методе Питцера используются два общих параметра для данного типа электролита и три индивидуальных. Согласно табл. 2, при средних концентрациях результаты расчета по Питцеру и Кузнецовой близки, при более высоких концентрациях формула Кузнецовой лучше описывает эксперимент, чем метод Питцера. Аналогичное сравнение можно привести и для других методов описания. Уравнение (15) позволяет рассчитывать $\gamma_\pm$ в водном растворе в широком диапазоне изменения не только концентраций, но и самих величин коэффициентов: от 0.015 для $Al_2(SO_4)_3$ [1] до 140 для MgI_2 [1] и 721 для $UO_2(ClO_4)_2$ [2].

На основании изложенного выше можно утверждать, что предложенный автором метод описания $\gamma_\pm$ и ϕ в растворах сильных электролитов является достаточно эффективным и имеет явные преимущества перед другими способами описания благодаря не только простоте вычислений, но и минимальному объему информации, необходимой для расчетов.

Сверхвысокие концентрации

Рассмотренная выше задача была решена на уровне МакМиллана–Майера: электролит представлен на молекулярном уровне, а растворитель –

Таблица 2. Сравнение результатов расчета $\gamma_\pm$ для KBr, $SrBr_2$, $LaCl_3$ в водном растворе при 298.15 K по Питцеру (I) и Кузнецовой (II) с опытными величинами из [11] (III)

m	KBr			$SrBr_2$			$LaCl_3$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0.1	0.761	0.777	0.772	0.53	0.55	0.53	0.34	0.34	0.34
0.5	0.656	0.670	0.657	0.48	0.48	0.47	0.28	0.27	0.27
1.0	0.618	0.625	0.617	0.52	0.55	0.54	0.37	0.34	0.34
2.0	0.604	0.596	0.593	0.90	0.93	0.91	0.87	0.84	0.83
3.0	0.623	0.594	0.595	1.76	1.79	1.79	2.02	2.63	2.69
4.0	0.660	0.606	0.608	3.68	3.68	3.90	4.06	9.23	9.20
5.0	0.714	0.627	0.626						

Примечание. Для KBr, $SrBr_2$ и $LaCl_3$ использованы следующие параметры: d_0 = 3.300, 5.228 и 4.7214 Å; Ф = 5.49, 9.12 и 8.88 $Å^3$ соответственно.

Таблица 3. Сравнение рассчитанных и опытных величин $\gamma_\pm$ [8, 11] для HNO_3 и KOH в водных растворах при 298.15 K

$HNO_3(d_m^2 = d_0^2 \sim \beta c)$									$KOH(d_m^3 = d_0^3 \sim bm^3)$							
m	Расчет	[11]	m	Расчет	[11]	m	Расчет	[11]	m	Расчет	[8]	[11]	m	Расчет	[8]	[11]
0.005	0.909	0.927[8]	9.0	1.570	1.550	19.0	2.499	2.506	0.1	0.789	0.798	0.776	12.0	9.90	10.5	9.94
0.01	0.823	0.823[8]	10.0	1.687	1.679	20.0	2.571	2.571	0.5	0.743	0.732	0.712	13.0	12.56	13.2	12.50
0.1	0.790	0.791	11.0	1.800	1.809	21.0	2.610	2.626	1.0	0.770	0.756	0.735	14.0	15.80	15.80	15.65
0.5	0.725	0.720	12.0	1.908	1.929	22.0	2.656	2.675	2.0	0.901	0.888	0.863	15.0	19.70	19.6	19.35
1.0	0.730	0.724	13.0	2.012	2.035	23.0	2.675	2.711	3.0	1.102	1.081	1.054	16.0	24.3	24.6	23.6
2.0	0.792	0.781	14.0	2.109	2.131	24.0	2.728	2.740	4.0	1.378	1.352	1.314	17.0	29.5	–	28.7
3.0	0.882	0.856	15.0	2.200	2.216	25.0	2.757	2.768	6.0	2.22	2.20	2.15	18.0	35.2	–	34.4
4.0	0.985	0.950	16.0	2.284	2.291	26.0	2.781	2.788	7.0	2.85	2.88	2.80	19.0	41.4	–	40.8
5.0	1.097	1.054	17.0	2.363	2.318	27.0	2.795	2.803	8.0	3.67	3.77	3.65	21.0	53.3		55.4
6.0	1.213	1.168	18.0	2.434	2.436	28.0	2.813	2.818	9.0	4.71	4.86	4.72	нас. р–р/			
7.0	1.332	1.290				29.0	2.821	2.829	10.0	6.06	6.22	6.05				
8.0	1.451	1.414				30.0	2.838	2.837	11.0	7.76	8.10	7.80				

Примечание. Использованы следующие значения параметров: Ф = 2.94 $Å^3$, d_0^2 = 178.59 $Å^3$, $b = 4.0897 \times 10^{-3}$ для KOH и Ф = 3.73 $Å^3$, d_0^2 = 27.4646 $Å^2$, β = 1.2432 для HNO_3.

макроскопически в виде бесструктурной среды с определенным значением диэлектрической проницаемости. Условие такого решения приводит к необходимости наличия свободно варьируемых параметров, которые бы в неявном виде отразили всю совокупность сложных взаимодействий электролит–растворитель. Такая роль отведена параметру d_0. В примерах описания, представленных выше, концентрация раствора не превышала значения 12 m. Для такого концентрационного интервала использовалась гипотеза постоянства величины d_0. В соответствии с физической картиной структуры раствора, это постоянство в более широком диапазоне концентраций должно утратить силу.

В работе [12] была рассмотрена возможность расширения концентрационного интервала описания $\gamma_\pm$ за счет введения второго свободно варьируемого параметра, отражающего изменение d_0. В связи с этим в уравнении (15) параметр d_0 был заменен на другой (d_m), являющийся функцией концентрации. Были рассмотрены разные виды зависимости d_m от концентрации. Оказалось, что $f(c)$, как правило, лучше описывает необходимые изменения, чем $f(m)$. К сожалению, отсутствие в литературе величин плотности при сверхвысоких концентрациях, необходимых для перевода одних

единиц концентрации в другие, заставило использовать и форму зависимости $f(m)$.

В табл. 3 в качестве примера такого описания приведены результаты расчета $\gamma_\pm$ в широком диапазоне изменения концентрации, где они сравнены с опытными значениями [8, 11].

Из табл. 3 следует, что квазикристаллическая модель дает возможность описания $\gamma_\pm$ в очень широком диапазоне концентраций.

Приведенная форма уравнения

Идея нахождения приведенной формы уравнения состояния в термодинамике берет свое начало от Ван-дер-Ваальса, пытавшегося при использовании переменных $p/p_{кр}$, $V/V_{кр}$, $T/T_{кр}$ найти универсальный способ описания свойств веществ вне зависимости от их индивидуальных особенностей. Нами в [13] была рассмотрена возможность решения подобной задачи в отношении свойств растворов сильных электролитов.

Уравнение (15) содержит три параметра. Следовательно, для вывода приведенной формы уравнения необходимы три уравнения связи. Существуют лишь два таких уравнения: равенство (15) и условие минимума зависимости $\ln\gamma_\pm$ от m, характерное для большой группы электролитов. По этой причине ограничим уравнение (15) двумя слагаемыми, представив его в виде:

$$\ln\gamma_\pm = -am^{1/3} + bm, \qquad (17)$$

что эквивалентно пренебрежению вклада поляризационного эффекта, которое допустимо при невысоких концентрациях и малых значениях поляризуемости ионов.

Решение задачи для уравнения (17) было рассмотрено в [13]. Здесь мы приведем лишь результат:

$$\frac{\ln\gamma_\pm}{-\ln\gamma_\pm^{min}} = -1.5(m/m^{min})^{1/3} + 0.5(m/m^{min}) \qquad (18)$$

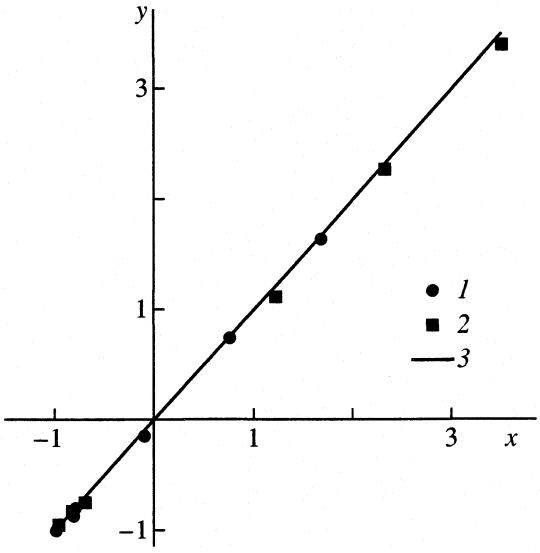


Иллюстрация эффективности уравнения (18); $y = -\ln\gamma_\pm^э/\ln\gamma_\pm^{min}$, $x = -1.5(m/m^{min})^{1/3} + 0.5m/m^{min}$; *1* – $LaCl_3$, *2* – $MgCl_2$, *3* – расчет.

и проиллюстрируем эффективность (18) на примерах описания свойств некоторых электролитов.

В табл. 4 результаты расчета $\gamma_\pm$ по формуле (18) сравниваются с экспериментальными величинами $\gamma_\pm^э$. На рисунке проиллюстрирована зависимость (18) для водных растворов $LaCl_3$ и $MgCl_2$ при 298.15 K. Экспериментальные точки, полученные для разных концентраций, практически совпадают с теоретической прямой, проведенной под углом в 45°. Оба электролита, разные по свойствам, при их описании уравнением (18) "утрачивают" свои индивидуальные особенности. Анализ отклонения X (отношения левой и правой частей уравнения (18)) от единицы может быть использован в качестве критерия корректности полученных опытных значений $\gamma_\pm$. Оценка откло-

Таблица 4. Сравнение результатов расчета $\gamma_\pm$ по формуле (18) для $LaCl_3$, $MgCl_2$, CsF в водных растворах при 298.15 K с экспериментальными величинами из [11]

m	(18)	[11]	m	(18)	[11]	m	(18)	[11]	m	(18)	[11]	m	(18)	[11]
$LaCl_3$						$MgCl_2$			CsF					
0.1	0.334	0.314	2.0	0.868	0.825	0.1	0.529	0.528	0.1	0.788	0.783	5.0	1.160	1.141
0.5	0.264	0.266	2.5	1.513	1.436	0.5	0.480	0.490	0.5	0.716	0.717	6.0	1.363	1.338
0.7	0.283	0.285	3.0	2.72	2.69	1.0	0.590	0.569	1.0	0.713	0.724	7.0	1.611	1.506
1.0	0.342	0.342	4.0	9.46	9.20	3.0	2.50	2.32	2.0	0.769	0.786	8.0	1.91	1.92
1.4	0.477	0.470				4.0	5.80	5.53	4.0	0.996	0.995	10.0	2.73	2.75
						5.0	13.96	13.92						

Примечание. Для $LaCl_3$, $MgCl_2$ и CsF использованы соответственно $m^{min} = 0.41$, 0.350 и 0.775, $\gamma_\pm^{min} = 0.261$, 0.471 и 0.710.

Таблица 5. Величины X для различных значений m в растворе CsF при 298.15 K

m	X	m	X	m	X	m	X
0.1	1.03	1.0	1.04	5.0	0.81	8.0	1.00
0.5	1.00	2.0	0.92	6.0	0.94	10.0	1.01

нения X от единицы для отдельных результатов измерения коэффициентов активности $\gamma_\pm$ в водном растворе CsF при 298.15 K приведена в табл. 5.

Следует отметить, что несмотря на ограничение условий при выводе уравнения (18), полученная формула имеет более широкий концентрационный диапазон применения, чем следовало бы ожидать. Вероятно, как и в случае термодинамического подобия, в ходе исключения параметров a и b происходит подкорректировка, отчасти восполняющая отсутствие третьего параметра.

Коэффициент активности в многокомпонентной смеси

Реализация модельного описания свойств растворов индивидуальных электролитов не дает основания для утверждения о решении проблемы в целом. Для признания его теорией необходим не только охват широкого концентрационного диапазона описания $\gamma_\pm$, но и эффективность его в прогнозировании свойств многокомпонентной смеси.

Описание коэффициентов активности в растворах многокомпонентной смеси на основании параметров, характеризующих отдельные электролиты, представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Число сочетаний образования возможных смесей безгранично велико по сравнению с набором индивидуальных компонентов. Реализация описания многокомпонентной системы на основе свойств веществ ее составляющих адекватна получению информации о таких системах наиболее простым путем. Основным звеном в цепи решения этой задачи является выбор формы закона аддитивности.

В работе [14] при описании свойств бинарной смеси 1.1-электролитов алгоритм аддитивности был применен к избыточной энергии Гиббса системы, согласно которому, она была представлена суммой тех же характеристик отдельных компонентов, причем роль связующего фактора играла мольно-объемная доля y:

$$G^{ex} = \sum_i G_i^{ex} y_i.$$

Такой подход позволил рассчитать коэффициенты активности, согласующиеся с экспериментальными в системах LiCl–KCl, LiCl–NaCl, LiCl–CsCl в интервале концентраций 1.0–6.0 m с изменением мольной доли компонента от 0.2 до 0.8. Было показано, что правило Харнеда является математическим следствием уравнения, выведенного автором [14].

Распространение этого варианта решения на многокомпонентные смеси любого типа зарядов ионов к положительным результатам не привело. Следовательно, рассмотренная форма аддитивности не отражает общей закономерности и справедлива лишь для частного случая.

Согласно выводу, рассмотренному выше для ϕ и $\gamma_\pm$ в случае системы, содержащей m молей электролита, можно записать

$$U^{ex} = MN_A\varphi^{\omega}m. \qquad (19)$$

Полагая справедливым приближенное равенство $G^{ex} = U^{ex}$ и учитывая соотношения (8)–(10) и (12), перепишем уравнение (19) в форме:

$$G^{ex} = -\frac{\pi Q^{3/2} e_0^2 m^2 N_A^2}{\sqrt{2}\varepsilon \times 1000}\left[(d^2 - d_0^2) - \left(\frac{\Phi}{d} - \frac{\Phi}{d_0}\right)\right], \qquad (20)$$

где $Q = q^2$ для индивидуального электролита.

При решении задачи в общем случае закон аддитивности был применен к отдельным слагаемым уравнения (20), а именно

$$Q_{см} = \sum_i x_i q_i^2, \quad x_i = m_i \Big/ \sum_i m_i, \quad m_{см} = m = \sum_i m_i,$$

$$d_{см} = \left(1000/N_A \sum_i \nu_i m_i\right)^{1/3}, \quad \nu_i = \nu_+ + \nu_-,$$

$$\Phi_{см} = \sum_i \Phi_i y_i,$$

$d_{0,\,см}^2 = d_0^2 = \sum_i d_{0,i}^2 y_i$, $y_i = \beta_i m_i \Big/ \sum_i \beta_i m_i$, причем $i > 1$, β – параметр, характеризующий отношение объемного фактора i-того компонента и "первого", выбранного произвольным образом:

$$\beta_i = \frac{\nu_{+i}^{1/3} r_{+i} + \nu_{-i}^{1/3} r_{-i}}{\nu_{+1}^{1/3} r_{+1}^{1/3} + \nu_{-1}^{1/3} r_{-1}},$$

а r – ионный радиус катиона или аниона электролита i. Дальнейший ход решения задачи традиционен:

$$\mu_{\pm j}^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\nu_j N_A \partial m_j}\right)_{p,T,m_i}, \quad kT\ln\gamma_{\pm j} = \mu_{\pm j}^{ex},$$

но отличается громоздкостью алгебраических выкладок. Вывод уравнения опубликован в [15].

Таблица 6. Сравнение рассчитанных по (21) и опытных [17] значений $\gamma_\pm$ NaCl в системе NaC(l)–$CaCl_2$(2)–H_2O при 298.15 K

m_1	m_2	(21)	[17]	m_1	m_2	(21)	[17]
0.2000	0.3097	0.645	0.665	1.8000	0.4184	0.723	0.718
0.2060	0.1877	0.662	0.672	1.8006	0.6117	0.754	0.755
0.8602	0.2080	0.664	0.661	1.8011	0.8871	0.807	0.819
1.2114	0.3110	0.673	0.677				

Примечание. Для NaCl и $CaCl_2$ использованы следующие параметры: d_0 = 4.184 и 5.037Å, Φ = 3.37 и 6.47 Å^3.

Ниже приведена форма зависимости для коэффициента активности при 298.15 K:

$$\ln\gamma_{\pm j} = -\left[1.34348m^{1/3}/\nu_j\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{2/3}\right]\times$$

$$\times\left(\Gamma - (2/3)\nu_j Q^{3/2}\Big/\sum_i \nu_i x_i\right) + \frac{0.0095806m}{\nu_j}\left\{\Gamma\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)+\right.$$

$$\left.+\left(Q^{3/2}\beta_j\Big/\sum_i x_i\beta_i\right)\left[(d_{0j}^2 - \bar{d}_0^2)\left(1+\frac{\Phi}{2\bar{d}_0^3}\right) - \frac{\Phi_j - \Phi}{\bar{d}_0}\right]\right\} + \quad (21)$$

$$+\frac{0.00080905m^{4/3}}{\nu_j}\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{1/3}\times$$

$$\times\left[\left(\Gamma + (1/3)\nu_j Q^{3/2}\Big/\sum_i x_i\nu_i\right)\Phi + \right.$$

$$\left.+ Q^{3/2}\beta_j(\Phi_j - \Phi)\Big/\sum_i x_i\beta_i\right],$$

причем $\Gamma = 0.5Q^{3/2} + 1.5Q^{1/2}q_j^2$

Эффективность уравнения (21) была проверена путем расчета $\gamma_\pm$ в многочисленных бинарных и тройных смесях электролитов в широком диапазоне изменения концентрации и состава компонентов и сравнения полученных величин с опытными значениями [16]. В качестве иллюстрации в табл. 6 и 7 приведены данные для двух таких систем. Как видно из табл. 6, 7, согласие между расчетом и экспериментом вполне хорошее.

АКТИВНОСТЬ ВОДЫ

Решение вопросов экологии водоемов и атмосферы Земли (капли водного раствора концентрированных кислот не замерзают в высших слоях атмосферы и служат источником разрушения озонового слоя) тесно связано с возможностью описания активности воды как функции концентрации и температуры.

Активность воды в растворах одного электролита

Вывод уравнения зависимости активности воды от концентрации электролита может быть осуществлен двумя способами. Наиболее простым вариантом вывода является подстановка выражения ϕ из (14) в известное соотношение

$$\phi = -n_1\ln a_w/\nu m,$$

которая приводит к искомому уравнению:

$$\ln a_w = \frac{1}{55.508}\{-\nu m + z_+z_-q[0.22391\nu^{1/3}m^{4/3} - \quad (22)$$

$$-0.004790\nu(d_0^2 - \Phi/d_0)m^2 - 0.0005394\Phi\nu^{4/3}m^{7/3}]\},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$, а 55.508 = n_1 – число молей воды в 1 кг массы.

Второй способ вывода представляет совместное решение уравнения Гиббса–Дюгема и (15) с последующим интегрированием полученного результата, который естественно приводит к форме зависимости, идентичной (22). Проверка эффективности этого уравнения в описании a_w была проведена путем вычисления активности воды для широкого круга электролитов и сравнения полученных значений с экспериментальными величинами. Была рассчитана активность воды в растворах 1.1-электролитов (результаты опубли-

Таблица 7. Сравнение вычисленных по (21) и опытных [18] значений $\gamma_{\pm HCl}$ в системе HCl(1)–NaCl(2)–$LaCl_3$(3)–H_2O при 298.15 K

m_1	m_2	m_3	(21)	[18]
0.229	0.441	0.062	0.74	0.74
0.489	0.296	0.042	0.77	0.76
0.727	1.238	0.190	1.01	1.05
1.484	0.845	0.127	1.10	1.10
2.182	0.487	0.063	1.19	1.13
1.249	2.173	0.320	1.58	1.54
2.483	1.372	0.211	1.76	1.80
3.713	0.883	0.107	2.08	2.01

Примечание. Для HCl, NaCl и $LaCl_3$ использованы следующие параметры: d_0 = 6.120, 4.184 и 4.7214 Å, Φ = 2.99, 3.37 и 8.88 Å^3.

Таблица 8. Сравнение рассчитанных (I) и опытных (II) значений [11, с. 361] активности воды в растворе HCl

m	I	II	m	I	II	m	I	II	m	I	II
0.294	0.990	0.99	2.54	0.891	0.89	4.37	0.782	0.78	7.64	0.560	0.56
0.750	0.980	0.98	2.72	0.881	0.88	4.68	0.762	0.76	7.94	0.540	0.54
0.833	0.970	0.97	2.90	0.871	0.87	4.98	0.743	0.74	8.25	0.519	0.52
1.079	0.960	0.96	3.07	0.861	0.86	5.28	0.723	0.72	8.56	0.498	0.50
1.313	0.950	0.95	3.24	0.852	0.85	5.87	0.682	0.68	8.87	0.477	0.48
1.536	0.940	0.94	3.41	0.842	0.84	6.16	0.662	0.66	9.20	0.455	0.46
1.749	0.930	0.93	3.58	0.832	0.83	6.45	0.642	0.64	9.54	0.434	0.44
1.957	0.920	0.92	3.74	0.822	0.82	6.74	0.622	0.62	9.90	0.417	0.42
2.16	0.910	0.91	3.90	0.812	0.81	7.04	0.602	0.60	10.27	0.388	0.40
2.36	0.900	0.90	4.06	0.802	0.80	7.33	0.581	0.58			

Примечание. Параметры HCl приведены в табл. 7.

кованы в [19]), в растворах 2.1-, 3.1- и 2.3-электролитов (результаты опубликованы в [20]). В настоящей работе для иллюстрации представлены результаты расчета активности воды в растворах HCl из [16] (табл. 8).

Активность воды в многокомпонентной смеси электролитов

Вывод искомого уравнения был осуществлен в [21] на основе уравнения Гиббса–Дюгема с учетом концентрационной зависимости коэффициента активности каждого компонента в форме уравнения (21). Аналогичную форму зависимости можно получить более простым способом из формулы (22) при учете правила аддитивности параметров, рассмотренных выше:

$$\ln a_w = \frac{1}{55.508}\left\{-m\sum_i x_i\nu_i + Q^{3/2}\left[0.4478m^{4/3}\Big/\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{2/3} - 0.0095806\left(\vec{d}_0^{\,2} - \frac{\Phi_{см}}{\vec{d}_0}\right)m^2 - 0.0010788\Phi_{см}\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{1/3} m^{7/3}\right]\right\}. \quad (23)$$

Результаты проверки эффективности уравнения в описании a_w бинарных систем опубликованы в [22, 23], тройной системы – в [21].

Осмотический коэффициент водного раствора многокомпонентной смеси электролитов

Учет равенства (23) и связи ϕ с a_w, рассмотренной выше, позволяет записать искомое уравнение в следующей форме:

$$\phi = 1 + Q^{3/2}\left[-0.4478m^{1/3}\Big/\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{5/3} + \left(0.0095806\Big/\sum_i x_i\nu_i\right)\left(\vec{d}_0^{\,2} - \frac{\Phi_{см}}{\vec{d}_0}\right)m + \left[0.0010788\Big/\left(\sum_i x_i\nu_i\right)^{2/3}\right]\Phi_{см}m^{4/3}\right]. \quad (24)$$

Для проверки эффективности уравнения (24) при описании ϕ в водных растворах многокомпонентных смесей нами были проведены расчеты этого коэффициента в системах LiCl–NaCl–KCl–H_2O, LiCl–NaCl–CsCl–H_2O, LiCl–NaCl–$BaCl_2$–H_2O. Результаты расчета приведены в табл. 9, где они сравниваются с опытными величинами из [24].

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ НА СИЛЬНОКИСЛОТНЫХ И СИЛЬНООСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБМЕННИКАХ И ЦЕОЛИТАХ

Прогноз этих констант интересен как с теоретической, так и практической точек зрения. В основе принципиальной возможности такого описания лежит предположение об аналогии свойств обменников со свойствами растворов сильных электролитов. Однако реализация такого прогноза могла быть осуществлена только после решения задачи описания коэффициентов активности в многокомпонентной смеси, так как ионный

Таблица 9. Сравнение рассчитанных и опытных [24] значений ϕ для систем LiCl(1)–NaCl(2)–$MeCl_n$(3) при 298.15 K

$MeCl_n$	$m_{общ}$	x_1	x_2	x_3	Расчет	Опыт
KCl	2.8950	1/3	1/3	1/3	1.0555	1.0553
CsCl	4.7102	0.3256	0.3244	0.3500	1.1070	1.1045
CsCl	5.2325	0.3256	0.3244	0.3500	1.1376	1.1359
$BaCl_2$	1.6622	0.4293	0.4279	0.2374	1.0329	1.0295
$BaCl_2$	2.4802	0.4293	0.4279	0.2374	1.1268	1.1215
$BaCl_2$	2.5646	0.4293	0.4279	0.2374	1.1369	1.1337

Примечание. Были использованы следующие параметры:

Соль	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	$BaCl_2$
d_0, Å	5.975	4.184	3.130	2.539	4.220
Φ, Å^3	2.99	3.37	4.29	6.30	7.17

обмен предполагает наличие в системе, по крайней мере, двух электролитов.

Обоснование метода расчета

Представляется целесообразным рассмотреть принципиальную сторону вопроса на примере обмена 1.1-электролитов, алгебраическая форма описания которого наиболее проста. Представим обмен в виде реакции:

$$K^+ + NaR = KR + Na^+. \qquad (25)$$

Зависимость химического потенциала иона в обменнике $\bar{\mu}_i$ от его активности $\bar{a}_i$, представим в форме:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{ст} + RT\ln(\bar{a}/\bar{a}^{ст}), \qquad (26)$$

причем стандартные значения $\bar{\mu}^{ст}$ и $\bar{a}^{ст}$ иона в обменнике не равны тем же характеристикам во внешнем растворе: μ_i° и a_i°. После добавления $RT\ln a_i^\circ - RT\ln a_i^\circ$ к правой части равенства (26) с последующей перегруппировкой слагаемых получим

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{ст} + RT\ln\frac{a_i^\circ}{\bar{a}_i^{ст}} + RT\ln\frac{\bar{a}_i}{a_i^\circ} = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{\bar{a}_i}{a_i^\circ}. \qquad (27)$$

Выражение $RT\ln\dfrac{a_i^\circ}{\bar{a}_i^{ст}}$ характеризует переход от одного стандартного состояния в другое, в соответствии с чем химический потенциал иона в обменнике может быть представлен через стандартный потенциал этого иона во внешнем растворе, если стандартное состояние этого иона выбрано соответствующим образом. Следствием такого представления являются равенство единице термодинамической константы обмена–константы, записанной в единицах активности, и возможность выражения концентрационной константы обмена K_c через активности ионов, участвующих в реакции. При обмене из разбавленных растворов коэффициенты активности ионов в этой фазе можно приравнять единице, а потому величина K_c является только функцией $\bar{\gamma}_{Na^+}$ и $\bar{\gamma}_{K^+}$:

$$K_c = \frac{c_{KR}c_{Na^+}}{c_{NaR}c_{K^+}} = \frac{\bar{\gamma}_{Na^+}}{\bar{\gamma}_{K^+}} = \frac{\bar{\gamma}_{Na^+}\bar{\gamma}_{R^-}}{\bar{\gamma}_{K^+}\gamma_{R^-}} = \frac{\bar{\gamma}^2_{\pm NaR}}{\bar{\gamma}^2_{\pm KR}} \qquad (28)$$

или

$$\ln K_c = 2\ln\bar{\gamma}_{\pm NaR} - 2\ln\bar{\gamma}_{\pm KR}.$$

Вследствие неоднозначности определения моляльной концентрации для гетерогенной системы, сравнительно невысоких значений концентрации в обменнике и использования в расчетах *отношения* коэффициентов активности, а не их *отдельных* значений, в первом приближении будем считать справедливым равенство:

$$\left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm c}}{\bar{\gamma}_{\pm m}}\right)_{NaR} : \left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm c}}{\bar{\gamma}_{\pm m}}\right)_{KR} = 1$$

и при дальнейшем изложении не будем пользоваться подстрочным индексом MR.

Для расчета K_c по уравнению (28) необходимо вычисление коэффициентов активности согласно формуле (21). Для бинарной смеси 1.1-электролитов она может быть упрощена и записана в виде:

$$\ln\gamma_{\pm(1)} = -0.5642(m_1+m_2)^{1/3} + \frac{0.0095806}{2}(m_1+m_2)\left\{2\left(\bar{d}_0^2 - \frac{\Phi_{см}}{\bar{d}^2}\right) + \left[(d_{01}^2 - d_{02}^2)\left(1 + \frac{\Phi_{см}}{2\bar{d}_0^3}\right) - \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\bar{d}_0}\right]\frac{x_2\beta}{(x_1 + x_2\beta)^2}\right\} + 0.0005096(m_1+m_2)^{4/3} \times \left[2.3333\Phi_{см} + (\Phi_1 - \Phi_2)\frac{x_2\beta}{(x_1+x_2\beta)^2}\right]. \qquad (29)$$

Таблица 10. Значения емкости катионитов типа Дауэкс-50 (E, г-экв/дм^3) в зависимости от содержания ДВБ (Y, %)

Y	E	Y	E	Y	E	Y	E
2	1.25	6	2.385	10	3.32	16	3.98
4	1.88	8	2.89	12	3.59	24	5.31

Так как значения коэффициентов уравнения (21) были получены для ε = 78.25, то в расчетах для любого значения ε слагаемые уравнения (29) необходимо умножить на 78.25/ε. С учетом этого и при подстановке характеристик обменивающихся ионов, соответствующих выражению (29), в равенство (28) после алгебраических преобразований получим

$$\ln K_c = \frac{l}{\varepsilon}\left\{0.7497E\left[(d_{0\mathrm{NaR}}^2 - d_{0\mathrm{KR}}^2)\left(1 + \frac{\Phi_{\text{см}}}{2\bar{d}_0^3}\right) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\Phi_{\mathrm{NaR}} - \Phi_{\mathrm{KR}}}{\bar{d}_0}\right] + 0.07976E^{4/3}(\Phi_{\mathrm{NaR}} - \Phi_{\mathrm{KR}})\right\},$$

где

$$l = \beta/(x_{\mathrm{NaR}} + \beta x_{\mathrm{KR}})^2, \qquad E = m_1 + m_2, \quad \beta = (r_{\mathrm{KR}}/r_{\mathrm{NaR}})^3. \tag{30}$$

Для реализации расчетов необходима информация о величинах ε в обменнике. Формула для расчета ε в обменнике в зависимости от содержания ДВБ (Y, %) была предложена нами в соответствии с формулой Зильберштейна [25], в которой вклад диэлектрической проницаемости "идеальной воды", молекулы которой не ассоциируют и не взаимодействуют, был оценен нами равным 30.6 (у Зильберштейна 31.0), а вклад органического каркаса составил ε = 2. В соответствии с этим получим

$$\varepsilon = 2 + 0.286(100 - Y). \tag{31}$$

Расчет константы равновесия при обмене ионов на сульфокатионитах

Из-за неоднозначного определения моляльной концентрации для гетерогенной системы в формулах (21) и (30) использовалось значение емкости для водородной формы обменника (E, г-экв/дм^3) с учетом свободного объема. Эти величины в зависимости от содержания ДВБ приведены в табл. 10. Они оставались неизменными во всех проведенных нами расчетах.

Эта неизменность, на первый взгляд, кажется парадоксальной вследствие отличия в набухаемости различных форм обменника. Тем не менее проведенные многочисленные расчеты констант равновесия для различного сочетания ионов, описания двойных, тройных и четверных систем, вычисление констант равновесия при изотопном обмене подтвердили правильность выбора E. Такое постоянство можно объяснить либо удачным выбором значений, действительно соответствующих моляльной концентрации, не зависящей от форм обменника, либо синхронным изменением E и ε при переходе от одной формы обменника к другой и обеспечивающим постоянство их отношения.

Ввиду сложности строгой оценки величины радиуса сульфогруппы в полимерном соединении этот параметр был выбран нами произвольно и равным 2.40 Å. Выбранная величина укладывается в диапазон значений радиуса иона SO_4^{2-}, определенного термохимическим путем разными исследователями (2.30–2.58 Å). Поляризуемость сульфогруппы принята равной 4.00 Å^3 – в соответствии с величиной этой характеристики для карбоксильных катионитов [26] и малым различием поляризуемостей ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-}. Расчет эффективного расстояния наибольшего сближения ионов d_0 проводился по формуле (16) при введении в основное слагаемое ее правой части множителя ε/78.25, причем при оценке s принималось приближенное равенство r_{R^-} (ион) ≈ r_R ("атом").

Величины радиусов одно- и двухзарядных катионов взяты по старой шкале Гольдшмидта, для трехзарядных – по Бокию. Для иона водорода использовалось эффективное значение, равное 0.818 Å. Значения поляризуемостей катионов взяты из [7] для кристаллической фазы: для иона водорода α = 0.03 Å. Сравнение рассчитанных по формуле (30) (I) и опытных (II) значений K_c [27] для систем $Me^+ + HR$ при обмене из разбавленных растворов на Дауэкс-50 × 6.5 при 298.15 K для ионного состава 1 : 1 приведено ниже:

Me^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
I	0.87	1.47	1.99	2.06	2.08
II	0.79	1.35	1.94	1.99	2.08

Как видно, соответствие рассчитанных и опытных значений вполне хорошее.

Были проведены также расчеты при описании обмена двухзарядных ионов между собой [28], однозарядных с двухзарядными [29], однозарядных с трехзарядными [30]. Помимо расчетов для бинарных систем была рассмотрена возможность описания K_c в тройной системе однозарядных ионов [31], в тройной системе двухзарядных ионов [32]. В [33] дан вывод уравнения для расчета K_c в многокомпонентной системе. Его эффективность проиллюстрирована при описании систем Ca^{2+}–K^+–NH_4^+–Na^+,

Таблица 11. Величины емкости анионитов Дауэкс-1 и Дауэкс-2 (E, г-экв/дм^3) в зависимости от содержания ДВБ (Y, %)

Y	E	Y	E	Y	E
1	1.84	4	2.33 (2.15)	10	3.25
2	2.15	8	3.15	16	3.55

Примечание. В скобках – значение E для Дауэкс-2, в остальных случаях значения для обоих анионитов совпадают.

Ca^{2+}–Mg^{2+}–K^+–NH_4^+, Ca^{2+}–Mg^{2+}–K^+–Na^+ при обмене ионов на КУ-2 × 8.

Расчет константы равновесия при обмене анионов на сильноосновных анионитах

Отличительная черта анионного обмена – высокие значения K_c для некоторых обменных систем, составляющих десятки и сотни единиц. Описание ионного обмена на анионитах Дауэкс-1 и Дауэкс-2 было осуществлено на основании тех же формул, что и расчет констант равновесия на катионитах (см. формулу (30). Используемые в расчетах величины ε в фазе обменника в зависимости от содержания ДВБ в матрице оценивались также по формуле (31).

Как было указано выше, при описании катионного обмена использовались значения некоторой унифицированной емкости. Аналогичный прием был применен и в расчетах констант равновесия анионного обмена. Способ унификации рассмотрен в [34]. Используемые в вычислениях величины емкости в зависимости от содержания ДВБ приведены в табл. 11.

Величины радиусов ионов F^-, Cl^-, Br^- взяты по старой шкале Гольдшмидта, для OH^- – значение 1.36 Å, находящееся в согласии с термохимическими определениями (1.33 ∓ 0.03 Å). Для радиусов катионов R^+ были выбраны значения 6.00 Å (Дауэкс-2) и 5.716 Å (Дауэкс-1).

Ввиду большого числа обменных реакций с участием иона OH^- и отсутствия для него значения α в кристаллической фазе представлялось целесообразным и для других обменивающихся ионов использовать ту же шкалу поляризуемости – поляризуемость в водной среде [7]. Поляризуемости катионов: бензилтриметиламмония (Дауэкс-1) и бензилдиметилэтаноламмония (Дауэкс-2) были оценены путем суммирования поляризуемостей фрагментов: они равны 19.5 и 22.55 Å^3 соответственно. Для вычисления эффективного расстояния наибольшего сближения ионов в обменнике была предложена эмпирическая формула:

$$d_0 = (r_{кат} + r_{ан}) \times$$
$$\times\left[1 + 3.1938\left(\frac{r_{ан} - 0.28}{r_{кат} + 0.28}\right)^3 \varepsilon \ln\frac{1.327}{r_{ан} - 0.28}\right].$$

Эффективность предложенного метода расчета была проверена путем вычисления K_c для разных обменных реакций на Дауэкс-1 и Дауэкс-2 при различном содержании ДВБ в матрице и ионном составе в обменнике. Результаты сравнения рассчитанных величин с опытными значениями опубликованы в [34]. В табл. 12 проведено сравнение результатов расчета K_c при обмене Br^- с FR на Дауэкс-2 с опытными величинами. Значения, соответствующие составу x = 1, представляют экстраполированные характеристики.

Расчет K_c при обмене на цеолитах

Этому вопросу посвящены публикации [36, 37]. Оценка величины емкости цеолита проводи-

Таблица 12. Сравнение рассчитанных (I) и опытных (II) [35] значений K_c при обмене Br^- с FR на Дауэкс-2 при 298 K

1% ДВБ			2% ДВБ			4% ДВБ			8% ДВБ			16% ДВБ		
x	I	II	x	I	II	x	I	II	x	I	II	x	I	II
0.14	6.8	6.4	0.12	9.3	8.0	0.09	11.0	9.5	0.05	24.3	18.4	0.05	34.4	26.4
0.44	8.2	8.4	0.39	11.2	11.3	0.27	12.3	11.7	0.13	25.7	20.9	0.09	35.7	28.4
0.58	9.3	10.0	0.54	12.9	13.6	0.46	14.6	14.9	0.32	31.2	31.0	0.17	38.9	32.0
0.82	12.0	13.8	0.61	13.9	15.0	0.60	17.2	18.0	0.45	36.9	39.8	0.25	42.9	40.8
0.97	14.5	17.9	0.78	17.2	19.6	0.74	20.6	21.8	0.75	60.8	67.0	0.57	70.8	74.4
1.00	15.1	19.2	0.98	23.1	27.4	0.98	30.1	30.7	0.96	95.1	95.0	0.75	102	108
			1.00	23.9	29.4	1.00	31.2	31.7	1.00	105	101	0.95	164	157
												1.00	188	180

Примечание. Были использованы следующие параметры:

Ион	F^-	Br^-	R^+
r, Å	1.33	1.96	6.00
α, Å	1.03	5.02	22.55

Таблица 13. Сравнение рассчитанных (I) и опытных (II) значений [38] константы равновесия при обмене цезия с натриевой формой клиноптилолита из разбавленных водных растворов при 298 K в зависимости от ионного состава в цеолите

x	I	II	x	I	II
0.2	163	144	0.6	40	43
0.3	107	112	0.7	31	28
0.4	74	87	0.8	25	18
0.5	54	62	0.9	20	11

Примечание. Использованные для расчетов параметры приведены в [36].

Таблица 14. Сравнение величин коэффициентов однократного разделения в системе ^{7}LiR–^{6}LiR–HR, рассчитанных для обмена на сульфокатионите Дауэкс-50 с различным содержанием ДВБ в матрице при 298 K с опытными значениями из [40]

ДВБ, %	Расчет	Опыт	ДВБ, %	Расчет	Опыт
2	1.00095	–	10	1.0024	–
4	1.0014	1.0010	12	1.0026	1.0027
6	1.0018	–	16	1.0028	0.0037
8	1.00213	1.0016	24	1.0036	0.0038

Таблица 15. Сравнение результатов расчета коэффициентов однократного разделения лития в присутствии третьего компонента (MeR_n) на Дауэкс-50 с 16% ДВБ при 298 K с опытными величинами из [41]

MeR_n	Расчет	Опыт
KR	1.0022	1.0029
CaR_2	1.0034	1.0037
CuR_2	1.0038	1.0045
CrR_3	1.0050	1.0050
AlR_3	1.0051	1.0050

лась в соответствии с его структурой и с учетом числа "свободных" и локализованных ионов натрия. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась на основе формулы Зильберштейна [25]. В табл. 13 приведен пример расчета K_c при обмене цезия с натриевой формой клиноптилолита из разбавленных водных растворов при 298 K в зависимости от ионного состава в цеолите. Как и в случае обмена на анионитах, наблюдается вполне хорошее соответствие между рассчитанными и опытными величинами за исключением некоторых "крайних" значений, при определении которых ошибка эксперимента возрастает.

Квазикристаллическая модель сильного электролита в прогнозе влияния третьего компонента на разделение изотопов лития и натрия

Разделение изотопов лития и натрия в результате их диспропорционирования при ионном обмене на сульфокатионитах и цеолитах принципиально не отличается от разделения элементов. Существенная особенность разделения этих смесей – малое различие в свойствах изотопических разновидностей, требующее ювелирного подхода как к эксперименту, так и теоретическому описанию. Возможность теоретического расчета констант равновесия, очень мало отличающихся от единицы, служит критерием оценки эффективности квазикристаллической модели сильного электролита.

Проблема прогноза коэффициентов однократного разделения изотопов лития и натрия на сильнокислотных обменниках и цеолитах рассмотрена в [39]. В вычислениях были использованы формулы, величины емкости обменника, значения диэлектрической проницаемости, а также параметры обменника, рассмотренные нами выше при описании ионного обмена элементов на сульфокатионитах. Дополнительно к этому была принята во внимание информация о различии радиусов изотопических ионов, сведения о которых были заимствованы из литературы:

$$r_{^{6}Li^{+}} - r_{^{7}Li^{+}} = 4 \times 10^{-4} \mp 7 \times 10^{-5}\ \text{Å},$$

$$r_{^{22}Na^{+}} - r_{^{24}Na^{+}} = 4.8 \times 10^{-5}\ \text{Å}.$$

В табл. 14 и 15 приведены примеры такого прогноза, где рассчитанные величины коэффициентов однократного разделения сравниваются с опытными значениями из [40, 41]. Как видно, согласие рассчитанных и опытных значений однократного коэффициента разделения изотопов лития вполне хорошее.

Сорбция воды на сильнокислотных и сильноосновных обменниках в свете квазикристаллической модели раствора сильного электролита

Возможность описания сорбции воды на ионитах следует из возможности описания осмотического коэффициента на основе квазикристаллической модели раствора сильного электролита. Химический потенциал μ_w^i сорбированной воды, входящей в состав внутреннего раствора зерна ионита, при равновесии равен химическому потенциалу воды во внешнем растворе μ_w^e:

$$\mu^{\circ i} + RT\ln a_w^i = \mu^{\circ e} + RT\ln a_w^e. \qquad (32)$$

Различие в величинах $\mu^{\circ i}$ и $\mu^{\circ e}$ является следствием структурных особенностей воды во внутреннем и внешнем растворах.

Рассмотрим вначале более простой случай, когда внешний раствор представлен чистой водой, поэтому $a_w^e = 1$,

$$\ln a_w^i = (\mu^{\circ e} - \mu^{\circ i})/RT. \quad (33)$$

Произведем замену $\ln a_w$ по Гуггенгейму и, используя приближенное равенство $\phi_x \approx \phi_m$ перепишем уравнение (33) в виде

$$\phi_m \ln x_w^i = (\mu^{\circ e} - \mu^{\circ i})/RT, \quad (34)$$

где x_w^i – мольная доля сорбированной воды в обменнике, определяемая числом молей воды n_w, приходящихся на 1 г-экв обменных групп. Для однозарядной формы обменника справедливо равенство:

$$x_w^i = n_w^i/(n_w^i + 2).$$

Расчет левой части (34) требует наличия экспериментальных данных n_w^i и возможности теоретического расчета ϕ_m.

Вычисление ϕ_m возможно на основе формулы (14). Для однозарядной формы обменника $z_+z_-q = 1$, $\nu = 2$; при любом ε и 298 K эта формула имеет вид

$$\phi_m - 1 = \frac{78.25}{\varepsilon}\left[-0.14106E^{1/3} + 0.0047903\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)E\right] + 0.0006796\Phi E^{4/3}\Big]. \quad (35)$$

Переход от свойств сорбированной воды к свойствам воды во внешнем растворе не является скачкообразным. Для упрощения описания примем модель скачкообразного изменения на границе, характеризуемой значением диэлектрической проницаемости, равным среднеарифметическому величин внешнего и внутреннего раствора: $\varepsilon = (78.25 + \bar{\varepsilon})/2$. При расчете ϕ_m по уравнению (35) и учете этих замечаний использовались те же параметры, что и при описании констант равновесия ионного обмена (см. выше).

Большое число вычислений, проведенных на основе экспериментальных величин n_w^i, полученных разными исследователями, показало, что в пределах ошибки определения n_w^i величина $\Delta\mu^\circ/RT$ не зависит от ионной формы ионита и линейно возрастает с ростом содержания ДВБ. Постоянство этой величины наблюдалось при сорбции воды как на катионитах, так и на анионитах, как на однозарядных, так и на многозарядных формах обменника.

Постоянство анализируемой характеристики свидетельствует о возможности прогноза сорбции воды на ионитах; иллюстрация прогноза в случае катионитов дана в [42]. Вопрос о сорбции на анионитах рассмотрен в [43], на катионитах в форме многозарядных ионов – в [44].

Описание сорбции воды из солевых растворов в отсутствие нестехиометрической сорбции электролита не представляет труда, его можно осуществить в согласии с уравнением:

$$\ln x_w^i = (\mu^{\circ e} - \mu^{\circ i})/RT + \ln a_w^e/\phi_m.$$

Пример такого описания приведен в [42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного выше можно сделать вывод об эффективности квазикристаллической модели раствора сильного электролита. Она способна проявить себя самым лучшим образом при решении самых различных проблем. Она дает возможность описания $\gamma_\pm$, ϕ, a_w в широком интервале изменения концентраций в случае как индивидуальных растворов, так и их многокомпонентных смесей. Она способна осуществить прогноз констант равновесия ионного обмена как в бинарных, так и в многокомпонентных смесях. На ее основе возможно описание сорбции воды ионитами. И, наконец, высшей ее оценкой является возможность прогноза коэффициентов однократного разделения изотопов, величины которых очень мало отличаются от единицы.

Эффективность квазикристаллической модели Кузнецовой обусловлена заменой общепринятого парного потенциала взаимодействия ионов в форме (3), которая непригодна для описания концентрированных растворов, на выражение (8), отражающего всю совокупность сил взаимодействия: притяжение, отталкивание, поляризационный эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1765.
2. *Кузнецова Е.М.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 1117.
3. *Кузнецова Е.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 2. С. 360.
4. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. С. 76.
5. *Стиллинджер Ф.* Строение расплавленных солей / Под ред. Е.А. Укше. М.: Мир, 1966. С. 118.
6. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. В печати.
7. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. С. 385.
8. Butterworths. L.: Publication Limited, 1959.
9. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.

10. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980.
11. *Вознесенская И.Е.* Вопросы физической химики растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 172.
12. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1915.
13. *Кузнецова Е.М., Будовская И.А.* // Там же. 1992. Т. 66. С. 1651.
14. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 2221.
15. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 1528.
16. *Кузнецова Е.М.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
17. *Тищенко П.Я.* Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ, 1989.
18. *Lietzke M.H., Danford M.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 3789.
19. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 27.
20. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 494.
21. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 2322.
22. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27 С. 252.
23. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2992.
24. *Reilly P.J., Wood R.H., Robinson R.A.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1310.
25. *Эме Ф.* Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967. С. 123.
26. *Райхенберг Д.* Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 111.
27. *Солдатов В.С.* Дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1962.
28. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1278.
29. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1994. Т. 68. С. 1283.
30. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1995. Т. 69. С. 1779.
31. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1995. Т. 69. С. 1784.
32. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1995. Т. 69. С. 2092.
33. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 378.
34. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1996. Т. 70. С. 512.
35. *Soldano B., Chesnut D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1334.
36. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 955.
37. *Кузнецова Е.М., Синев А.В., Красовский А.Л.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. С. 159.
38. *Толмачев А.М., Никашина В.А., Челинцев Н.Ф.* Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45.
39. *Kuznetsova E.M.* // Rus. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. P. S300.
40. *Lee D.A., Begum G.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 2332.
41. *Lee D.A., Begum G.M.* // Ibid. 1961. V. 83. P. 1801.
42. *Кузнецова Е.М., Филиппов О.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1071.
43. *Кузнецова Е.М., Груздева М.А.* // Там же. 2000. Т. 74. С. 1136.
44. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 2000. Т. 74. С. 1616.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1173–1178

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631+541.49

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КАНАЛЬНОГО КЛАТРАТА ТИОМОЧЕВИНЫ С ГЕКСАХЛОРЭТАНОМ В ИНТЕРВАЛЕ 5–315 K

© 2002 г. В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, А. В. Серяков, Ю. Г. Кригер, Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Теплоемкость канального клатрата $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ (тиомочевина–гексахлорэтан) измерена адиабатическим методом в интервале температур 5–315 K. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические функции: энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса. Обнаружена аномалия в теплоемкости и интервале 60–100 K с острым максимумом при температуре 95.60 K. Анализ экспериментальных данных показал наличие фазового перехода II рода и фазового перехода I рода, которые реализуются одновременно. Обнаружено скачкообразное изменение регулярной компоненты теплоемкости. Это изменение свидетельствует о снижении средних частот фононного спектра и связано с фазовым переходом первого рода. Выделены аномальные компоненты и определены их вклады в энтропию и энтальпию. Энтропия, связанная с переходом II рода, близка к значению $R\ln 2$. Сделано предположение о природе наблюдаемых фазовых переходов.

Соединение тиомочевины с гексахлорэтаном $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ является клатратом канального типа. Молекулы гексахлорэтана C_2Cl_6 (гости) размещаются в гексагональных каналах каркаса из молекул тиомочевины, образуя одномерные параллельные цепочки. Каркас хозяина в сечении, перпендикулярном оси канала, имеет вид шестиугольных пчелиных сот. Наличие молекул-гостей является необходимым условием образования клатратной модификации тиомочевины. Пустая клатратная решетка хозяина без гостей существовать, по-видимому, не может [1].

В работах по исследованию низкотемпературной теплоемкости канальных клатратов тиомочевины с разными гостевыми молекулами ($C_2Cl_4H_2$, CCl_4, CCl_3Br) наблюдались аномалии [2–5], связанные с фазовыми переходами первого или второго рода. Авторы работ [2–5] связывают наблюдаемые аномалии с переориентацией молекул-гостей в каналах клатрата, а приращение энтропии при фазовом переходе ΔS вычисляют, анализируя их возможные ориентации в канале. При этом подходе оказывается невозможным согласовать экспериментально наблюдаемую энтропию фазового перехода ΔS с энтропией, ожидаемой исходя из возможных ориентаций молекул-гостей в клатратном канале. В настоящее время нет законченного представления о природе этих фазовых переходов, в связи с этим, очевидно, требуются дальнейшие исследования канальных клатратов тиомочевины.

В [6–8] для соединения $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ (тиомочевина–гексахлорэтан) исследованы спектры ЯКР на ядрах ^{35}Cl, времена спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{35}Cl в широком интервале температур (10–300 K) и эффекты кросс-релаксации между ними. В температурной области от 10 K до 90 K наблюдались изменения интенсивности линий основного дублета. Высказано предположение, что при температуре ~60 K в данном клатрате происходит фазовый переход, связанный с изменением взаимного упорядочения гостевых молекул.

Экспериментальное исследование теплоемкости в широком интервале температур (5–315 K) позволяет получить важную информацию об аномальных и регулярных свойствах вещества. Представляется интересным исследовать теплоемкость этого соединения ($[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$), данные о которой до сих пор не были представлены в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец был приготовлен с использованием данных о фазовой диаграмме $(NH_2)_2CS$–C_2Cl_6–CH_3COOH [9]. Тиомочевина, дважды перекристаллизованная из воды, выдерживалась над P_2O_5, уксусная кислота перегонялась после контакта с уксусным ангидридом в течение суток, гексахлорэтан очищался сублимацией. Синтез проводили в изотермических условиях (20 ± 1°C) путем медленного смешивания равных объемов двух растворов эвтонических составов CH_3COOH – 87.5, $(NH_2)_2CS$ – 0.7, C_2Cl_6 – 11.8 и CH_3COOH – 91.1, $(NH_2)_2CS$ – 5.1, C_2Cl_6 – 3.8 мас. %, отделяющих область существования клатрата от

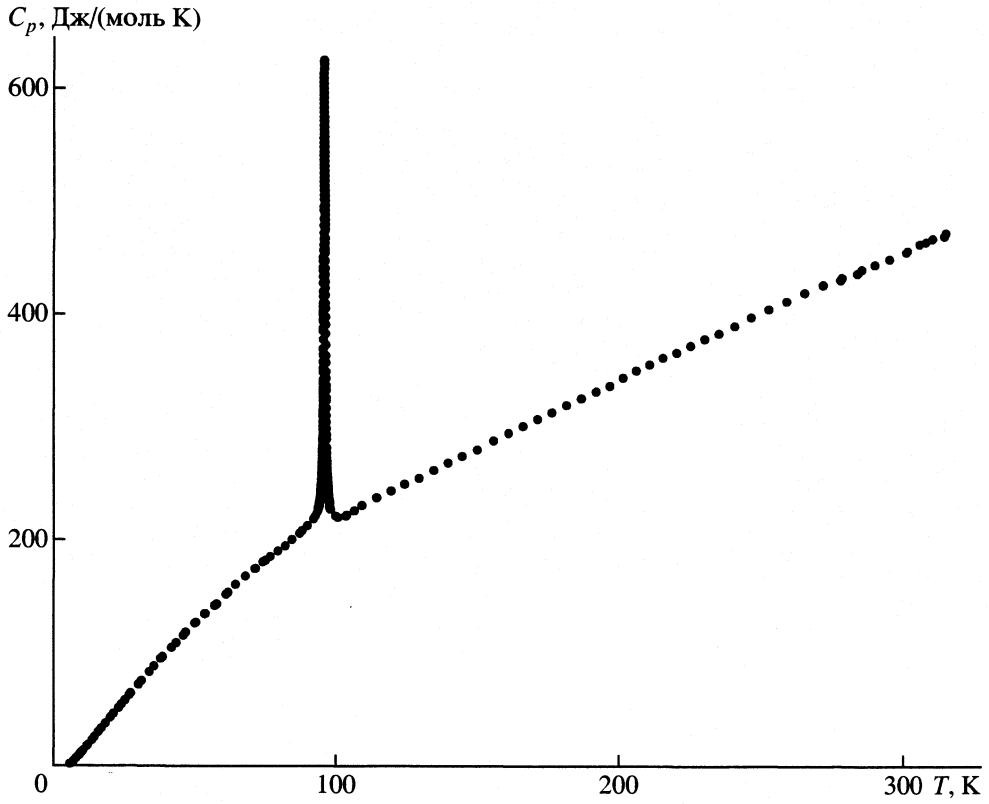


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость клатрата тиомочевины с гексахлорэтаном $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$.

областей кристаллизации тиомочевины и гексахлорэтана. Продукт синтеза после отделения от маточного раствора выдерживали в эксикаторе над безводным гранулированным KOH до постоянного веса. Согласно химическому анализу содержание тиомочевины в клатрате равно 48.71 ± ± 0.03 мас. %, что соответствует мольному отношению хозяин–гость, равному 2.95 ± 0.01 [10]. Элементный анализ дал следующие результаты (мас. %): C: 12.91 (12.81); H: 2.54 (2.51); N: 17.83 (17.92); S: 20.22 (20.85); Cl: 46.09 (46.11).

Визуально образец представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы со средними линейными размерами 0.5 × 0.08 × 0.08 мм. Температура плавления по данным ДТА равна 191°C (464 K). Согласно результатам рентгенофазового анализа соединение однофазно и изоструктурно клатратам ромбоэдрической тиомочевины симметрии $3Rc$ классического типа [1, 11]. Параметры элементарной ячейки в гексагональной установке при температуре 298 K равны: a = 16.125 ± 0.007 Å, c = 12.479 ± 0.008 Å. Экспериментальная плотность, определенная флотационным способом при этой же температуре, равна 1.662 ± 0.005 г/см^3. Мольное соотношение хозяин–гость, рассчитанное из экспериментальной плотности и параметров ячейки, равно 2.95 ± 0.02. Масса моля, вычисленная по химической формуле $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ – 461.283 г.

Теплоемкость образца измерена адиабатическим методом на калориметрической установке [12]. В калориметр было загружено 2.970 г вещества. Теплоемкость измерена в 109 точках температурного интервала 5–315 K в режиме ступенчатого нагрева, и еще 160 точек получено в режиме непрерывного нагрева на интервале 92.7–97.6 K (в области фазового перехода). Привязка экспериментальных точек, полученных непрерывным нагревом, к точкам, полученным ступенчатым нагревом, сделана в интервалах 92–94 K и 97–99 K с учетом функционального поведения $C(T)$ и dC/dT. Среднеквадратичное отклонение точек от сглаженной кривой составляет 0.83% (5–14 K), 0.14% (14–91 K), и 0.12% (113–315 K). Теплоемкость $C_p(T)$ во всем исследованном интервале температур представлена на рис. 1.

В интервале температур 60–100 K обнаружена значительная аномалия, максимум которой приходится на T_c = 95.60 K. Отклонение $C_p(T)$ вверх от регулярного хода при 95.60 K (в максимуме аномалии) достигает ~210%. Вблизи ~60 K в теплоемкости исследуемого соединения заметна особенность, которую можно характеризовать как изменение функционального поведения $C_p(T)$.

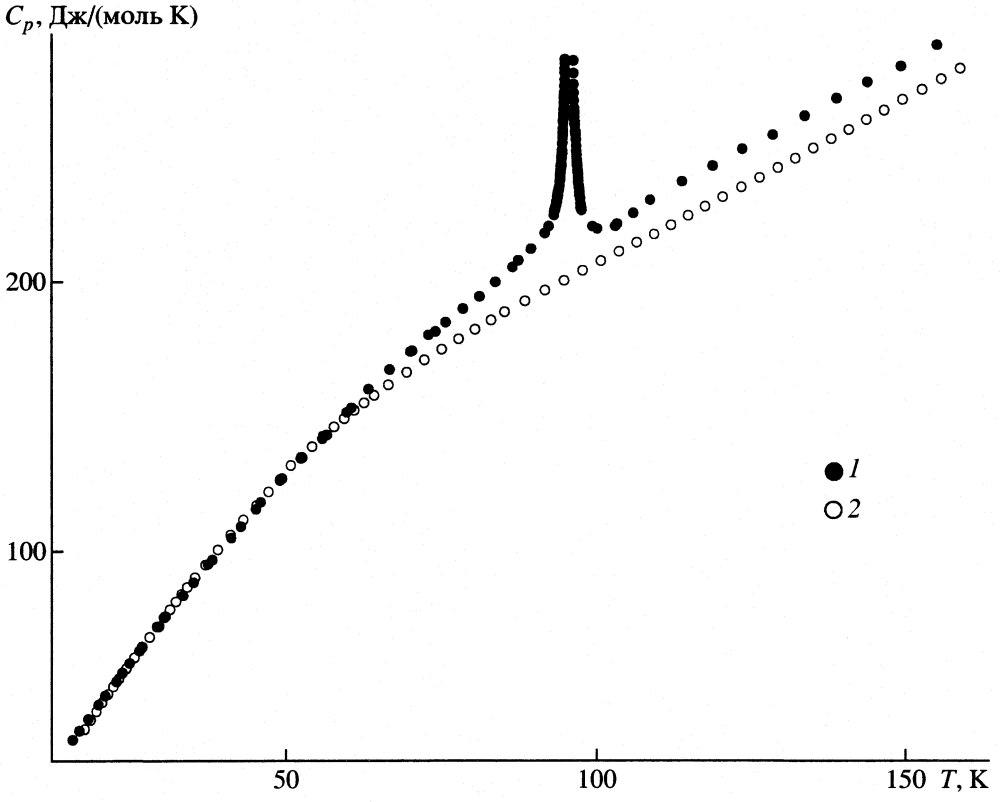


Рис. 2. Молярные теплоемкости клатратов $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ (*1*) и $[(NH_2)_2SC]_3C_2Cl_4H_2$ [2] (*2*) в области 20–160 K.

Значения энтропии $S°(T)$, изменения энтальпии $H°(T)–H°(0)$ и приведенной энергии Гиббса $Ф°(T)$ в интервале 0–315 K получены численным интегрированием сглаженной зависимости $C_p(T)$ с учетом аномалии и значений $S(5)$ и $H(5) – H(0)$. Последние были вычислены в предположении дебаевского поведения $C_p(T)$ ниже 5 K. Значения $S(5) = 0.59$ Дж/(моль K) и $H(5) – H(0) = 2.3$ Дж/моль составляют 0.10% и 0.003% от значений $S°(298.15)$ и $H°(298.15) – H°(0)$ соответственно. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ приведены в таблице. При стандартной температуре 298.15 K они имеют следующие значения:

$$C_p^\circ = 454.2 \pm 0.5 \text{ (Дж/моль K)};$$

$$S° = 575.3 \pm 0.7 \text{ (Дж/моль K)};$$

$$H° – H°(0) = 80000 \pm 100 \text{ Дж/моль};$$

$$Ф° = 306.9 \pm 0.4 \text{ Дж/моль}.$$

Приведенные погрешности обусловлены разбросом экспериментальных точек.

Для выделения аномалии в качестве регулярной составляющей мы использовали теплоемкость подобного канального клатрата тиомочевины с тетрахлорэтаном $[(NH_2)_2SC]_3C_2Cl_4H_2$, которая была измерена в интервале 13–330 K авторами [2]. Этот клатрат отличается от рассматриваемого тем, что у него в гостевой молекуле два атома хлора заменены атомами водорода. На рис. 2 представлены молярные теплоемкости $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ и $[(NH_2)_2SC]_3C_2Cl_4H_2$ в интервале 20–160 K. Выше 160 K в веществе $[(NH_2)_2SC]_3C_2Cl_4H_2$, согласно результатам [2], начинает проявляться аномалия в $C_p(T)$. Теплоемкость соединения $[(NH_2)_2SC]_3C_2Cl_4H_2$ ниже 60 K совпадает с теплоемкостью изучаемого нами соединения с точностью до экспериментального разброса в этой области температур, что и можно было ожидать.

Рассматривая разницу теплоемкостей этих соединений (приведенных к одинаковому числу степеней свободы) в интервале 20–160 K можно заметить, что в низкотемпературной фазе от 60 K до 94.9 K наблюдается растущее крыло, типичное для фазовых переходов II рода, а далее – острый пик, по виду напоминающий размытую δ-функцию, обнаруживает фазовый переход I рода. Выше 109 K разность теплоемкостей имеет постоянное значение (13.4 Дж/(моль K). Смещение регулярного хода теплоемкости выше T_c легко может быть объяснено скачкообразным изменением фононного спектра (соответствующий скачок дебаевской температуры $\Delta\Theta_D$ равен 30 K), которое обычно происходит при фазовом переходе I рода. Выделяя аномальную компоненту теплоемкости,

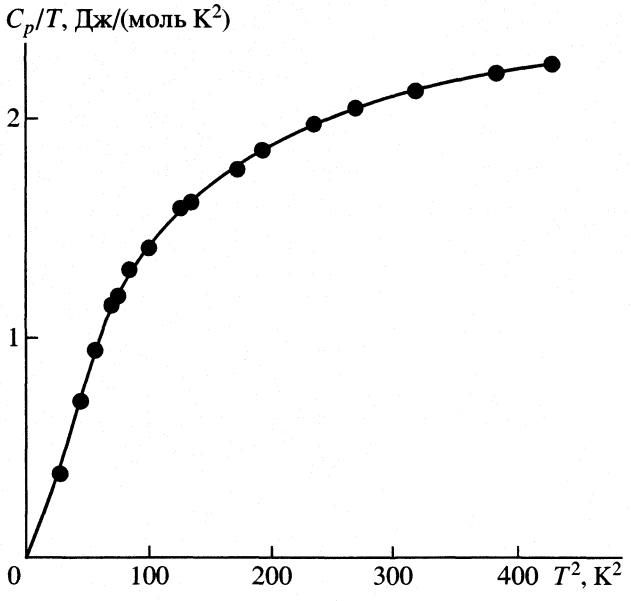


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ в координатах $C_p(T)/T - T^2$ (в интервале 5–20 K).

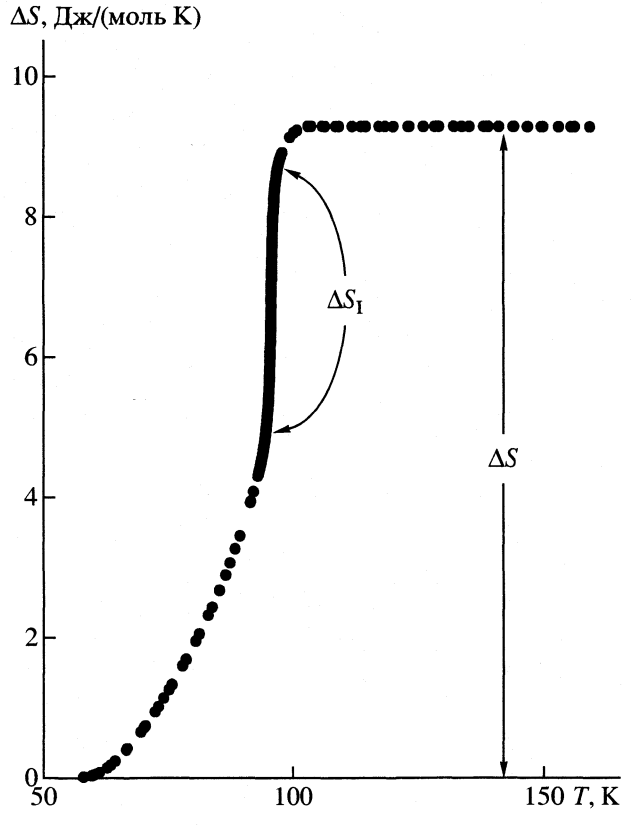


Рис. 4. Температурная зависимость аномальной компоненты энтропии для $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ (ΔS – суммарная энтропия, ΔS_I – скачок энтропии, связанный с фазовым переходом первого рода).

мы учитывали это смещение. При этом предполагалось, что изменение регулярной компоненты происходит в узком интервале температур вблизи T_c (где наблюдается размытая δ-функция). Энтальпия и энтропия переходов определены интегрированием аномальной компоненты теплоемкостей по T и $\ln T$. Они равны соответственно ΔH = = 780 ± 20 Дж/моль и ΔS = 8.9 ± 0.2 Дж/(моль K). Скачки энтропии ΔS_I и энтальпии ΔH_I, которые обусловливаются острым пиком, равны 3.1 ± ± 0.3 Дж/(моль K) и 290 ± 30 Дж/моль соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость клатрата тиомочевины $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ составляет 0.25% при 5 K и ~60% при 315 K от предельного значения 788.2 Дж/(моль K) (по Дюлонгу и Пти). Температура Дебая $\Theta_D(T)$ в изучаемой температурной области возрастает от ~162 K ($\Theta_D(0) \approx 162$ K) при температуре 5 K до ~1100 K при 315 K. Это свидетельствует о большой дисперсии характерных энергий межатомного взаимодействия, которая порождает широкий диапазон частот фононного спектра. Такое поведение естественно для столь сложного соединения и говорит о невозможности описания общего хода кривой теплоемкости в рамках модели Дебая.

Исходя из цепочечной структуры гостей и хозяев (молекулы гексахлорэтана C_2Cl_6, размещаются в параллельных каналах, образованных молекулами хозяина) можно было бы предположить, что в низкотемпературной области в исследуемом соединении имеется линейный по температуре вклад в теплоемкость. Достаточно низкая начальная температура нашего измерения (~5 K) по отношению к характерной температуре Дебая $\Theta_D(0)$ позволяет выделить такой линейный вклад на фоне кубического вклада. На рис. 3, где представлена теплоемкость в интервале 5–20 K, видно, что в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 экстраполированная к 0 K прямая идет в нуль, т.е., линейный вклад отсутствует. Отсутствие линейного вклада свидетельствует о малой дисперсии характерных энергий межмолекулярных взаимодействий (с учетом разных направлений). Таким образом, энергия продольных колебаний в цепочках гостевых молекул мало отличается от энергии поперечных колебаний.

В [6–8], где исследовались спектры ЯКР соединения $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$, наблюдалась резкая трансформация спектров в интервале 60–90 K. Было высказано предположение о возможности существования фазового перехода при температуре ~60 K. Полученные нами данные показывают, что при 60–100 K наблюдается аномалия в теплоемкости, явно указывающая на явление,

связанное с фазовым переходом. При 60 K фазовый переход лишь начинает развиваться. Анализ полученных данных о теплоемкости указывает на то, что мы наблюдаем два фазовых перехода, критические температуры которых практически совпадают (T_c = 95.60 K). Вначале развивается фазовый переход второго рода (60–95 K), затем вблизи T_c наблюдается острый пик (с шириной у основания ~1 K), который мы связываем с фазовым переходом первого рода.

На рис. 4 представлена суммарная энтропия выделенной аномальной компоненты. Хорошо виден скачок энтропии, обусловленный фазовым переходом первого рода, который по нашим оценкам составляет $\Delta S_I = 3.1 \pm 0.3$ Дж/(моль K). Вычитая из суммарной энтропии ΔS (см. выше) эту величину, мы получаем энтропию, связанную с переходом второго рода $\Delta S_{II} = 5.8 \pm 0.5$ Дж/(моль K). Полученная величина в пределах погрешности ее определения совпадает со значением $R\ln 2$. Такое значение энтропии может быть связано с фазовым переходом, в процессе которого происходит превращение двух равновероятных состояний в единое – новое состояние (см., например [13]).

Можно выделить два способа взаимного расположения соседних молекул C_2Cl_6 в каналах клатрата тиомочевины: атомы хлора двух соседних молекул располагаются напротив друг друга (контакт А) и атомы хлора – сдвинуты на угол 60 град (контакт В). В последнем случае молекулы могут располагаться более плотно вдоль оси канала.

Существование двух разных контактов между молекулами позволяет определить любую конфигурацию расположения молекул в каналах – задавая соответствующее чередование контактов А и В. При этом каждому состоянию А и В соответствует разная энергия U_A и U_B. Введенные таким образом микросостояния А и В, возникающие из-за возможного разного взаимного расположения атомов хлора у двух соседних молекул, определяются в низкотемпературной области, когда молекулы совершают крутильные колебания (не вращаются).

Рентгеновское исследование тиомочевины при температуре ~20°C не обнаружило рефлексов от гостевой подсистемы, что можно связать со свободным вращением молекул C_2Cl_6. Исследование температурного поведения спектров ЯКР показало, что выше 91 K спектр не регистрируется. Это указывает на возникновение пространственной делокализации молекул C_2Cl_6 и может быть также объяснено вращением гостевых молекул. Измерения температурной зависимости (в интервале 20–90 K) времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{35}Cl показали, что данную зависимость можно разбить на две области: 90–75 K и ниже 75 K. Область 90–75 K характеризуется резким изменением T_1 ядер ^{35}Cl и свидетельствует о меха-

Термодинамические функции соединения $[(NH_2)_2SC]_{2.95}C_2Cl_6$ (T, K; C_p°, S°, Φ°, Дж/(моль K); $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, Дж/моль; масса моля 461.283 г)

T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
5	1.78	0.588	2.31	0.125
10	14.29	5.21	39.5	1.26
15	29.33	13.77	148.2	3.89
20	44.72	24.33	333.6	7.66
25	60.04	35.93	595.5	12.11
30	75.01	48.20	932.6	17.11
35	89.57	60.86	1345.0	22.43
40	103.24	73.74	1829.5	28.00
45	116.33	86.64	2375.4	33.85
50	129.30	99.59	2992.8	39.74
55	140.50	112.44	3668	45.76
60	152.64	125.18	4398	51.89
65	164.72	137.89	5195	57.96
70	175.03	150.48	6042	64.17
75	184.47	162.88	6941	70.33
80	193.52	175.07	7887	76.48
85	203.49	187.10	8880	82.64
90	215.18	199.06	9925	88.78
95	–	211.57	11082	94.92
100	–	226.09	12492	101.17
105	–	236.93	13604	107.37
110	233.35	247.59	14754	113.46
120	245.84	268.46	17152	125.53
130	257.94	288.61	19671	137.30
140	270.27	308.19	22312	148.82
150	282.60	327.26	25076	160.09
160	294.98	345.90	27963	171.13
170	307.15	364.15	30975	181.95
180	319.22	382.05	34106	192.57
190	330.95	399.63	37360	203.00
200	343.34	416.91	40727	213.27
210	355.79	433.97	44225	223.38
220	367.23	450.80	47840	233.34
230	378.37	467.37	51568	243.16
240	390.03	483.71	55409	252.83
250	402.04	499.87	59373	262.38
260	414.56	515.88	63453	271.83
270	425.25	531.73	67655	281.16
273.15	428.37	536.69	68999	284.07
280	434.94	547.37	71955	290.39
290	445.28	562.83	76356	299.53
298.15	454.17	575.29	80025	306.90
300	456.29	578.11	80864	308.56
310	467.89	593.27	85487	317.51
315	472.82	600.79	87837	321.95

низме релаксации, который типичен для систем с реориентирующимися атомными группировками (в данном случае с Cl_3). Ниже 75 K зависимость T_1 типична для крутильных колебаний молекул. Используя приведенные результаты можно отметить, что вращение молекул выше T_c не является полностью свободным – при вращательном движении молекулы могут пребывать конечное время в некоторых положениях (однако энергетические состояния молекул в этих положениях одинаковы), которые диктуются геометрией расположения атомов хозяина.

Таким образом, наблюдаемый фазовый переход II рода можно объяснить переходом введенных выше состояний A и B в новое состояние, которое реализуется выше T_c и связано с возникновением вращения молекул. Одновременное возникновение вращения во всем ансамбле гостевых молекул может вызвать скачкообразное изменение параметров решетки, что и проявляется в виде острого пика на кривой теплоемкости и относится к фазовому переходу первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33370).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Феттерли Л.С., Эмервиль Н.* Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. М.: Химия, 1971. 660 с.
2. *Sekii M., Matsuo T., Suga H.* // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. P. 1861.
3. *Sekii M., Matsuo T., Suga H.* // J. Inclusion Phenom. 1990. V. 9. P. 243.
4. *Matsuo T., Yamamamuro O.* // Supramolec. Chem. 1995. V. 6. P. 103.
5. *Yagi K., Shima S., Terauchi H., Matsuo T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. V. 66. P. 2737.
6. *Кригер Ю.Г.* Анизотропия подвижности молекул и ионов в твердых телах по данным релаксационной спектроскопии ЯМР: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1999. С. 214.
7. *Panich A.M., Semenov A.R., Chekhova G.N. et al.* // Sol. St. Commun. 1999. V. 110. P. 363.
8. *Panich A.M., Krieger Yu.H., Semenov A.R. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 5765.
9. *Яцимирский К.Б., Асташева А.А.* // Журн. аналит. химии. 1956. Т. 11. № 4. С. 442.
10. *Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Родионова Т.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 78.
11. *Lenne H.U.* // Acta crystallogr. 1954. V. 7. P. 1.
12. *Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1745.
13. *Парсонидж Н.Г., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М.: Мир, 1982. С. 103.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1179–1185

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.284:541.536

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНТРОПИЙ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3–SiO_2

© 2002 г. С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков

Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые экспериментально определены величины парциальных и интегральных энтальпий и энтропий образования расплавов в системе Al_2O_3–SiO_2. На основании полученных результатов сделана оценка энтальпии плавления муллита. Рассмотрено соответствие найденных термодинамических свойств расплавов фазовым соотношениям в алюмосиликатной системе.

Настоящая работа продолжает исследования термодинамических свойств твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2 [1]. Цель работы – получение достоверной информации о величинах парциальных и интегральных энтальпий ($\Delta H(i)$ и $\Delta_f H$) и энтропий ($\Delta S(i)$ и $\Delta_f S$) образования расплавов в алюмосиликатной системе в интервале температур 1900–2500 K и установления соответствия между найденными термодинамическими свойствами и фазовыми равновесиями в системе. Другая актуальная задача – определение данных о равновесии плавления муллита, представляющих несомненный интерес для технологий, касающихся применения алюмосиликатных керамических материалов.

Отсутствие термодинамических данных о расплавах системы Al_2O_3–SiO_2 [2, 3], а также обнаруживаемые противоречия в оценках энтальпии плавления ($\Delta_{fus}H$) муллита $Al_6Si_2O_{13}$ (табл. 1) связаны с возникающим при корректной постановке эксперимента комплексом проблем, обусловленных физико-химическими свойствами системы: необходимостью достижения температур, близких к 2300 K и выше; высокой вязкостью расплавов, затрудняющей синтез образцов [13, 14]; значительными различиями в летучести компонентов системы, требующими широкого динамического диапазона используемой аппаратуры; требованиями учета смещения химического равновесия, вызванного высокотемпературным химическим взаимодействием расплава с материалом контейнера [1, 2, 13]; небольшими отрицательными отклонениями от идеальности, проявляющимися в незначительных величинах энергий Гиббса образования твердых фаз системы, сравнимых с погрешностью экспериментальных методов [1, 15–17]. Перечисленные проблемы определяли в выполненных ранее [1–3] и в настоящей работе методические приемы используемого масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при исследовании испарения расплавов системы Al_2O_3–SiO_2, а также конструкционные особенности экспериментальной установки.

Основой для расчетов термодинамических свойств расплавов системы Al_2O_3–SiO_2 являлись температурные зависимости химических потенциалов ($\Delta\mu(i)$), определяемые известными соотношениями

$$\Delta\mu(i) = \Delta H(i) - T\Delta S(i), \quad (1)$$

$$\Delta\mu(i) = RT\ln a(i). \quad (2)$$

Значения активностей ($a(i)$) диоксида кремния в соотношении (2) были найдены ранее в работе [3] (рис. 1) в рамках подхода, базирующегося на решении уравнения Гиббса–Дюгема, модифицированном по методу Белтона–Фруехана [18], с использованием отношения интенсивностей ионных токов ($I(i)^+$)

$$\ln a(SiO_2) = -\int \frac{2x(Al_2O_3)}{1 + x(Al_2O_3)} d\ln \frac{I(Al)^+}{I(SiO)^+}. \quad (3)$$

Величины активностей оксида алюминия были определены по уравнению Гиббса–Дюгема, записанном в виде

$$\ln a(Al_2O_3) = -\int \frac{x(SiO_2)}{1 - x(SiO_2)} d\ln a(SiO_2). \quad (4)$$

Для определения парциальной энтальпии диоксида кремния в настоящей работе был применен подобный методический подход, использующий известное соотношение

$$\Delta H(i) = R\frac{d\ln a(i)}{d(1/T)}. \quad (5)$$

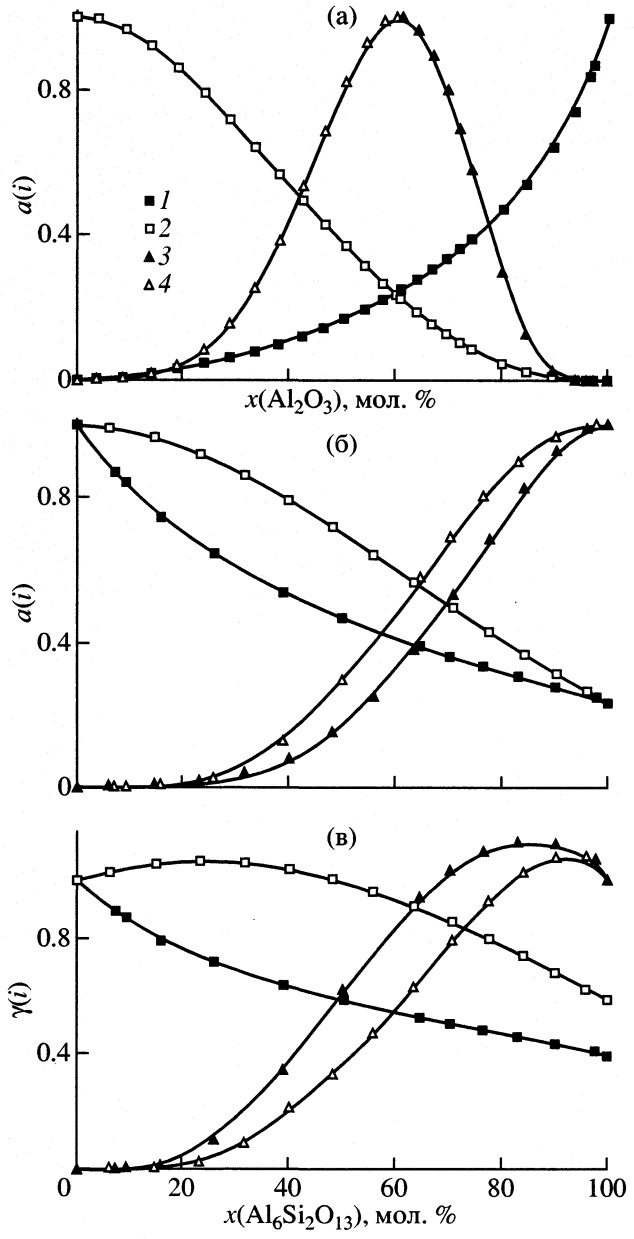


Рис. 1. Активности (а, б) и коэффициенты активностей (в) Al_2O_3 (*1*), SiO_2 (*2*) и $Al_6Si_2O_{13}$ (*3*, *4*) в системах $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 (*1*, *3*) и SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ (*2*, *4*) при 2400 K.

С учетом тождества (5) уравнение Гиббса–Дюгема можно преобразовать к виду, предложенному в работе [18]

$$\Delta H(SiO_2) = -R\int_{x(Al_2O_3)=0}^{x(Al_2O_3)} x(Al_2O_3)\,d\left[d\ln\frac{a(Al_2O_3)}{a(SiO_2)}\Big/d\left(\frac{1}{T}\right)\right]. \quad (6)$$

Используя преобразование отношения активностей в отношение интенсивностей ионных токов, как и в случае работы [3], соотношение (6) можно модифицировать к виду, подобному соотношению (3)

$$\Delta H(SiO_2) = -R\int_{x(Al_2O_3)=0}^{x(Al_2O_3)} \frac{x(Al_2O_3)}{1+x(Al_2O_3)}\times \times d\left[d\ln\frac{I^2(Al)^+I(AlO)^+}{I^2(SiO)^+I(Al)^+}\Big/d\left(\frac{1}{T}\right)\right]. \quad (7)$$

Правая часть соотношения (7) разделяется на два интеграла, вклад второго, содержащего отношение $I(AlO)^+/I(Al)^+$, незначителен и им можно пренебречь. Таким образом, величина энтальпии диоксида кремния может быть рассчитана из температурной зависимости отношения $I(Al)^+/I(SiO)^+$ по следующему выражению:

$$\Delta H(SiO_2) = = -2R\int_{x(Al_2O_3)=0}^{x(Al_2O_3)} \frac{x(Al_2O_3)}{1+x(Al_2O_3)}d\left[d\ln\frac{I(Al)^+}{I(SiO)^+}\Big/d\left(\frac{1}{T}\right)\right], \quad (8)$$

а соответствующие значения парциальной энтальпии оксида алюминия – по уравнению Гиббса–Дюгема

$$\Delta H(Al_2O_3) = -\int_{x(SiO_2)=0}^{x(SiO_2)} \frac{x(SiO_2)}{1-x(SiO_2)}d\Delta H(SiO_2). \quad (9)$$

Интегральные энтальпии и энтропии, а также энергии Гиббса образования ($\Delta_f G$) расплавов системы Al_2O_3–SiO_2 (рис. 2) были найдены из известного соотношения

$$\Delta_f F = \sum x(i)\Delta f(i), \quad (10)$$

а также из парциальных термодинамических величин, соответствующих оксиду алюминия ($\Delta f(Al_2O_3)$) в расплавах системы Al_2O_3–SiO_2, интегрированием уравнения Дюгема–Маргулеса

$$\Delta_f F = x(SiO_2)\int \Delta f(Al_2O_3)d\frac{x(SiO_2)}{x(Al_2O_3)}, \quad (11)$$

где функцией F обозначены термодинамические функции H, S и G, а $f(i) - H(i)$, $S(i)$ и $\mu(i)$ соответственно.

Как следует из рис. 1а, концентрационная зависимость величины активности муллита в расплавах системы Al_2O_3–SiO_2 имеет максимум при $x(Al_2O_3) \approx 60$ мол. %, почти симметричный относительно систем SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ и $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 (рис. 1б). При таких же концентрациях, близких к составу стехиометрического муллита, происходит и пересечение концентрационных зависимостей активностей оксида алюминия и диоксида кремния ($a(SiO_2) \approx a(Al_2O_3)$) в расплавах алюмоси-

ликатной системы (рис. 1а), пересечение соответствующих зависимостей $a(SiO_2)$ и $a(Al_2O_3)$ в системах SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ и $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 с $a(Al_6Si_2O_{13})$ происходит при $x(Al_6Si_2O_{13}) \approx 60$ мол. % (рис. 1б). Интересно также наблюдать симметричный характер отклонений от идеальности $a(SiO_2)$ в системе SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ и $a(Al_2O_3)$ в системе $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 относительно таковых в муллите: положительные – в случае $a(SiO_2)$ и отрицательные – в случае $a(Al_2O_3)$, в ~2 раза большие (рис. 1б). Наиболее отчетливо симметричность термодинамических свойств в рассматриваемых подсистемах и степень отклонений от идеальности иллюстрируют концентрационные зависимости коэффициентов активностей компонентов системы ($\gamma(i)$), приведенные на рис. 1в.

Рассмотренным термодинамическим закономерностям соответствует наблюдаемое подобие парциальных термодинамических свойств расплавов системы Al_2O_3–SiO_2 (рис. 2). Следует отметить, что найденные по соотношениям (1) и (2) парциальные энтальпии Al_2O_3 и SiO_2 соответствуют определенным по методу Белтона–Фруехана по соотношению (8) и по уравнению Гиббса–Дюгема (9) в пределах методических погрешностей [16, 17], не превышающих 6 кДж/моль в интервале концентраций от 10 до 90 мол. % Al_2O_3 (рис. 2б).

Интегральные термодинамические свойства расплавов алюмосиликатной системы (Δ_fG, Δ_fH, Δ_fS) имеют также (как и $a(Al_6Si_2O_{13})$) экстремумы при концентрациях, близких к составу стехиометрического муллита (рис. 2). Наблюдается также и требуемое совпадение между собой по величине парциальных термодинамических свойств расплавов ($\Delta\mu(i)$, $\Delta H(i)$, $\Delta S(i)$) и интегральных экстремальных величин (рис. 2). Достоверность найденных интегральных термодинамических величин по соотношению (10) проиллюстрирована расчетом по уравнению Дюгема–Маргулеса (11), наблюдаемые отклонения не превышают 2.5 кДж/моль в значениях Δ_fG и Δ_fH и соответственно 1.5 Дж/(моль K) в величинах Δ_fS (рис. 2).

Используя полученные ранее данные о величинах энтальпии и энтропии образования муллита в твердой фазе [1], можно определить значение энтальпии плавления $Al_6Si_2O_{13}$, равное 74.8 ± ± 4.6 кДж/моль (при расчете на 1 моль соединения системы). Соответствующая величина энтропии плавления ($\Delta_{fus}S$ = 34.3 ± 2.1 Дж/(моль K)) существенно больше, чем определенная по правилу Вальдена [19], которое соблюдается для довольно многих соединений. Однако для целого ряда как тугоплавких соединений, например, для алюмината магния $\Delta_{fus}S(MgAl_2O_4)$ = 32.4 ± 5.0 Дж/(моль K) [20], так и менее тугоплавких соединений, например, пирофосфата цинка $\Delta_{fus}S(Zn_2P_2O_7)$ = 26.3 ± ± 2.0 Дж/(моль K) [21], оценки по правилу Вальдена,

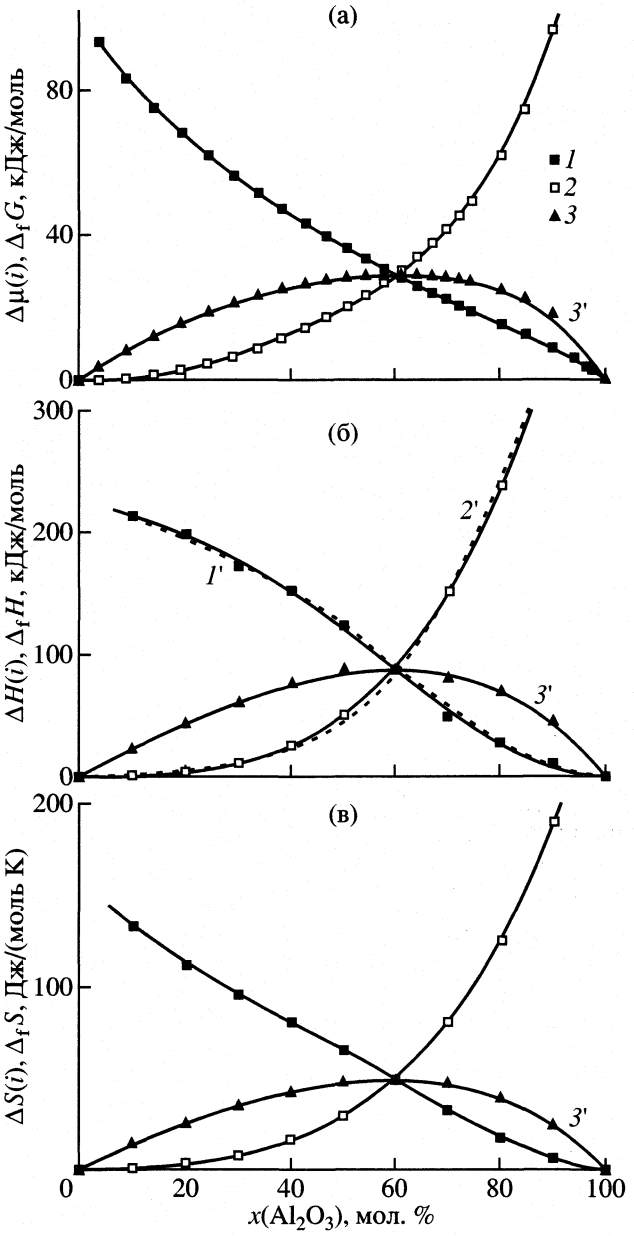


Рис. 2. Парциальные (*1*, *1'* – Al_2O_3, *2*, *2'* – SiO_2) и интегральные (*3*, *3'*) термодинамические свойства в системе Al_2O_3–SiO_2 при 2400 K, определенные по соотношениям: *1* и *2* – (1), (2), *3* – (10), *1'* – (9), *2'* – (8), *3'* – (11).

безусловно, неприменимы. Заметим, что значение энтропии плавления муллита (при расчете на 1 г-ат. соединения системы) равно 8.17 ± 0.50 Дж/(г-ат. K) и приближенно подчиняется известному эмпирическому правилу [22–24]:

$$\Delta_{fus}H(i)/T_{fus}(i) \approx 8.8 \text{ [Дж/(г-ат. K)]}. \quad (12)$$

Как следует из табл. 1, впервые экспериментально найденному в настоящей работе значению энтальпии плавления муллита наиболее близки рекомендованные в работах [4, 11]. Используемые в других работах [10] и справочных изданиях

Таблица 1. Температура и энтальпия плавления муллита

Метод	T_{fus}, K	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль	Ссылка
Оцениваемое значение	2123	85.7	[4]
Рекомендуемое значение	2123	37.7	[5]
Расчет на основании данных [7] по общему уравнению растворимости (15)	2101 ± 10	113	[6]
Расчет с использованием средневзвешенных величин энтропий плавления исходных веществ	2101 ± 10	66.9	[6]
Оценка на основании данных о критической температуре ликвационной бинодали	2183	170	[8]
Рекомендуемое значение	2123	22.6	[9]
Оцениваемое значение	2123	12.7	[10]
Оцениваемое значение	2123	64.0	[11]
Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена	2180 ± 10	74.8 ± 4.6	*
Расчет с использованием средневзвешенных величин энтропий плавления исходных веществ	2180	74.7 ± 15.5	*
Расчет по уравнению Шредера (13)	2180	68.6 ± 14.3	*
Расчет на основании данных [12] по уравнению растворимости для идеальных растворов (14)	2183	59.9	*

* Данная работа.

[5, 9] величины значительно меньше упомянутых. В ~2 раза большее значение $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$ получено Рисбадом и Паском [6] на основании данных о диаграмме состояния системы Al_2O_3–SiO_2 [7], характеризующейся инконгруэнтным плавлением муллита (необходимо напомнить, что результаты [7] уже были детально рассмотрены нами ранее [2] и подвергнуты критике за ряд несоответствий). В рамках довольно грубых приближений авторами [6] была получена зависимость критической температуры метастабильной ликвации от величины $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$, воспользовавшись которой в работе [8] получили еще большее, чем в упомянутой работе, значение энтальпии плавления муллита (табл. 1).

Совпадение экспериментально определенной величины $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$ с оценками, базирущимися на использовании средневзвешенных величин энтропий плавления исходных веществ [1, 25], а также по уравнению Шредера на основании найденных ранее [2] положений эвтектических точек (x_e, T_e) в системе Al_2O_3–SiO_2

$$\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13}) = RT_e \ln x_e T_{fus}/(T_e - T_{fus}) \quad (13)$$

следует считать в большей степени случайным вследствие грубых методических приближений в расчетах (табл. 1).

Как известно, уравнение Шредера (13) является частным случаем варианта уравнения растворимости для идеальных растворов

$$\Delta_{fus}H(i) = RT \ln x(i) T_{fus}/(T - T_{fus}), \quad (14)$$

которое также было использовано в настоящей работе для оценки величины $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$ на основании данных о линии ликвидуса в SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ [12]. Приведенное в табл. 1 значение $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$ является, по-видимому, при расчете по (14) максимальным по отношению к случаю использования данных об эвтектической композиции в рассматриваемой концентрационной области [7, 10, 26–32], изображенных на рис. 3а. Отметим, что неопределенность в положении данной эвтектической композиции, обозначенной контуром на рис. 3а, велика и оценивается до 5 мол. % по концентрации и до 65 K по температуре, а в случае эвтектической точки в системе $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 – до 2 мол. % и 70 K соответственно (рис. 3б). Рассчитанное по соотношению (14) положение линии ликвидуса идентично полученному в [12] (рис. 3а). Приближенный характер уравнения (14), однако, не позволяет на основании рассчитанной величины $\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})$, приведенной в табл. 1, и известного значения $\Delta_{fus}H(Al_2O_3)$ [33] удовлетворительно построить линию ликвидуса в системе $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3, соответствующую результатам [12]. В случае данных [2] наблюдается соответствие рассчитанного по соотношению (14) положения линии кристаллизации муллита и эвтектической точки в системе муллит – оксид алюминия (рис. 3б), однако, рассчитать положение линии кристаллизации оксида алюминия для случая системы $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 оказывается также невозможным.

Для установления границ применимости соотношения (14) для случая алюминатных систем был рассмотрен ряд хорошо изученных псевдобинарных систем, содержащих простую эвтектическую композицию [34–46]. Как следует из рис. 4, наблюдается явная зависимость оценки $\Delta_{fus}H(Al_2O_3)$, рассчитанной по соотношению (14) по линии кристаллизации, от концентрации оксида алюминия ($x^*(Al_2O_3)$) в рассматриваемых системах. При $x^*(Al_2O_3) > 40$ мол. % рассчитанные значения $\Delta_{fus}H(Al_2O_3)$ с точностью до 50% совпадают с рекомендациями [47], базирующимися на данных [33]. В случае меньшего значения $x^*(Al_2O_3)$, как и для упомянутого случая системы $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3, соотношение (14) для подобных расчетов неприменимо, возможное отклонение может превышать истинное значение в несколько раз (рис. 4). Наблюдаемые расхождения обусловлены не точностью определения положения линии ликвидуса, как полагают в [23], а, по-видимому, отклонениями от поведения идеальных растворов. В случае системы Al_2O_3–SiO_2 к такому расхождению в оценке $\Delta_{fus}H(Al_2O_3)$ могли приводить наблюдаемые отрицательные отклонения от идеальности, отчетливо проявляющиеся в концентрационной зависимости $\gamma(Al_2O_3)$ в расплавах системы $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 (рис. 1в). Небольшие положительные отклонения от идеальности в расплавах системы SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ (рис. 1в) позволяют оценить из линии кристаллизации диоксида кремния [12] (рис. 3а) величину $\Delta_{fus}H(SiO_2) = 12.5 \pm \pm 6.0$ кДж/моль, что соответствует рекомендациям [47] в пределах допускаемых отклонений.

Достоверность полученных ранее результатов [1–3], а также соответствие термодинамической информации, относящейся к твердым и жидкой фазам системы Al_2O_3–SiO_2, проиллюстрированы при использовании общего уравнения растворимости в пренебрежении поправкой на давление и вкладом разности теплоемкостей [19]:

$$\ln a_T(Al_6Si_2O_{13}) = \frac{\Delta_{fus}H(Al_6Si_2O_{13})}{RT}\,\frac{T - T_{fus}}{T_{fus}}. \quad (15)$$

Как следует из табл. 2, экстраполированные к эвтектическим композициям экспериментальные значения активностей компонентов в алюмосиликатных расплавах близки к рассчитанным из эвтектических данных о системах SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ и $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3, а также к соответствующим величинам, относящимся к твердым фазам системы [1, 48]. Результаты расчетов, выполненных на основании данных [12], несколько отличаются от полученных в настоящей работе, однако, наблюдаемые расхождения не превышают 15% (табл. 2) и, вероятно, допустимы в пределах методических приближений и процедур экстраполяций в область более низких температур.

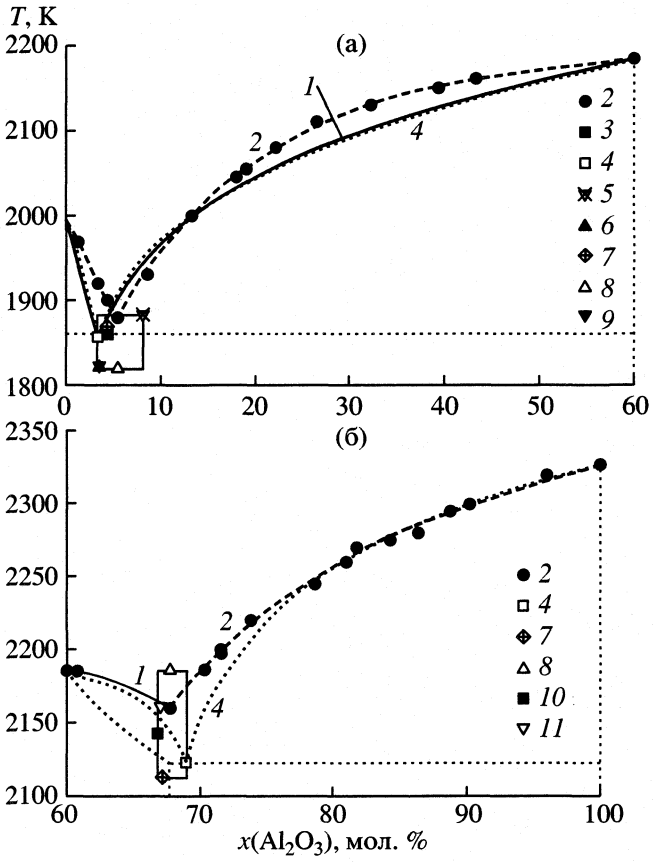


Рис. 3. Положение линии ликвидуса и эвтектических точек в системах SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ (а) и $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3 (б): *1* – расчет по соотношению (14) с использованием результатов [12], *2–11* – определенные в работах [2, 10, 12, 26–32] соответственно.

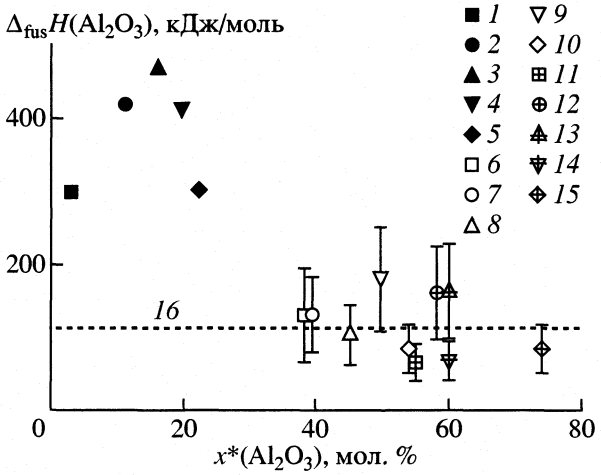


Рис. 4. Корреляция рекомендованного и рассчитанных в настоящей работе по соотношению (14) значений энтальпии плавления Al_2O_3 в зависимости от содержания оксида алюминия в системах: X – Al_2O_3; X: *1* – SnO_2 [41], *2* – Al_2TiO_5 [34], *3* – $Al_{12}BaO_{19}$ [35], *4* – Al_6BeO_{10} [34], *5* – $Al_6Si_4O_{13}$ [12], *6* – $Al_{10}Y_6O_{24}$ [42], *7* – Al_2MnO_4 [46], *8* – $Al_{10}Yb_6O_{24}$ [45], *9* – ZrO_2 [40], *10* – $AlGdO_3$ [38], *11* – Ti_2O_3 [43], *12* – PuO_2 [44], *13* – $AlNdO_3$ [39], *14* – ThO_2 [36], *15* – UO_2 [37], *16* – рекомендованное значение [47].

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные из эвтектических данных по соотношению (15) значения активностей компонентов в системах SiO_2–$Al_6Si_2O_{13}$ и $Al_6Si_2O_{13}$–Al_2O_3

Метод	T_e, K	$x_e(Al_2O_3)$, мол.%	$a(Al_2O_3)$	$a(SiO_2)$	$a(Al_6Si_2O_{13})$
I	1857	3.32		0.96	0.055
II	1879	5.45		0.97	0.037
III	1879		0.34	1.00	
IV	1879	5.45	0.37	1.00	
V	1879	5.45	0.36	0.98	0.037
I	2123	68.91	0.58		0.63
II	2160	67.63	0.64		0.83
III	2160		1.00	0.15	
IV	2160	67.63	1.00	0.19	
V	2160	67.63	0.95	0.20	0.86

Обозначения методов: I и II – расчет из эвтектических данных [12] и [2] соответственно, III – определение из энергии Гиббса образования $Al_6Si_2O_{13}$ [48], IV – масс-спектрометрическое определение активностей компонентов в твердых фазах системы Al_2O_3–SiO_2 [1], V – экстраполяция активностей компонентов в расплавах системы Al_2O_3–SiO_2 [3].

Таким образом, в настоящей работе, выполненной в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, впервые определены парциальные и интегральные термодинамические свойства расплавов системы Al_2O_3–SiO_2. Найденные термодинамические данные о расплавах алюмосиликатной системы показывают отрицательные отклонения от идеальности. Наблюдается совпадение между собой по величине парциальных и экстремумов интегральных термодинамических свойств алюмосиликатных расплавов при концентрациях, близких к составу стехиометрического муллита. Достоверность найденной информации подтверждается применением дополнительного независимого подхода, базирующегося на методе Белтона–Фруехана, а также расчетами по уравнению Дюгема–Маргулеса.

Сочетание полученных в настоящей работе результатов с данными, относящимися к твердым фазам алюмосиликатной системы, дали возможность оценить энтальпию плавления муллита $Al_6Si_2O_{13}$, равную 74.8 ± 4.6 кДж/моль. Найденному значению удовлетворительно соответствуют результаты приближенных расчетов и выполненные ранее оценки [4, 11]. Рассмотрение области применимости варианта уравнения растворимости для идеальных растворов для случая алюминатных систем, содержащих простую эвтектическую композицию, показало зависимость точности расчетов от концентрации оксида алюминия в рассматриваемых системах, а также от возможных отрицательных отклонений от поведения идеальных растворов.

Показано соответствие полученных термодинамических величин, относящихся к твердым и жидкой фазам системы Al_2O_3–SiO_2, результатам расчетов на основании данных об эвтектических композициях системы по варианту общего уравнения растворимости в пренебрежении поправкой на давление и вкладом разности теплоемкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемекова Т.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 775.
3. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 783.
4. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
5. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances. B.: Springer-Verlag, 1973. V. 1–2. 921 p.
6. *Risbud S.H., Pask A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 9–10. P. 418.
7. *Aksay I.A., Pask J.A.* // Ibid. 1975. V. 58. № 11–12. P. 507.
8. *Галахов Ф.Я., Аверьянов В.И., Вавилонова В.Т., Арешев М.П.* // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 3. С. 263.
9. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
10. *Klug F.J., Prochazka S., Doremus R.H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 750.
11. *Бобкова Н.М.* // Стекло и керамика. 1992. № 10. С. 11.
12. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 2. С. 299.
13. *Dhima A., Stafa B., Allibert M.* // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 143.
14. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразую-

щих расплавов. СПб.: Наука, 1973. Т. 1. 444 с.; 1980. Т. 4. Ч. 1. 462 с.; 1987. Т. 5. 496 с.

15. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* Термохимия минералов и неорганических материалов. М.: Научный мир, 1997. 256 с.
16. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
17. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
18. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 5. P. 1403.
19. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.; Ч. 2. 360 с.
20. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* JANAF Thermochemical Tables (3rd ed.) // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1985. V. 14. 1856 p.
21. *Шорников С.И., Шилов А.Л., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С.485.
22. *Куликов И.С.* Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 576 с.
23. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
24. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
25. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 8. С. 1233.
26. *Shepherd E.S., Rankin G.A., Wright F.E* // Amer. J. Sci. (Ser. 4). 1909. V. 28. № 166. P. 293.
27. *Bowen N.L., Greig J.W.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1924. V. 7. № 4. P. 238.
28. *Aramaki S., Roy R.* // Ibid. 1962. V. 45. № 5. P. 229.
29. *Staronka A., Pham H., Rolin M.* // Rev. Int. Hautes Temp. Refr. 1968. V. 5. № 2. P. 111.
30. *Hillert M., Jonsson S.* // CALPHAD. 1992. V. 16. № 2. P. 193.
31. *Будников П.П., Кешишян Т.Н., Волкова А.В.* // Силикаты и окислы в химии высоких температур / Под ред. П.П. Будникова, Н.А. Торопова, М.А. Матвеева, В.Б. Глушковой. М.: Наука, 1963. С. 233–238.
32. *Prochazka S., Klug F.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 12. P. 874.
33. *Shpil'rain E.E., Kagan D.N., Barkhatov L.S.* // High Temp. – High Press. 1972. V. 4. № 6. P. 605.
34. *Lang S.M., Fillmore C.L., Maxwell L.H.* // J. Res. NBS. 1952. V. 48. № 4. P. 298.
35. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 1. С. 69.
36. *Antill J.E., Murray P.* // Silic. Ind. 1955. V. 20. № 8–9. P. 293.
37. *Будников П.П., Тресвятский С.Г., Кушаковский В.И.* // Тр. 2-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1959. С. 322.
38. *Тресвятский С.Г., Кушаковский В.И., Белеванцев В.С.* // Атомная энергия. 1960. Т. 9. № 3. С. 219.
39. *Торопов Н.А., Киселева Т.П.* // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 10. С. 2353.
40. *Suzuki H., Kimura S., Yamada H., Yamauchi T.* // J. Ceram. Assoc. Japan. 1961. V. 69. № 2. P. 52.
41. *Barczak V.J., Insley H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 3. P. 144.
42. *Торопов Н.А., Бондарь И.А., Галахов Ф.Я. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 7. С. 1158.
43. *Belon L., Forestier H.* // Compt. Rend. 1964. V. 258. № 17. P. 4282.
44. *Hough A., Marples J.A.C.* // J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. № 4. P. 298.
45. *Бондарь И.А., Торопов Н.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 2. С. 212.
46. *Новохатский И.А., Ленев Л.М., Савинская А.А., Горох А.В.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 2. С. 427.
47. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1. 495 с.; Кн. 2. 326 с.; 1979. Т. 2. Кн. 1. 340 с.; Кн. 2. 340 с.; 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.; Кн. 2. 396 с.; 1982. Т. 4. Кн. 1. 622 с.; Кн. 2. 560 с.
48. *Шульц М.М., Шорников С.И., Столярова В.Л.* // Докл. РАН 1994. Т. 336. № 3. С. 368.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1186–1192

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N,N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕНА

© 2002 г. Н. В. Карякин*, М. С. Шейман*, М. С. Козлова*, Г. П. Камелова*, В. Н. Ларина*, А. С. Смирнов**

**Научно-исследовательский институт химии*

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

***ООО "НИЛ-СИНОР"*

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости N,N-диметиламинометилферроцена (ДМАМФ) в области 6–300 K. Отмечено, что исследуемое вещество в условиях калориметрического опыта в зависимости от скорости охлаждения кристаллизуется или стеклуется. Определены температуры стеклования и плавления, энтальпия и энтропия плавления, рассчитаны термодинамические функции ДМАМФ в стеклообразном, кристаллическом и жидком состояниях в указанном диапазоне температур. На кривой температурной зависимости теплоемкости кристаллического ДМАМФ обнаружена аномалия в интервале 96–152 K, связанная с λ-переходом в твердом состоянии. Рассчитаны энтальпия и энтропия перехода. Оценена нулевая энтропия вещества в стеклообразном состоянии. Методом калориметрии сжигания определены энтальпия сгорания ДМАМФ. Рассчитаны стандартная энтропия, энтальпия и функция Гиббса образованная ДМАМФ при 298.15 K.

В настоящее время ферроцен и его производные находят все более широкое практическое применение [1]. В связи с этим весьма актуально изучение их термодинамических свойств. Надежные термодинамические данные дают возможность нахождения оптимальных условий проведения химических реакций и технологических процессов с участием этих соединений, расчета выхода целевых продуктов реакций и т.д. Однако для данного класса соединений такие сведения довольно ограничены. Термодинамические исследования проведены только для ферроцена [2–4] и некоторых его производных [5]. В настоящей работе изучена температурная зависимость теплоемкости в области 6–300 K и определена стандартная энтальпия сгорания при 298.15 K жидкого ДМАМФ.

Образец изученного вещества синтезирован по методике [6]. По результатам газового хроматографического анализа очищенный вакуумной перегонкой ДМАМФ содержит не менее 98 мас. % основного вещества.

Измерение теплоемкости проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 $см^3$. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [7]. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 K) и платиновый (15–300 K) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа.

Для проверки методики измерения была определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [8] в пределах 1.5% в области 5–10 K, 0.5% между 10 и 30 K и 0.2–0.3% при более высоких температурах. Навеску ДМАМФ массой 4.4571 г (M = 243.131) помещали в ампулу переливанием через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер. Причем теплоемкость этого количества вещества составляла ~40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Теплоемкость измерили сериями по 3–11 точек. Подъем температуры в опыте был не более 3.5–4 K, поэтому поправок на кривизну $C_p = f(T)$ не вводили.

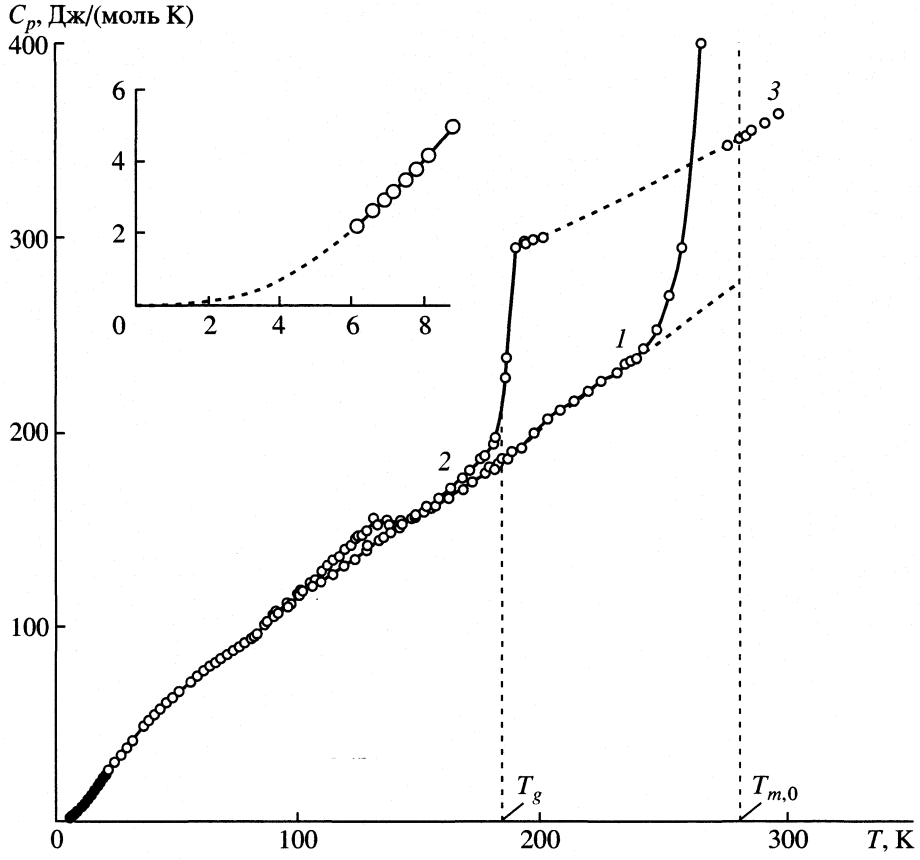
Экспериментальные данные о теплоемкости ДМАМФ в кристаллическом, стеклообразном и жидком состояниях (26 серий, в которых получена 181 экспериментальная точка) представлены в табл. 1 и на рисунке. В условиях калориметрического опыта при быстром охлаждении (2–5 K/мин) жидкого ДМАМФ от температуры ~2273 до 78 K он стекловался. Температура стеклования, определенная по излому графика $S° = f(T)$, равна T_g = = 184.6 ± 0.5 K. Скачок теплоемкости при расстек-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль K)) N,N-диметиламинометилферроцена

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Кристалл		14.27	13.86	102.10	118.59	Стекло	
6.15	2.07	14.76	14.05	105.59	123.14	86.78	102.49
6.28	2.10	14.77	13.94	107.63	124.44	89.99	105.23
6.58	2.91	15.46	15.13	110.46	128.91	91.47	106.69
6.77	2.99	15.46	15.15	112.69	131.65	96.00	110.64
6.90	3.29	16.15	16.40	115.19	134.70	100.38	116.30
6.96	3.14	16.83	17.60	117.63	136.42	105.91	121.64
7.10	3.25	17.52	18.86	119.78	140.33	110.06	123.40
7.16	3.23	18.20	20.08	122.39	142.48	114.90	127.61
7.31	3.50	18.89	21.36	124.32	146.33	119.58	131.64
7.35	3.57	19.57	22.53	125.53	147.45	124.16	135.56
7.51	3.76	20.26	23.62	127.04	147.63	128.96	140.05
7.55	3.88	21.90	26.56	142.52	152.05	129.38	142.35
7.79	3.84	24.37	30.57	143.00	155.27	134.04	145.08
7.82	3.83	26.87	34.09	147.79	156.64	136.03	147.13
8.11	4.22	29.33	37.72	148.87	156.94	139.02	148.96
8.20	4.16	31.77	41.82	148.95	158.20	142.96	154.20
8.43	4.61	36.25	49.29	152.55	159.58	143.90	153.60
8.44	4.54	36.63	49.68	155.08	161.81	148.68	158.09
8.75	4.95	38.10	51.71	157.24	163.35	153.38	162.53
8.75	5.00	40.58	54.94	162.54	167.14	158.25	166.71
9.07	5.37	43.06	57.88	167.03	172.07	163.30	172.40
9.08	5.44	45.55	60.66	168.48	171.60	168.23	177.42
9.39	5.83	48.03	63.49	172.10	175.26	171.02	180.93
9.41	5.86	50.51	66.39	177.63	179.83	175.72	187.15
9.72	6.25	55.45	71.48	178.92	182.72	177.30	188.51
9.75	6.28	57.91	74.40	181.28	181.88	180.78	194.55
10.07	6.66	60.39	76.83	183.07	184.91	181.72	198.07
10.10	6.79	62.87	79.50	184.16	186.86	185.65	228.50
10.44	7.30	65.33	81.45	186.66	187.05	185.90	238.83
10.45	7.32	67.78	83.39	188.41	190.69	189.53	294.28*
10.81	7.69	70.23	85.58	191.96	192.38	189.83	294.69*
10.83	7.87	72.71	87.42	197.15	200.25	192.97	297.90*
11.17	8.18	75.19	89.57	202.51	207.43	193.67	296.86*
11.28	8.53	77.66	91.73	208.09	211.97	196.60	298.81*
11.38	8.74	80.11	93.84	213.61	216.56	200.40	300.06*
11.69	9.06	81.26	94.16	219.06	221.41	Жидкость	
11.81	9.21	82.58	96.09	224.42	226.40	275.45	347.21*
12.10	9.67	85.88	101.21	230.70	231.06	280.20	350.83*
12.22	9.80	89.33	106.41	233.87	235.60	283.04	352.43
12.66	10.72	90.38	107.72	236.21	236.90	285.05	354.75
12.79	10.79	95.25	112.15	238.60	238.32	290.19	358.78
13.37	11.77	97.09	111.62	241.65	243.40**	295.62	363.34
13.48	11.72	100.48	117.38	247.00	252.70**		
14.07	12.91	101.04	118.70	252.18	270.28**		

* Теплоемкость переохлажденной жидкости.

** Кажущиеся значения теплоемкости ДМАМФ в области предплавления.



Температурная зависимость теплоемкости кристаллического (*1*), стеклообразного (*2*) и жидкого (*3*) N,N-диметиламинометилферроцена.

ловании составил ΔC_p = 92.3 Дж/(моль K). Переохлажденная жидкость, образующаяся после растекловывания, а также жидкость, охлаждаемая медленно (0.1–0.2 K/мин) от температуры ~273 до 247–257 K, кристаллизуются.

На кривой температурной зависимости теплоемкости кристаллического ДМАМФ наблюдали аномалию в интервале 96–152 K, проявляющуюся в виде так называемого горба с максимумом при 134 K. Такой переход по классификации Мак-Каллафа [2] можно отнести к λ-переходу, в данном случае, вероятно, связанному со взаимной переориентацией циклопентадиенильных колец. По площади, заключенной между кривыми $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ с λ-переходом и соответствующими интерполяционными кривыми, рассчитали его энтальпию и энтропию: $\Delta_{tr}H° = 320 \pm 3$ Дж/моль, $\Delta_{tr}S° = 2.60 \pm 0.02$ Дж/(моль K).

Следует отметить, что аналогичные аномалии наблюдаются у некоторых других производных ферроцена и почти у всех дициклопентадиенильных соединений переходных металлов 3*d*-ряда [4]. При температуре выше 230 K отмечается резкое возрастание величины теплоемкости кристалла, обусловленное предплавлением вещества. Энтальпию плавления ($\Delta_m H°$) ДМАМФ измерили методом непрерывного ввода энергии в калориметр в интервале 232–298 K, вычисляя ее по уравнению

$$\Delta_m H° = (M/m)\left\{\Delta H_1 - \int_{T_н}^{T_{m,0}} C_p(к)dT - \int_{T_{m,0}}^{T_к} C_p(ж)dT - \int_{T_н}^{T_к} H_к dT\right\},$$

где $\Delta_m H°$ – энтальпия плавления ДМАМФ, m – масса навески ДМАМФ, M – масса 1 моль ДМАМФ, ΔH_1 – суммарное количество введенной энергии при непрерывном нагреве калориметра с веществом от начальной температуры $T_н < T_{m,0}$ до конечной температуры $T_к > T_{m,0}$, C_p(к), C_p(ж) – удельные теплоемкости кристаллического и жидкого ДМАМФ соответственно, $H_к$ – теплоемкость калориметрической ампулы.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции N,N-диметиламинометилферроцена

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T)–H°(0)$, кДж/моль	$S°(T)$, Дж/(моль K)	$–[G°(T)–H°(0)]$, кДж/моль
		Кристалл		
5	1.298	0.00171	0.4483	0.00053
10	6.4	0.02039	2.825	0.00786
15	14.4	0.07137	6.845	0.0313
20	23.0	0.1649	12.16	0.0784
25	31.6	0.3016	18.23	0.1541
30	39.2	0.4788	24.67	0.2613
35	47.0	0.6944	31.30	0.4011
40	54.0	0.9472	38.04	0.5745
45	60.4	1.233	44.78	0.7815
50	66.0	1.550	51.44	1.022
55	71.2	1.893	57.97	1.296
60	76.4	2.262	64.40	1.602
65	80.2	2.653	70.66	1.939
70	86.2	3.069	76.82	2.308
75	91.2	3.513	82.94	2.707
80	96.0	3.981	88.98	3.137
85	101.6	4.475	94.96	3.597
90	106.8	4.996	100.90	4.087
95	112.0	5.543	106.80	4.606
100	117.2	6.116	112.70	5.155
105	122.0	6.714	118.50	5.733
110	128.2	7.339	124.40	6.341
115	134.0	7.995	130.20	6.977
120	140.0	8.679	136.00	7.642
125	146.0	9.394	141.90	8.337
130	152.6	10.14	147.70	9.061
135	155.6	10.91	153.50	9.814
140	154.8	11.69	159.20	10.60
145	155.2	12.46	164.60	11.41
150	157.6	13.25	169.90	12.24
155	161.6	14.04	175.10	13.10
160	165.8	14.86	180.30	13.99
170	174.4	16.56	190.70	15.85
180	184.1	18.35	200.90	17.81
190	193.6	20.24	211.10	19.87
200	202.9	22.23	221.30	22.03
210	212.4	24.30	231.40	24.29
220	221.0	26.47	241.50	26.66
230	230.2	28.73	251.50	29.12
240	239.2	31.08	261.50	31.69
250	248.4	33.52	271.50	34.35
260	257.6	36.05	281.40	37.12
270	266.8	38.67	291.30	39.98
280	275.6	41.38	301.10	42.94
280.94	276.8	41.64	302.10	43.22

Таблица 2. Окончание

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T)–H°(0)$, кДж/моль	$S°(T)$, кДж/(моль K)	$–[G°(T)–H°(0)]$, кДж/моль
		Стекло		
0	0	0	17.00	0
5	1.298	0.00171	18.15	0.08903
10	6.4	0.02039	20.52	0.1849
15	14.4	0.07137	24.54	0.2968
20	23.0	0.1649	29.86	0.4324
25	31.6	0.3016	35.93	0.5966
30	39.2	0.4788	42.37	0.7923
35	47.0	0.6944	49.00	1.021
40	54.0	0.9472	55.74	1.282
50	66.0	1.550	69.14	1.907
60	76.4	2.262	82.10	2.664
70	86.2	3.069	94.52	3.547
80	96.0	3.981	106.70	4.553
90	105.2	4.985	118.50	5.679
100	114.2	6.080	130.00	6.922
110	123.2	7.267	141.30	8.279
120	132.0	8.543	152.40	9.748
130	140.8	9.906	163.30	11.33
140	150.0	11.36	174.10	13.01
150	159.2	12.91	184.80	14.81
160	168.8	14.55	195.30	16.71
165	172.8	15.40	200.60	17.70
170	180.0	16.28	205.90	18.72
175	186.0	17.20	211.20	19.76
180	193.0	18.14	216.50	20.83
		Переохлажденная жидкость		
190	294.8	20.52	229.30	23.5
200	303.0	23.50	244.60	25.42
210	312.9	26.58	259.60	27.94
220	319.3	29.75	274.40	30.61
230	323.5	32.96	288.70	33.43
240	326.7	36.21	302.50	36.38
250	330.3	39.50	315.90	39.48
260	335.4	42.82	328.90	72.70
270	342.4	46.21	341.70	46.05
280	350.0	49.68	354.30	49.53
280.94	350.8	50.00	355.50	49.87
		Жидкость		
280.94	350.80	56.65	355.50	43.22
290	357.60	59.86	366.80	46.50
298.15	362.98	62.80	376.78	49.53
300	363.90	63.47	379.00	50.23

По данным трех опытов $\Delta_m H° = 15.01 \pm \pm 0.02$ кДж/моль. Энтропия плавления, рассчитанная по формуле

$$\Delta_m S° = \frac{\Delta_m H°}{T_{m,0}},$$

равна 53.4 ± 0.1 Дж/(моль K).

Температуры плавления изученного образца и абсолютно чистого ДМАМФ определили по графику зависимости температуры равновесия фаз (T_F) от обратной доли расплавившегося вещества (F), описываемому уравнением:

$$T_F = T_{m,0} - F^{-1}(T_{m,0} - T_{m,1}),$$

где $T_{m,0}$ и $T_{m,1}$ – температуры плавления абсолютно чистого ДМАМФ и исследуемого образца соответственно. Установили, что $T_{m,1} = 279.88 \pm \pm 0.01$ K и $T_{m,0} = 280.94 \pm 0.01$ K.

По полученным данным рассчитали первую (A, K^{-1}) и вторую (B, K^{-1}) криоскопические постоянные ДМАМФ:

$$A = \frac{\Delta_m H°}{R(T_{m,0})^2} = (2.29 \pm 0.01)\times 10^{-2},$$

$$B = \frac{1}{(T_{m,0})^2} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta_m H°} = (1.09 \pm 0.04)\times 10^{-3}.$$

Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце ДМАМФ ($X_2 = 2.41 \pm 0.01$ мол. %) вычислили по уравнению

$$-\ln(1 - X_2) = A(\Delta T_m + B\Delta T_m^2 + \ldots).$$

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии ДМАМФ провели численным интегрированием усредненных кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; величину $[G°(T) - H°(0)]$ вычислили по уравнению Гиббса–Гельмгольца для каждой температуры. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ДМАМФ в области 0–6 K получили экстраполяцией по уравнению $C_p = nD(\Theta/T)$, где $n = 2$ и характеристическую температуру Дебая $\Theta = 50.6$ K подобрали таким образом, чтобы описать экспериментальные значения теплоемкости кристаллического ДМАМФ в диапазоне 6–11 K с погрешностью не более 0.25%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость ДМАМФ с той же точностью. Результаты расчетов термодинамических функций кристаллического, стеклообразного и жидкого ДМАМФ, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 2.

По данным зависимости $C_p = f(T)$ для стеклообразного (с) и кристаллического (к) ДМАМФ рассчитали разность нулевых энтальпий и нулевую энтропию стеклообразного ДМАМФ, которые оказались равными 6.65 Дж/моль и 17.0 Дж/(моль K) соответственно. Расчет проведен по формулам:

$$[H°(0, с) - H°(к)] = \int_0^{T_{m,0}} [C_p(к) - C_p(с)]dT + \Delta_m H°,$$

$$S°(0, с) = \int_0^{T_{m,0}} [C_p(к) - C_p(с)]dT + \Delta_m S°,$$

где C_p(к) и C_p(с) – теплоемкости ДМАМФ кристаллического и в состоянии стекла и переохлажденной жидкости соответственно.

По полученной величине абсолютной энтропии изученного вещества при $T = 298.15$, а также по данным об абсолютных энтропиях графита (Дж/(моль K)) (5.74 ± 0.13), кристаллического железа (27.15 ± 0.13), газообразного водорода (130.570 ± 0.033) и азота (191.497 ± 0.054) [3] вычислили стандартную энтропию образования жидкого ДМАМФ при 298.15 K: $\Delta_f S°$ (298.15, ДМАМФ, ж) = -930.7 ± 0.3 Дж/(моль K).

Энтальпию сгорания ДМАМФ определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [9]. Поджиг осуществляли накаливанием электрическим током платиновой проволочки, соединенной с навеской хлопчатобумажной нитью ($-\Delta_c U = 16736$ Дж/г). Дозировку электроэнергии при сжигании осуществляли посредством разряда батареи конденсаторов (емкость 8000 мкФ, $V = 30$ В). Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R = 50$ Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U = 26460$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Он составил 14847 ± 6 Дж/В. Жидкий ДМАМФ сжигали в запаянных полиэтиленовых ампулах ($-\Delta_c U = 46396$ Дж/г) в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках.

Масса полиэтилена, пошедшего на изготовление ампул, подбиралась таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3×10^6 Па). В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию монооксиси углерода в газообразных продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6×10^{-6} г) указанный оксид не был найден. Кроме того, при

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания N,N-диметиламинометилферроцена

m	Q	$q_{п.э.}$	$q_{н.}$	q_{HNO_3}	$q_{Fe_2O_3}$	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c U$, кДж/моль
0.22388	27628.20	20156.90	26.78	24.02	3.35	33130.02	8054.93
0.32144	32124.07	21402.65	27.78	36.90	4.94	33137.76	8056.82
0.37428	42444.46	29984.24	28.95	23.43	5.77	33135.81	8056.34
0.33954	30051.88	18758.06	26.11	15.23	5.23	33124.96	8053.70
0.30010	28970.58	18966.84	39.33	17.57	4.60	33129.76	8054.87

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества (г), Q – суммарное количество выделившейся энергии (Дж), $q_{п.э.}$, $q_{н.}$, q_{HNO_3}, $q_{Fe_2O_3}$ – поправки на энергию сгорания полиэтилена, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Fe_2O_3 (Дж) соответственно, $\Delta_c U$ – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы (среднее значение: – 8055.3 ± 1.1 кДж/моль).

визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов каких-либо признаков (например, темных пятен), указывающих на неполное окисление вещества, не обнаруживалось.

Для определения состава твердых продуктов сгорания применяли метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется Fe_3O_4 с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe_2O_3. Это полностью соответствует аналогичным результатам по сгоранию ферроцена приведенным в [4]. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 3. Процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением

$$FeC_{13}H_{17}N(ж) + 17.5O_2(г) \longrightarrow 13CO_2(г) + 8.5H_2O(ж) + (1/3)Fe_3O_4(к) + (1/2)N_2(г).$$

При вычислении стандартной энтальпии сгорания ($\Delta_c H°$ (298.15, ДМАМФ, ж) = –8063.0 ± ± 1.1 кДж/моль) учитывали поправку Уошберна (π = –0.043%) и поправку на изменение числа молей газа (Δn = –4.0). По величине стандартной энтальпии (кДж/моль) сгорания и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 (–393.51 ± 0.13), жидкой воды (–285.830 ± 0.040) и кристаллического Fe_3O_4 (–1117.1 ± 2.1) [3] вычислили стандартную энтальпию образования жидкого ДМАМФ при 298.15 K, равную 145.4 ± 2.4 кДж/моль.

По величинам стандартной энтальпии и энтропии образования жидкого ДМАМФ при 298.15 K по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили стандартную функцию образования Гиббса: $\Delta_f G°$ (298.15, ДМАМФ, ж) = 422.9 ± 2.4 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леменовский Д.А.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 64.
2. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Д. Фокса, М. Лейбса, А. Вайсбергера. М.: Мир, 1967. С. 738.
3. Термические константы веществ. Справ. изд. / Под ред. В.И. Глушко. Вып. I–X. М.: ВИНИТИ, 1965–1981.
4. *Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С.* Термодинамика металлорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1995. С. 297.
5. *Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Изд. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
6. Методика синтеза органических препаратов. Сб. 12. М.: Мир, 1964. С. 73.
7. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
8. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
9. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // Тр. по хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1193–1197

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.63

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ *н*-БУТИЛФЕРРОЦЕНА

© 2002 г. М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 20.11.2001 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости *н*-бутилферроцена в области 6–300 K. Определены температура, энтальпия и энтропия плавления; рассчитаны термодинамические функции *н*-бутилферроцена в кристаллическом и жидком состояниях в интервале 0–300 K. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определена энтальпия сгорания *н*-бутилферроцена. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования жидкого *н*-бутилферроцена при 298.15 K.

Несмотря на широкий спектр практического применения производных ферроцена, до настоящего времени их термодинамические свойства практически не изучались. Имеется лишь одна работа [1] по термодинамике соединений указанного класса.

В данной работе изучен образец *н*-бутилферроцена (*н*-БФ), выпущенный фирмой "Strem chemicals", который, согласно паспортным данным, содержал не менее 99.0 мас. % основного вещества. Калориметрически (по депрессии температуры плавления) установлено, что в указанном образце суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, составляет 1.65 ± 0.02 мол. %.

Измерение теплоемкости проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 $см^3$. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 K) и платиновый (15–300 K) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [2].

Для проверки методики измерений была определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [3] в пределах 1.5% и области 5–10 K, 0.5% между 10 и 30 K и 0.2–0.3% при более высоких температурах. Навеску *н*-БФ массой 4.9462 г (M = = 242.1432 г/моль) помещали в ампулу переливанием через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер. Теплоемкость этого количества вещества составляла около 40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Теплоемкость измеряли сериями по 3–11 точек. Подъем температуры в опыте был не более 3.5–4 K, поэтому поправок на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводили.

Экспериментальные данные о теплоемкости *н*-БФ (всего 94 точки) представлены в табл. 1 и на рисунке. В условиях калориметрического опыта *н*-БФ легко кристаллизуется. Переохладить жидкий *н*-БФ ниже температуры плавления не удалось даже при скорости охлаждения более 10 K/мин. Во всей области температур до 240 K теплоемкость кристаллического *н*-БФ монотонно возрастает, и только выше этой температуры наблюдается резкий подъем и далее разрыв кривой $C_p = f(T)$, обусловленный плавлением вещества (рисунок). Энтальпию плавления ($\Delta_m H$) *н*-БФ измеряли методом непрерывного ввода энергии в калориметр в интервале 212–297 K, вычисляя ее по уравнению:

$$\Delta_m H = (M/m) \times$$

$$\times \left\{ \Delta H_1 - \int_{T_н}^{T_{m,0}} C_p(к)dT - \int_{T_{m,0}}^{T_к} C_p(ж)dT - \int_{T_н}^{T_к} H_к dT \right\},$$

где $\Delta_m H$ – энтальпия плавления *н*-БФ, m – масса навески *н*-БФ, M – масса 1 моль *н*-БФ, ΔH_1 – суммарное количество введенной энергии при непрерывном нагреве калориметра с веществом от начальной температуры $T_н < T_{m,0}$ до конечной температуры $T_к > T_{m,0}$, C_p(к), C_p(ж) – удельные теплоемкости кристаллического и жидкого *н*-БФ соответственно, H_k – теплоемкость калориметрической ампулы.

Средняя из трех опытов $\Delta_m H$ = 21433 ± ± 38 Дж/моль. Энтропия плавления, рассчитанная по формуле $\Delta_m S = \Delta_m H/T_{m,0}$, равна 76.01 ±

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости *н*-бутилферроцена, Дж/(моль K)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Кристалл		16.45	14.73	47.29	63.73	92.76	109.94	209.65	215.42
6.19	1.17	16.99	15.70	49.73	66.73	97.16	115.38	218.91	224.50
7.19	1.68	17.52	16.70	52.17	69.68	102.18	119.41	225.27	232.39
7.81	2.18	18.05	17.66	54.61	72.65	107.63	124.13	231.52	240.05
8.40	2.70	18.59	18.76	57.04	75.67	115.13	129.81	231.90	240.44
8.96	3.32	19.13	19.84	59.48	78.10	120.40	133.87	238.44	250.22*
9.51	3.98	19.66	20.69	61.91	80.19	125.65	138.44	244.97	259.10*
10.05	4.63	20.20	21.89	64.35	82.76	131.37	142.64	251.47	270.03*
10.59	5.34	21.51	24.21	66.78	85.20	137.60	147.60	257.82	287.61*
11.13	6.05	23.76	28.39	69.22	87.72	143.70	152.64	263.88	316.12*
11.67	6.80	26.07	32.33	71.65	90.07	149.66	157.57	269.31	364.86*
12.21	7.59	28.40	36.68	74.07	92.46	157.78	164.51	Жидкость	
12.75	8.46	30.93	40.87	76.50	94.84	165.15	170.99	283.11	353.03
13.28	9.31	32.63	43.45	78.35	96.65	172.35	177.76	286.45	354.70
13.81	10.16	35.06	47.27	81.46	99.68	178.91	184.90	287.23	356.15
14.35	11.05	37.51	50.92	83.50	101.63	185.30	192.53	291.57	359.03
14.83	11.84	39.95	54.42	85.12	103.16	191.56	198.48	291.63	359.17
15.37	12.80	42.40	57.63	86.34	104.32	197.70	203.83	297.11	363.00
15.91	13.81	44.85	60.73	88.58	106.46	203.73	209.64		

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления вещества.

± 0.02 Дж/(моль K). Температуры плавления изученного образца и абсолютно чистого *н*-БФ определили по графику зависимости температуры равновесия фаз (T_F) от обратной доли расплавившегося вещества (F), описываемому уравнением:

$$T_F = T_{m,0} - F^{-1}(T_{m,0} - T_{m,1}),$$

где $T_{m,0}$ и $T_{m,1}$ – температура плавления абсолютно чистого *н*-БФ и исследуемого образца соответственно.

Установили, что $T_{m,1} = 281.46 \pm 0.01$ K и $T_{m,0} = 281.97 \pm 0.01$ K.

По полученным данным рассчитали первую (A) и вторую (B) криоскопические постоянные *н*-БФ, равные $(3.24 \pm 0.01) \times 10^{-2}$ и $(1.42 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ K^{-1} соответственно. Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце *н*-БФ (X_2) вычисляли по уравнению:

$$-\ln(1 - X_2) = A(\Delta T_m + B\Delta T_m^2 + \ldots).$$

Установили, что $X_2 = 0.0165 \pm 0.0002$.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии *н*-БФ проводили численным интегрированием сглаженных кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; функцию $[G°(T) - H°(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости *н*-БФ в области 0–6 K получили экстраполяцией по уравнению $C_p = nD(\theta/T)$, где $n = 2.7$, характеристическая температура Дебая (θ) равна 101.6 K. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости кристаллического *н*-БФ в интервале 6–15 K с погрешностью не более 0.5%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость *н*-БФ с той же точностью. Результаты расчетов термодинамических функций кристаллического и жидкого *н*-БФ, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 2.

По полученной величине абсолютной энтропии изученного вещества при 298.15 K, а также по данным об абсолютных энтропиях графита (5.74 ± ± 0.13 Дж/(моль K)), кристаллического железа (27.15 ± 0.13 Дж/(моль K)) и газообразного водорода (130.570 ± 0.033 Дж/(моль K)) [4] вычислили стандартную энтропию образования жидкого *н*-БФ при 298.15 K:

$$\Delta_f S°(298.15, \text{н-БФ, ж}) =$$
$$= -884.5 \pm 0.4 \text{ Дж/(моль K)}.$$

Энтальпию сгорания *н*-БФ определяли с помощью калориметрической установки B-08 со стационарной бомбой [5]. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов

Таблица 2. Термодинамические функции *н*-бутилферроцена

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T)–H°(0)$, кДж/моль	$S°(T)$, Дж/(моль K)	$-[G°(T)–H°(0)]$, кДж/моль
		Кристалл		
5	0.71	0.0010	0.2627	0.0004
10	4.54	0.0124	1.692	0.0046
15	11.94	0.0524	4.836	0.0201
20	21.45	0.1353	9.542	0.0555
25	30.86	0.2665	15.35	0.1173
30	39.06	0.4413	21.71	0.2100
35	47.12	0.6573	28.36	0.3351
40	54.25	0.9110	35.12	0.4938
45	60.85	1.199	41.90	0.6864
50	66.99	1.519	48.63	0.9127
60	78.25	2.246	61.86	1.466
70	88.42	3.080	74.69	2.149
80	98.26	4.014	87.15	2.958
90	107.82	5.044	99.27	3.890
100	116.92	6.169	111.1	4.943
110	125.48	7.381	122.7	6.112
120	133.61	8.677	133.9	7.395
130	141.56	10.05	144.9	8.790
140	149.56	11.51	155.7	10.29
150	157.81	13.04	166.3	11.90
160	166.42	14.67	176.8	13.62
170	175.46	16.37	187.1	15.44
180	184.91	18.18	197.4	17.36
190	194.74	20.07	207.7	19.39
200	204.85	22.07	217.9	21.51
210	215.16	24.17	228.2	23.75
220	225.58	26.38	238.4	26.08
230	236.01	28.68	248.7	28.51
240	246.42	31.10	258.9	31.05
250	256.79	33.61	269.2	33.69
260	267.15	36.23	279.5	36.44
270	277.60	38.96	289.8	39.28
280	288.30	41.78	300.1	42.23
281.97	290.45	42.35	302.1	42.83
		Жидкость		
281.97	351.80	63.78	378.1	42.83
290	358.00	66.63	388.1	45.90
298.15	363.77	69.58	398.1	49.10
300	365.22	70.25	400.3	49.84

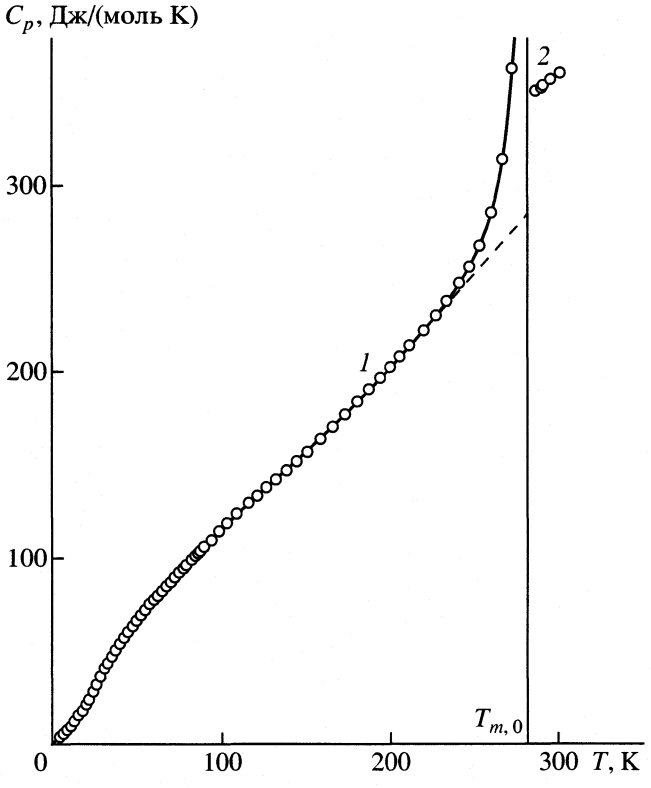
на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергия сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8×10^3 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах – 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления (R = 50 Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра уста-

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания *н*-бутилферроцена

m	Q	$q_{п.э.}$	$q_{б.к.}$	$q_{н.}$	q_{HNO_3}	$q_{Fe_2O_3}$	$-\Delta_c U$	$-\Delta_c U$
0.46793	38176.6	21707.9	0	30.1	23.5	6.5	35066.4	8491.1
0.35307	32258.8	19790.4	0	27.8	31.6	4.9	35132.1	8507.0
0.31822	32243.2	21012.9	0	28.4	29.3	4.4	35095.8	8498.2
0.29851	29635.9	8061.4	11040.3	31.0	23.5	4.2	35092.6	8497.4
0.28558	31340.8	7169.2	14086.8	26.9	27.5	3.9	35109.3	8501.5
					Среднее значение			8499.0 ± 5.8

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, г; Q – суммарное количество выделившейся энергии, Дж; $q_{п.э.}$, $q_{б.к.}$, $q_{н.}$, q_{HNO_3}, $q_{Fe_2O_3}$ – поправки на энергию сгорания полиэтилена, бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Fe_2O_3 соответственно, Дж; $\Delta_c U$ – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы, Дж/г; среднее значение – $\Delta_c U$ = 8499.0 ± 5.8 кДж/моль.

навливали по талонной бензойной кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U$ = 26460 Дж/г при взвешивании на воздухе). Он составил 14847 ± 6 Дж/В. Жидкий *н*-БФ сжигали в запаянных полиэтиленовых ампулах в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Масса полиэтилена, пошедшего на изготовление ампул, подбиралась таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. Удельная энергия сгорания полиэтилена равна 46396 Дж/г. Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3×10^6 Па) [5].



Температурная зависимость теплоемкости кристаллического (*1*) и жидкого (*2*) *н*-бутилферроцена.

В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию моноксида углерода в продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6×10^{-6} г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe_3O_4 с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe_2O_3.

Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 3. Приняли, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением:

$$FeC_{14}H_{18}(ж) + (115/6)O_2(г) \longrightarrow 14CO_2(г) + 9H_2O(ж) + (1/3)Fe_3O_4(к).$$

Однако в твердых продуктах сгорания кроме Fe_3O_4 присутствовал и Fe_2O_3, поэтому при расчете энтальпии сгорания *н*-БФ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества [6]. Вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.0441\%$) и поправку на изменение числа молей газа ($\Delta n = -5.17$ моль). Тогда стандартная энтальпия сгорания жидкого *н*-БФ при 298.15 K: $\Delta_c H°$ (298.15, *н*-БФ, ж) = –8507.7 ± 5.8 кДж/моль.

По величине стандартной энтальпии сгорания и литературным данным о стандартных энталь-

пиях образования газообразного CO_2 (–393.51 ± ± 0.13 кДж/моль), жидкой воды (–285.830 ± ± 0.040 кДж/моль) и кристаллического Fe_3O_4 (–1117.1 ± 2.1 кДж/моль) [4] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 K жидкого *н*-БФ:

$$\Delta_f H°(298.15, н\text{-БФ, ж}) = 53.6 \pm 6.2 \text{ кДж/моль}.$$

По значениям стандартной энтальпии и энтропии образования при 298.15 K жидкого *н*-БФ по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили его стандартную функцию Гиббса образования при той же температуре:

$$\Delta_f G°(298.15, н\text{-БФ, ж}) = 317.3 \pm 6.2 \text{ кДж/моль}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
2. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
3. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
4. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–X. М.: ВИНИТИ,1965–1981.
5. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во ГУ. 1975. Вып. 4. С. 109.
6. *Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1088.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1198–1203

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121

ЗАКРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА NH_4G (G = Cl, Br) И $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ (x = 0; 1)

© 2002 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shabl@ggtu.belpak.gomel.by

Поступила в редакцию 06.09.2001 г.

Исследовано поведение теплоемкости, термических коэффициентов и обобщенной податливости NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ в закритической области фазовой диаграммы. Найдено уравнение закритического участка линии сосуществования полиморфных фаз. Выявлены два альтернативных типа критического состояния и проанализирована их взаимосвязь со свойствами закритической фазы полиморфного соединения.

Если при определенных значениях температуры T и какой-либо обобщенной термодинамической силы X соединение испытывает структурный фазовый переход (ФП), то точка ФП (X_λ, T_λ) однозначно идентифицируется на опыте как точка пороговых эффектов – скачка либо обращения в ноль частных производных термодинамического потенциала по X и (или) по T. Поведение этих производных диктуется механизмом упорядочения структуры, которое достигается двумя путями [1]: за счет уменьшения числа кристаллографически эквивалентных позиций ионов (ФП "порядок–беспорядок") либо за счет кристаллографически неэквивалентных смещений ионов (ФП типа смещения). Полиморфные превращения NH_4Cl и NH_4Br, связанные с рассогласованием пары катионов NH_4^+, занимающих в неупорядоченной ячейке решетки кристаллографически эквивалентные позиции, являются типичными ФП "порядок–беспорядок". Полиморфные превращения KH_2PO_4 и KD_2PO_4 происходят в результате смещений протонов H^+ вдоль направлений водородных связей между тетраэдрами PO_4 и служат наглядным примером ФП типа смещения.

На линии сосуществования полиморфных фаз (λ-линии) NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ имеется критическая точка – точка вырождения некритического ФП (ФП I рода) в критический (непрерывный) ФП. Наличие на λ-линии такой точки (X_c, T_c) принципиально возможно для любых полиморфных соединений [2]. Однако в реальных условиях эксперимента точка (X_c, T_c) часто недостижима вследствие недостаточной прочности образца (например, критическая точка $BaTiO_3$ [3]) либо вследствие необходимости применения сверхнизких температур или отрицательных давлений (как, например, для $EuPd_2Si_2$ [4]). Поэтому соединения NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$, критические точки которых надежно воспроизводимы на опыте, демонстрируют не только типичные, но и наиболее общие закономерности ФП "порядок–беспорядок" и ФП типа смещения соответственно.

Влияние полиморфизма на свойства NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ исследуется достаточно давно [5–7]. Однако в подавляющем большинстве случаев полиморфные превращения, в отличие от твердофазных процессов других типов [8], изучаются в изодинамических условиях: структурный ФП индуцируется изменением температуры при заданных обобщенных силах. В данной работе поставлена задача проанализировать традиционную изодинамическую схему опыта и ее альтернативный вариант (изотермическое полиморфное превращение, индуцируемое изменением обобщенных сил) в рамках единого подхода. Возможный путь решения этой задачи в некритической области фазовой диаграммы предложен в [9]. Цель настоящей работы – теоретическое исследование влияния полиморфизма на свойства NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ в закритической области.

Структура рассматриваемых соединений обладает принципиально важным свойством [10]: точечная группа кристаллографической симметрии упорядоченной модификации является подгруппой кристаллографической группы разупорядоченной модификации. Для таких соединений справедливо положение [11]: энтропия S упорядочивающейся кристаллической системы представима в виде

$$S = [S] + \{S\}, \qquad (1)$$

где $[S]$ – регулярная составляющая, нечувствительная к упорядочению. Аномальная составляющая $\{S\}$ есть разность энтропий двух структурных фаз при заданном объеме, т.е. энтропия перестройки конфигурации структурных единиц.

Так как зависимости $[S]$ от X и T для важнейших классов кристаллических систем давно исследованы, регулярные составляющие энтропии и других рассматриваемых далее величин подразумеваются известными.

Не детализируя смысл обобщенных координат x_ν, термодинамически сопряженных обобщенным силам X_ν, формально запишем традиционное соотношение:

$$d\{S\} = N_{\mu\nu}\alpha'_\mu dy_\nu, \qquad (2)$$

где $N_{\mu\nu} = \partial Y_\mu/\partial y_\nu$; $\alpha'_\mu = (\partial y_\mu/\partial T)_{X_\nu}$; $Y_\mu = T, y_\nu = S$ при $\mu = \nu = 0$; $Y_\mu = X_\mu, y_\nu = x_\nu$ при $\mu, \nu = 1, 2, \ldots, \bar{n}$; $\bar{n}$ – число изотермических степеней свободы. Поскольку силы X_ν соответствуют потенциальным взаимодействиям, матрица N симметрична. Благодаря этому

$$e_i^{(l)} e_i^{(m)} = \delta_{lm}, \qquad (3)$$

где δ – тензор Кронекера, $e_i^{(m)}$ – i-я компонента собственного вектора $\mathbf{e}^{(m)}$, относящегося к собственному значению λ_m матрицы N; $l, m = 0, 1, 2, \ldots, \bar{n}$. Следуя [12, 13], полагаем, что закритическое состояние является непрерывным однофазным продолжением критического равновесия граничных фаз. Переход в критическое состояние, как обычно [12], связываем с обращением в ноль неотрицательного определителя $D \equiv \det\|N_{\mu\nu}\| \geq 0$. Из соотношения $\det\|N_{\mu\nu}\| = \prod_{m=0}^{\bar{n}} \lambda_m$ следует, что значение $D = 0$ достигается при обращении в ноль одного из собственных значений, далее условно обозначаемого $\lambda_{\bar{n}}$: при $Y \longrightarrow Y_c$ (где $Y = T$ либо X)

$$\lambda_{\bar{n}} \longrightarrow 0, \quad D \longrightarrow 0. \qquad (4)$$

Поэтому естественно полагать, что в закритической области

$$dy_\nu = e_\nu^{(\bar{n})} d\lambda_{\bar{n}}, \qquad (5)$$

где $\mathbf{e}^{(\bar{n})}$ – собственный вектор, соответствующий собственному значению $\lambda_{\bar{n}}$. Поскольку компоненты α'_μ имеют ту же тензорную размерность, что и соответствующие обобщенные координаты x_μ, вместо тензора α'_μ можно использовать $(\bar{n} + 1)$-мерный вектор термических коэффициентов $\bar{\boldsymbol{\alpha}}$, компонентами которого являются $(\bar{n} + 1)$ компонента тензора α'_μ. Для такого вектора в силу (3) можно записать

$$\bar{\boldsymbol{\alpha}} = \sum_{m=0}^{\bar{n}} \phi_m \mathbf{e}^{(m)}, \qquad (6)$$

где ϕ_m – составляющие вектора $\bar{\boldsymbol{\alpha}}$ в ортонормированном базисе собственных векторов $\mathbf{e}^{(m)}$. Подставляя (5), (6) в (2), получим равенство

$$d\{S\} = N_{\mu\nu}\left[\sum_{m=0}^{\bar{n}} \phi_m \mathbf{e}^{(m)}\right]_\mu e_\nu^{(\bar{n})} d\lambda_{\bar{n}},$$

которое с учетом (3) преобразуется к виду

$$d\{S\} = \bar{s} d\lambda_{\bar{n}} \qquad (7)$$

где $\bar{s} = \phi_{\bar{n}}\lambda_{\bar{n}}$. Из (1), (3), (5)–(7) следует, что теплоемкость $C_X = T(\partial S/\partial T)_X$ и компоненты $\bar{\alpha}_\mu$, $\beta_{\mu\nu} \equiv \equiv (\partial x_\mu/\partial X_\nu)_T$ можно выразить суммами вида

$$C_X = [C_X] + \{C_X\}, \quad \bar{\alpha}_\mu = \lfloor\bar{\alpha}_\mu\rfloor + \{\bar{\alpha}_\mu\}, \quad \beta_{\mu\nu} = \lfloor\beta_{\mu\nu}\rfloor + \{\beta_{\mu\nu}\}, \qquad (8)$$

где

$$[C_X] = C_x + T\sum_{m=0}^{\bar{n}-1} \phi_m^2 \lambda_m, \quad \{C_X\} = T\frac{\bar{s}^2}{\lambda_{\bar{n}}}, \qquad (9)$$

$$[\bar{\alpha}_\mu] = \sum_{m=0}^{\bar{n}-1} \phi_m e_\mu^{(m)}, \quad \{\bar{\alpha}_\mu\} = \frac{\bar{s}}{\lambda_{\bar{n}}} e_\mu^{(\bar{n})}, \qquad (10)$$

$$[\beta_{\mu\nu}] = \sum_{m=0}^{\bar{n}-1} \lambda_m^{-1} E_{\mu\nu}^{(m)}, \quad \{\beta_{\mu\nu}\} = \frac{E_{\mu\nu}^{(\bar{n})}}{\lambda_{\bar{n}}}. \qquad (11)$$

Здесь $C_x = T(\partial S/\partial T)_x$, $E_{\mu\nu}^{(m)}$ – диада $e_\mu^{(m)} e_\nu^{(m)}$, где $m = = 0, 1, 2, \ldots, \bar{n} - 1$; $E_{\mu\nu}^{(\bar{n})}$ – диада $e_\mu^{(\bar{n})} e_\nu^{(\bar{n})}$.

Введем вспомогательные параметры

$$\Delta_X = X - X_\lambda(T), \quad \Delta_T = T - T_\lambda(X), \qquad (12)$$

удовлетворяющие требованиям

$$\Delta_X/X_\lambda(T) \gg 1, \quad \Delta_T/T_\lambda(X) \gg 1. \qquad (13)$$

Применяя известные свойства якобианов, от очевидных соотношений

$$\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(X, T)}, \quad \alpha = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X = \frac{\partial(x, X)}{\partial(T, X)}$$

нетрудно перейти к равенствам

$$\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{\Delta_X} - \left(\frac{\partial S}{\partial \Delta_X}\right)_X \left(\frac{\partial \Delta_X}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{\Delta_X},$$
$$\alpha = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\Delta_T} - \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\Delta_T} \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta_T}\right)_T \left(\frac{\partial \Delta_T}{\partial X}\right)_T. \qquad (14)$$

Из (1), (5)–(7), (12), (13) следует

$$[\alpha] = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{\Delta_X} = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\Delta_T},$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{\Delta_X} = \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{\Delta_T} = \frac{dT_\lambda}{dX_\lambda}, \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial [S]}{\partial \Delta_X}\right)_X \ll \left(\frac{\partial \{S\}}{\partial \Delta_X}\right)_X, \quad \left(\frac{\partial [x]}{\partial \Delta_T}\right)_T \ll \left(\frac{\partial \{x\}}{\partial \Delta_T}\right)_T. \quad (16)$$

С учетом (8) из (14)–(16) находим

$$\{\alpha\} = -\gamma\{C_X\}/T, \quad \{\beta\} = -\gamma\{\alpha\}. \quad (17)$$

где $\gamma = dT_\lambda/dX_\lambda$ – наклон λ-линии.

Чтобы найти γ, воспользуемся тем, что в закритической области детерминант устойчивости изменяется непрерывно, а точка (X_λ, T_λ) соответствует его минимуму $D_{\min}$:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial y_\mu}\right)_{y_\nu}\Bigg|_{D = D_{\min}} \equiv \left(\frac{\partial D}{\partial y_\mu}\right)_{y_\nu}\Bigg|_{(X_\lambda, T_\lambda)} = 0 \quad (18)$$

при любых $\mu \neq \nu$. Требование (18) выполняется, если

$$\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y_\mu \partial y_\nu}\right)_{(X_\lambda, T_\lambda)} = 0 \quad (19)$$

при любых μ, ν. Из (19) следует, что полный дифференциал очевидного равенства

$$\gamma = \left[\frac{(\partial T_\lambda/\partial S)_x dS + (\partial T_\lambda/\partial x)_S dx}{(\partial X_\lambda/\partial S)_x dS + (\partial X_\lambda/\partial x)_S dx}\right]_\lambda$$

при любых X и T равен нулю. Следовательно, закритический участок λ-линии – прямая

$$T_\lambda = T_c + \gamma_c(X_\lambda - X_c), \quad (20)$$

где γ_c – наклон λ-линии в критической точке (X_c, T_c). Это означает, что

$$\gamma = \gamma_c. \quad (21)$$

Рассматривая фазовое состояние системы как точку плоскости (X, T), можно показать, что на докритическом участке λ-линии

$$D = \frac{T}{C_x}\left[\beta_S^{-1} - \frac{T}{\gamma_c^2 C_x}\right], \quad (22)$$

а в ее критической точке

$$\gamma_c^2\beta_S^{-1} - \left(\frac{\gamma_c}{\alpha}\right) - \frac{T}{C_x} = 0, \quad (23)$$

где $\beta_S = (\partial x/\partial X)_S$. Кроме того, из (9)–(11), (17) и (21) получаем два важных следствия:

$$0 < |\gamma_c| < \infty, \quad (24)$$

$$\bar{s} \equiv (\partial S/\partial \lambda_{\bar{n}})_{X,T} = \text{const}. \quad (25)$$

По определению, $D|_{(X_c, T_c)} = 0$. Исходя из этого, на основании (22)–(24) заключаем, что возможны два типа критического состояния (КС):

$$\text{I)}\ C_x = -T_e\alpha_s/\gamma_c = T_c\beta_S/\gamma_c^2, \quad C_X = +\infty, \quad |\alpha| = \infty, \quad \beta = +\infty, \quad (26)$$

$$\text{II)}\ C_x = +\infty, \quad C_x = +\infty, \quad |\alpha| = \infty, \quad |\alpha_S| = \infty, \quad \beta_S = \alpha\gamma_c, \quad (27)$$

где $\alpha_S = (\partial x/\partial T)_S$. В точке (X_c, T_c), отделяющей критический участок λ-линии от ее некритического участка, достигается предельное равновесие докритических фаз [14]. Следовательно, если на критическом отрезке λ-линии $D_{\min} = 0$ [см. требование (18)], то все точки (X_λ, T_λ) критического участка λ-линии должны быть термодинамически эквивалентны точке (X_c, T_c), т.е. состояние вещества в этих точках должно удовлетворять условиям (26) либо условиям (27). Требования (26) полностью соответствуют традиционным представлениям [2, 13] о критическом состоянии полиморфных соединений, так что тип I не требует дополнительного обсуждения. Поэтому сразу перейдем к анализу КС типа II.

В критической точке вещество по определению находится в гомогенном (хотя и весьма специфическом) состоянии и потому характеризуется вполне конкретными значениями $S = S_c$ и $x = x_c$. Из (1), (2), (25) следует

$$\{\sigma_x\} = 0, \quad \{\beta_S\} = 0,$$

где $\sigma_x = (\partial S/\partial X)_x$. Это означает, что в критической области воздействие обобщенной силы не влияет при заданном x на конфигурационную энтропию, а при заданном S – на обобщенную координату упорядочивающейся конфигурации. В дополнение к этому сразу обратим внимание на следствие (27): в критическом состоянии типа II варьирование температуры не способно при заданном x изменить энтропию системы, а при заданном значении S – ее обобщенную координату. Следовательно, при любом отклонении X и T от их критических значений КС типа II вырождается. Это означает, что в закритической области невозможно не только равновесие фаз, обладающих поверхностью раздела, но и критическая тождественность фаз.

С учетом изложенного, можно сделать следующие выводы.

1. В общем случае λ-линия имеет две критические точки и соответственно два различных значения предельного наклона, соответствующих двум альтернативным типам КС:

$$\gamma_c^{\text{I}} = (T_c\beta_S/C_x)^{1/2}, \quad \gamma_c^{\text{II}} = \beta_S/\alpha. \quad (28)$$

В наиболее распространенном частном случае, когда λ-линия – прямая ($\gamma = \gamma_c$), в обеих ее крити-

Некоторые характеристики закритического состояния NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$

Соединение	КС	γ_c, К/кбар	Критический индекс					
			τ_q	τ_χ	$\bar{\tau}$	ξ_q	ξ_χ	$\bar{\xi}$
NH_4Cl	I	≈ 0.10	0.17 [25]	– 0.88 [26]	4.04	0.097	–0.502	1.3
NH_4Br	II	8.5 (8.2)	0.13 [27]	– 4.32 [28]	1.98	0.10	–3.17 [28]	1.37
KH_2PO_4	II	5.0 (4.6)	0.235 [29]	– 1.0 [30]	0.62	0.225 [29]	–0.957	0.593
KD_2PO_4	I	2.1 (2.7)	–	– 1.0 [22]	–	–	–1.0	–

ческих точках реализуется КС одного и того же типа.

2. Если в точке (X_c, T_c) реализуется КС типа I, то в закритической области $D_{min} = 0$. Критический участок λ-линии является геометрическим местом точек критических ФП и разделяет однородные полиморфные фазы: упорядоченную и разупорядоченную.

3. Если в точке (X_c, T_c) реализуется КС типа II, то в закритической области $D_{min} > 0$. При этом достижение минимума термодинамической устойчивости не сопровождается фазовым переходом. Во всей закритической области реализуется единственная закритическая фаза, находящаяся в псевдобинарном состоянии (очаги упорядочения и разупорядочения присутствуют одновременно, но не имеют границы раздела).

Проанализируем эти три положения. Принципиальная возможность наличия двух критических точек (КТ) на линии двухфазного равновесия была впервые доказана в работе [15]. Однако в силу того, что в [15] рассматривались только двойные жидкие системы, до настоящего времени (см., например, [16]) принято считать, что прочие двухфазные равновесия (в том числе, полиморфные) не обладают указанным свойством. По этой причине экспериментальные данные, позволяющие подтвердить или опровергнуть вывод 1, практически отсутствуют. Существование двух критических точек на λ-линиях полиморфных фаз пока установлено только для тартратов $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ [17] и для соединений $Sm_{1-w}Gd_wS$ и $Sm_{1-w}Y_wS$ при $w \geq 0.2$ [18]. В связи с этим обратим внимание на возможность косвенного экспериментального подтверждения наличия на λ-линии двух КТ – верхней (X_c^+, T_c^+) и нижней (X_c^-, T_c^-). Рассмотрим некритический участок λ-линии, т.е. случай $T_c^- \leq T \leq T_c^+$. Очевидно, что в окрестности верхней КТ (т.е. при $(T_c^+ - T)/T_c^+ < 1$) переход в упорядоченное состояние индуцируется понижением температуры, тогда как в окрестности нижней КТ (при $(T - T_c^-)/T_c^- < 1$) упорядочение может достигаться только при повышении температуры. Наблюдавшиеся до сих пор некритические переходы NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ в упорядоченное состояние имели место при понижении температуры и, следовательно, происходили в окрестности верхней КТ. Следовательно доказательством наличия второй (нижней) КТ на λ-линии этих соединений способно послужить экспериментальное наблюдение их перехода в упорядоченное состояние при повышении температуры. Подобные переходы наблюдались в уже упомянутых работах [17, 18], а также при полиморфных превращениях Na_2ZrI_6, Na_2HfI_6 [1] и MnAs [19].

Согласно выводу 2, в случае, когда КС соответствует типу I, критический участок λ-линии является геометрическим местом точек перегиба термодинамического потенциала. Следовательно, в этих точках наблюдаются изломы температурных зависимостей первых производных термодинамического потенциала и резкие пики его вторых производных. В то же время, в соответствии с выводом 3, для КС типа II характерно сохранение вогнутости потенциала в точках минимума термодинамической устойчивости, так что на критическом участке λ-линии достигаются только экстремумы вторых производных термодинамического потенциала. Названные закономерности отчетливо наблюдались на опыте [20–22], что позволило однозначно классифицировать рассматриваемые соединения по типам КС (см. таблицу).

Возвращаясь к исходному положению (4) и применяя общепринятый формализм критических индексов, положим

$$\lambda_{\bar{n}} = M'_\lambda (T - T_\lambda)^{\bar{\tau}} \text{ при } X = \text{const}, \qquad \lambda_{\bar{n}} = N'_\lambda (X - X_\lambda)^{\bar{\xi}} \text{ при } T = \text{const}, \tag{29}$$

если в критической точке реализуется КС типа I;

$$\lambda_{\bar{n}} = M''_\lambda (T - T_c)^{\bar{\tau}} \text{ при } X = \text{const}, \qquad \lambda_{\bar{n}} = N''_\lambda (X - X_c)^{\bar{\xi}} \text{ при } T = \text{const}, \tag{30}$$

если в критической точке реализуется КС типа II. Как обычно, подразумеваем, что M'_λ и M''_λ не зависят от T, N'_λ и N''_λ не зависят от X, а критичес-

кие индексы $\bar{\tau} > 0$ и $\bar{\xi} > 0$ – универсальные характеристики соединения, не зависящие от X и T. Используя (9)–(11), (20), (29), (30), находим

если в критической точке реализуется КС типа I, то

$$\{Z\} = M'_Z(T - T_\lambda)^{-\bar{\tau}} \text{ при } X = \text{const},$$
$$\{Z\} = N'_Z(X - X_\lambda)^{-\bar{\xi}} \text{ при } T = \text{const}; \quad (31)$$

если в критической точке реализуется КС типа II, то

$$\{Z\} = M''_Z(T - T_\lambda - \gamma_c[X - X_c])^{-\bar{\tau}}$$
$$\text{при } X = \text{const},$$
$$\{Z\} = N''_Z(X - X_\lambda + (T - T_c)/\gamma_c)^{-\bar{\xi}} \quad (32)$$
$$\text{при } T = \text{const}.$$

Здесь $Z = C_X/T$, α либо β; X_λ и T_λ удовлетворяют уравнению (20); множители M'_z и M''_z не зависят от T, множители N'_z и N''_z не зависят от X.

Нетрудно видеть [формула (31)], что для КС типа I характерно сохранение резкости пиков вторых производных термодинамического потенциала при любых закритических значениях X_λ и T_λ. В то же время из (32) следует, что в случае КС типа II подобные пики наблюдаются только в точке (X_c, T_c), а по мере удаления от критической точки эти пики размываются, вырождаясь во все более пологие максимумы. В частности, по данным [22], в закритической области KH_2PO_4 критические пики полностью размываются при гидростатическом давлении $p \approx 18$ кбар. Кроме того, из (31) и (32) следует, что при изодинамической схеме опыта положение экстремума зависимости $Z(T)$ при варьировании управляющего параметра X смещается вдоль оси температур по линейному закону (20), а в изотермических условиях изменение температуры индуцирует аналогичное линейное смещение экстремума зависимости $Z(X)$ вдоль оси X. Благодаря этому значение γ_c, рассчитанное с помощью (20), (31), (32), можно сопоставить с величиной γ_c, измеренной на опыте. В таблице приведены оба значения γ_c; в скобках даны экспериментальные значения, заимствованные из [23, 24] (обрабатывались данные опытов, в которых в роли X выступало давление p).

Выражения для M'_Z, N'_Z, M''_Z, N''_Z здесь не приводятся, так как из-за недостатка экспериментальных данных, необходимых для их расчета, значения этих множителей определить не удалось. На данном этапе через величины, непосредственно измерявшиеся на опыте, можно выразить только показатели $\bar{\tau}$ и $\bar{\xi}$. Применяя подход [9], получим

$$\bar{\tau} = \tau_\chi - 2\tau_q(1 - 1/\xi_q), \quad \bar{\xi} = 2 + \xi_\chi - 2\xi_q, \quad (33)$$

где τ_q, τ_χ и ξ_q, ξ_χ – критические индексы параметра перехода q и сопряженной ему конфигурационной восприимчивости χ при изодинамической и изотермической схемах опыта соответственно. Результаты расчетов по формуле (33) представлены в таблице, где даны ссылки на публикации, из которых заимствованы экспериментальные значения τ_q, τ_χ, ξ_q, ξ_χ, использованные при вычислениях. Отсутствие ссылки означает, что соответствующее значение критического индекса не измерялось и потому было найдено теоретически по формулам [9].

Таким образом, исходя из выражений (1), (2), (4), (5) получены выражения (8)–(11), (17), описывающие поведение теплоемкости, термических коэффициентов и обобщенной податливости соединений типа NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ в закритической области фазовой диаграммы. Найдено уравнение закритического участка линии сосуществования полиморфных фаз [формула (20)]. Выявлены два альтернативных типа критического состояния [условия (26), (27)] и проанализирована их взаимосвязь со свойствами закритической фазы полиморфного соединения. Это позволило классифицировать соли NH_4G и $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$ по типам критического состояния и детализировать аналитический вид закритических зависимостей теплоемкости, термических коэффициентов и обобщенной податливости этих соединений от температуры и обобщенных сил [формулы (31), (32)].

Работа выполнена в рамках проекта X99M-070, финансируемого Отделением химических наук Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кравченко Э.А., Моргунов В.Г., Мухаметшина З.Б.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2425.
2. *Семенченко В.К.* // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 145.
3. *Струков Б.А., Иванов–Шиц А.К.* // Там же. 1973. Т. 18. № 4. С. 866.
4. *Srinivasan R., Usha S.* // J. Phys. F. 1984. Т. 14. № 3. P. L33.
5. *Попов М.М., Гальченко Г.Л.* // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. № 12. С. 2220.
6. *Урбах В.Ю.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 1. С. 217.
7. *Rapoport E.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 1. P. 311.
8. *Терешкова С.Г., Продан Е.А.* // Изв. НАНБ. Сер. хим. 1993. № 4. С. 27.

9. *Шабловский Я.О.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
10. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
11. *Slater J.C.* Introduction to chenical physics. N. Y.: Acad. Press, 1939.
12. *Семенченко В.К.* // Коллоидн. журн. 1962. Т. 24. № 3. С. 323.
13. *Семенченко В.К., Солдатова Е.Д.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1082.
14. *Новиков И.И.* Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. 168 с.
15. *Крупаткин И.Л.* // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. № 13. С. 2420.
16. *Вайнштейн Л.В., Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 6. С. 752.
17. *Крюкова Е.Б., Собянин А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2090.
18. *Аптекарь И.Л., Тонков Е.Ю.* // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 1. С. 189.
19. *Витебский И.М., Каменев В.И., Яблонский Д.А.* // Там же. 1981. Т. 23. № 1. С. 215.
20. *Амитин Е.Б., Ковалевская Ю.А., Пауков И.Е.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. № 2. С. 700.
21. *Анисимов М.А., Запрудский В.М., Мильнер Г.А.* // Там же. 1981. Т. 80. № 2. С. 787.
22. *Жуков С.Г., Кульбачинский В.А., Смирнов П.С. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 2. С. 255.
23. *Pistorius C.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 3. P. 1436.
24. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. С. 86–88.
25. *Амитин Е.Б., Набутовская О.А.* // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1159.
26. *Garland C., Pollina R.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 11. P. 5002.
27. *Press W., Eckert J., Cox D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. № 5. P. 1983.
28. *Garland C., Yarnell C.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 3. P. 1112.
29. *Александров И.В., Зисман А.Н., Стишов С.М.* // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 3. С. 719.
30. *Струков Б.А., Коржуев М.А., Копцик В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 9. С. 1846.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1204–1212

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.11

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2002 г. В. В. Новиков

Брянский государственный педагогический университет им. академика И.Г. Петровского

Поступила в редакцию 14.11.2001 г.

Результаты комплексного калориметрического и рентгеновского исследования термодинамических характеристик и свойств кристаллической решетки последовательного ряда редкоземельных гексаборидов рассмотрены в сопоставлении с особенностями их фононных спектров, магнитных и электрических свойств.

Гексабориды редкоземельных элементов (РЗЭ) образуют кристаллохимическую группу соединений MB_6, обладающих широким спектром физических и физико-химических свойств, перспективных для использования в различных областях современной техники. Например, малая работа выхода, высокие температуры плавления, химическая и термическая стойкость позволили успешно применять гексабориды лантана, церия, туллия при создании катодов мощных электронных приборов, источников тока в циклотронах, электронных пушках [1]. Большое сечение захвата нейтронов делает гексабориды самария, европия, гадолиния перспективными материалами для поглощающих стержней ядерных реакторов [2].

Ряд гексаборидов редкоземельных элементов открывает гексаборид лантана – диамагнетик с металлическим типом проводимости. Для некоторых образцов LaB_6 вблизи $T = 5$ K выявлен переход в сверхпроводящее состояние [3]. Гексаборид церия – типичное соединение Кондо, при $T < 3$ K он – антиферромагнетик, как и большинство гексаборидов трехвалентных РЗЭ. Процессы магнитного упорядочения в CeB_6 при понижении температуры проходят через последовательность промежуточных магнитных фаз [4]. Гексабориды празеодима и неодима ведут себя как одновалентные металлы, при понижении температуры ниже $T = 8$ K также антиферромагнитно упорядочиваются [3]. Обладающий переменной валентностью гексаборид самария и двухвалентный гексаборид европия – узкозонные полупроводники [5, 6]. При этом EuB_6 при $T < 15$ K переходит в ферромагнитное состояние. Относительно менее изученные гексабориды гадолиния, тербия, диспрозия характеризуются более высокими температурами (15–28 K) антиферромагнитных превращений и сложным характером переходов [7, 8].

Большая часть исследований свойств гексаборидов посвящена их электронным, электрическим, магнитным характеристикам. Существенно менее изученными до последнего времени оставались закономерности изменения с температурой и составом термодинамических свойств соединений MB_6 в широкой низкотемпературной области, несмотря на очевидную важность таких исследований. Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ гексаборидов лантана, церия, неодима, самария были ранее экспериментально изучены в области 2–300 K [9–12], для остальных гексаборидов – лишь в области магнитных превращений. Об изучении периода кристаллической решетки при температурах от жидкого гелия до комнатной сообщалось лишь для двух редкоземельных гексаборидов – LaB_6 и SmB_6 [13]. Оставался открытым вопрос о корректном выделении решеточного вклада в термодинамические характеристики гексаборидов РЗЭ и, следовательно, выделении и анализе других возможных составляющих.

Настоящая работа посвящена обобщению результатов проведенного исследования термодинамических свойств и свойств решетки системы соединений MB_6 (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), выявлению их взаимосвязи с другими физическими характеристиками гексаборидов РЗЭ.

Комплексное калориметрическое и рентгеновское исследование свойств редкоземельных гексаборидов, предпринятое в последние годы [14–28], предложенный метод разделения их термодинамических характеристик на решеточную, магнитную, электронную составляющие, анализ изменений этих составляющих с температурой, выделение вкладов подрешеток металла и бора позволили выявить новые и в ряде случаев объяснить уже известные закономерности изменений термодинамических свойств и свойств решетки

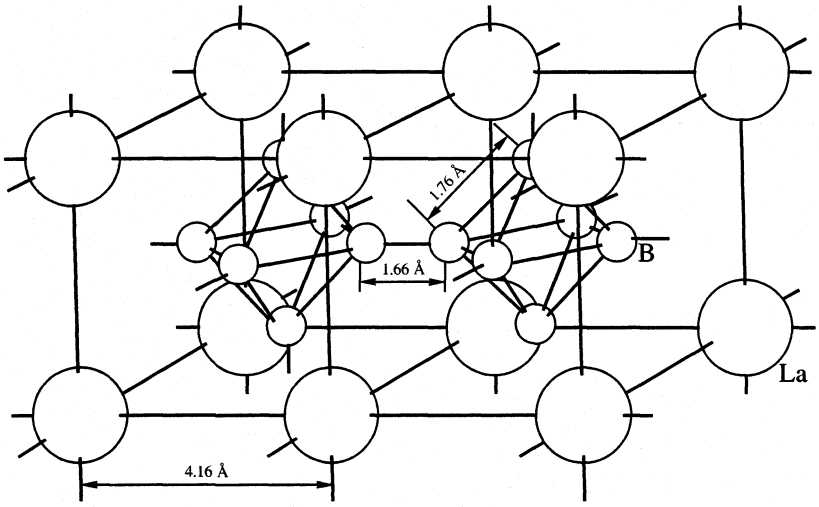


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаборида лантана.

гексаборидов РЗЭ в зависимости от температуры и положения элемента в Периодической системе.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ГЕКСАБОРИДОВ РЗЭ

Соединения MB_6 отличаются наиболее высокими температурами плавления. Большинство из них плавится с открытыми максимумами на диаграмме состояния, EuB_6 – по перитектической реакции. Соединения MB_6 – типичные дальтонидные фазы с высокой степенью упорядочения и узкой концентрационной областью существования [29]. Все гексабориды РЗЭ кристаллизуются в структуру CaB_6 типа CsCl с заменой атома хлора в центре куба из атомов металла на группу из шести атомов бора. Такое компактное образование жестко связанных между собой атомов бора в известном приближении можно рассматривать как псевдоатом $B^* = B_6$ [30]. Связь между атомами металла в гексаборидной кристаллической решетке существенно более слабая, осуществляется, главным образом, за счет непрямого взаимодействия [31]. Таким образом, динамика гексаборидной решетки определяется низкочастотными колебаниями на связях M–M, M–B*, а также более высокочастотными колебаниями локализованной группы $B^* \equiv B_6$ и атомов бора внутри октаэдра B_6.

На рис. 1 приведена кристаллическая структура гексаборида лантана и указаны межатомные расстояния. Значения периода кристаллической решетки *a* соединений MB_6 для всех РЗЭ примерно одинаковы. В зависимости от порядкового номера элемента они проходят через минимум для DyB_6, возрастая к LuB_6 [29]. Обращает на себя внимание соотношение длин связи B–B внутри элементарной ячейки и между ячейками. Например, для LaB_6 длина связи B–B между октаэдрами соседних ячеек в 1.06 раза меньше длины связи B–B внутри октаэдра [32]. Указанные особенности кристаллической структуры, наличие магнитных переходов определяют особенности температурной зависимости межатомных расстояний, линейного коэффициента теплового расширения, теплоемкости и других термических и термодинамических свойств гексаборидов РЗЭ.

То обстоятельство, что в гексабориде лантана отсутствуют магнитные переходы, позволяет для магнитных гексаборидов РЗЭ выделить методом соответствия решеточную составляющую температурных зависимостей линейных коэффициентов теплового расширения $\alpha_{реш}(T)$ и теплоемкости $C_{реш}(T)$ из их полных значений. Величины $\alpha_{реш}(300\ K)$ [25] находятся в известном соответствии с температурами плавления гексаборидов РЗЭ [29] (рис. 2).

Решеточная составляющая теплоемкости $C_{реш}(T)$ может быть представлена как сумма вкла-

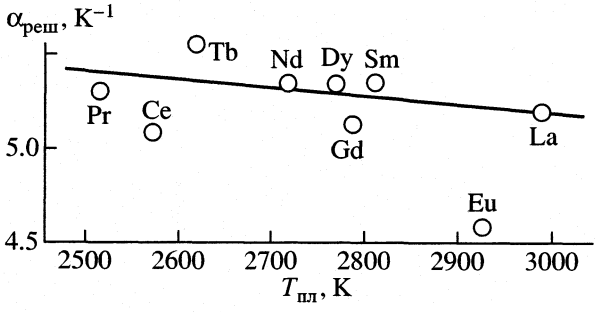


Рис. 2. Величины решеточной составляющей коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_{реш}$ гексаборидов РЗЭ при 300 K в зависимости от температуры плавления гексаборидов.

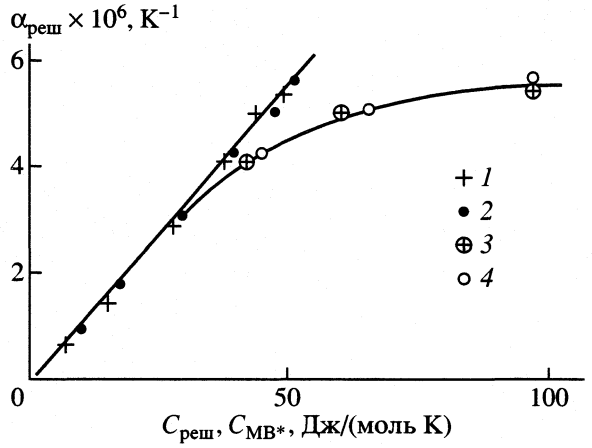


Рис. 3. Решеточные составляющие коэффициента линейного теплового расширения $\alpha_{реш}(T)$ гексаборидов лантана (*1*) и неодима (*2*) в зависимости от теплоемкости структур LaB* и NdB*, а также полной решеточной теплоемкости LaB_6 (*3*) и NdB_6 (*4*).

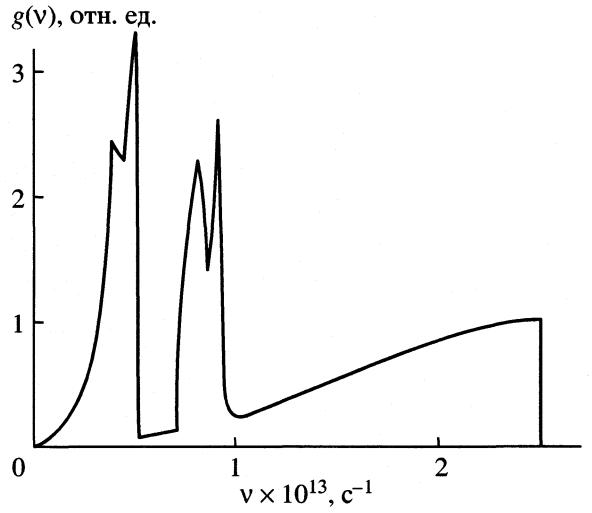


Рис. 4. Фононный спектр гексаборида лантана.

дов, обусловленных динамикой решетки МВ* и колебаниями атомов бора внутри указанного псевдоатома В* [27].

На рис. 3 величины решеточных составляющих линейного коэффициента теплового расширения $\alpha_{реш\,MB_6}(T)$ гексаборидов лантана и неодима в области 20–300 K [25] сопоставлены с теплоемкостями структур LaB* и NdB*, $C_{МВ*}(T)$, рассчитанными по их фононным спектрам [27], и полными величинами изохорных решеточных теплоемкостей гексаборидов лантана и неодима ($C_{реш\,MB_6} = C_{МВ*} + C_В$). Пропорциональность величины $\alpha_{реш\,MB_6}(T)$ значениям $C_{МВ*}(T)$ свидетельствует о том, что тепловое расширение гексаборидов MB_6 определяется, в основном, расширением структуры МВ*. Существенно меньшее изменение расстояний между атомами бора в октаэдрах с изменением температуры слабо влияет на тепловое расширение гексаборидов. Заметим, что разность C_p–C_V для гексаборидов РЗЭ при комнатной температуре мала (<1% [33]).

ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГЕКСАБОРИДОВ РЗЭ

Фононный спектр колебаний кристаллической структуры MB_6 может быть рассмотрен в виде суперпозиции спектров структуры МВ* и атомов бора внутри октаэдра B_6. Близкие величины энергии связей М–М и М–В* и заметно большие величины энергии В*–В* и В–В обусловливают характерный вид фононного спектра $g(\nu)$ гексаборидной решетки. На графике функции плотности фононных состояний $g(\nu)$ гексаборидной решетки можно выделить три достаточно обособленных максимума (рис. 4) [27]. Наиболее низкочастотный из них обусловлен, очевидно, колебаниями в подрешетке металла, а также на связях М–В*. Более высокочастотные колебания подрешетки октаэдров $B^* \equiv B_6$ соответствуют второму максимуму фононного спектра. Наиболее высокоэнергетичным колебаниям атомов бора внутри октаэдров соответствует третий, высокочастотный максимум функции $g(\nu)$. Такой необычный вид функции плотности фононных состояний приводит к своеобразной температурной зависимости решеточной составляющей теплоемкости $C_{реш}(T)$ гексаборидов РЗЭ. На рис. 5 приведена зависимость $C_p(T)$ гексаборида лантана, теплоемкость которого в области 20–300 K можно считать только решеточной вследствие малости вкладов электронного газа и ангармонической составляющей [33].

На зависимости $C_p(T)$ для LaB_6 наиболее явно видны характерные особенности температурных зависимостей решеточных составляющих теплоемкости гексаборидов РЗЭ – размытый максимум в области 40–100 K и близкая к линейной зависимость $C_{реш}(T)$ при 100–300 K. Очевидно, что такая зависимость $C_{реш}(T)$ не может быть удовлетворительно описана в рамках простого дебаевского подхода с постоянным значением характеристической температуры. Величины дебаевской температуры Θ, рассчитанные по значениям $C_p(T) \approx C_V(T)$ гексаборида лантана при изменении абсолютной температуры от 5 до 300 K, изменяются очень значительно (рис. 5).

Характерные особенности кривой $C_p(T)$ для LaB_6 естественным образом следуют из рассмотренных ранее моделей решеточной теплоемкости гексаборидов. Одна из них – модель независи-

мых дебаевских подрешеток металла и бора (далее – модель М + В) [26], не учитывающая связь М–В. В этом приближении по зависимостям $C_{реш}(T)$ гексаборидов РЗЭ методом сравнения с немагнитным изоструктурным гексаборидом лантана определены характеристические температуры подрешеток металла Θ_M и бора Θ_B. Эти величины для большинства гексаборидов незначительно отличались от соответствующих значений для чистых РЗЭ и элементарного бора [34, 35]. Молярная решеточная теплоемкость гексаборида в этой модели представляет собой сумму грамм-атомных теплоемкостей подрешеток металла и бора: $C_{реш}(T) = C_M(T) + 6C_B(T)$ [26].

Другая модель – МВ* + В, использованная при расчетах фононных спектров гексаборидов [27], учитывает и связь М–В, которая, естественно, имеет место в кристаллической решетке соединений MB_6. Расчет температурных зависимостей решеточных составляющих теплоемкости гексаборидов РЗЭ в модели М + В по характеристическим температурам подрешеток металла Θ_M и бора Θ_B [26], и в модели МВ* + В по фононным спектрам [27] приводит к результатам, близким к экспериментальным (рис. 6). Возможные причины этого обсуждались ранее [27].

Отмеченные выше характерные особенности температурных зависимостей решеточных теплоемкостей гексаборидов РЗЭ естественным образом получаются в результате применений обеих моделей. Действительно, в области 0–100 K в модели М + В определяющим является вклад подрешетки металла, а в модели МВ* + В – вклад структуры МВ*, учитывающий колебания на связях М–М и М–В*. Характеристические температуры этих вкладов невысоки. Соответствующие им величины теплоемкости $C_M(T)$ и $C_{MB*}(T)$ (рис. 6) в области 0–50 K достаточно быстро растут. Затем в интервале 5–150 K скорость их роста заметно снижается. При более высоких температурах обе кривые выходят на почти горизонтальный участок, приближаясь к дюлонговскому значению.

Вклад бора $C_B(T)$ в теплоемкость гексаборида становится заметным лишь начиная с температур 100–150 K. При этом вследствие больших величин характеристических температур бора в обеих моделях интервалу температур 0–300 K соответствуют участки неубывающих значений производной кривой $C_B(T)$. В области 100–300 K при суммировании $C_B(T)$ со слабо нарастающими величинами $C_M(T)$ (в модели М + В) и $C_{MB*}(T)$ (в модели МВ* + В) результирующая зависимость $C_{реш}(T)$ оказывается близкой к линейной. При 40–100 K производные зависимостей $C_M(T)$ и $C_{MB*}(T)$ проходят через максимумы, величины $C_B(T)$ еще достаточно малы. В результате их наложения результирующая кривая $C_{реш}(T)$ проявляет при этих температурах слабую аномалию.

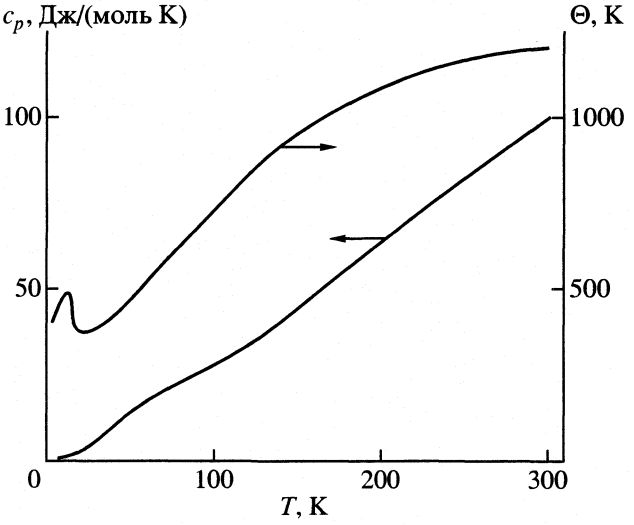


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости C_p и характеристической температуры Θ гексаборида лантана.

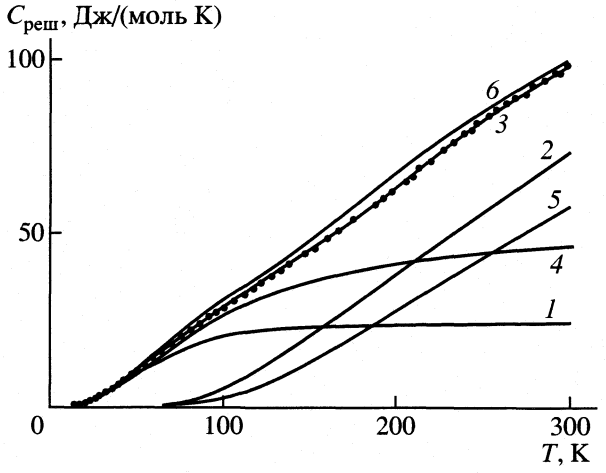


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкостей: *1* – C_{La}, *2* – $6C_B$, *3* – $C_{LaB_6} = C_{La} + 6C_B$, *4* – $2C_{LaB*}$, *5* – $5C_B$, *6* – $C_{LaB_6} = 2C_{LaB*} + 5C_B$; точки – экспериментальные величины.

Сопоставление величин характеристических частот колебаний различных подсистем гексаборидной решетки $\nu_i = k\Theta_i/h$, которые были рассчитаны по величинам характеристических температур Θ_i, полученным из анализа данных о теплоемкости Θ_{C_p} [26], рентгеновских величин среднеквадратичных смещений атомов Θ_{XR} [28], а также из фононных спектров $\nu_{g(v)}$ [27] с частотами различных фононных мод по данным точечно-контактной спектроскопии [36] иллюстрирует рис. 7. Очевид-

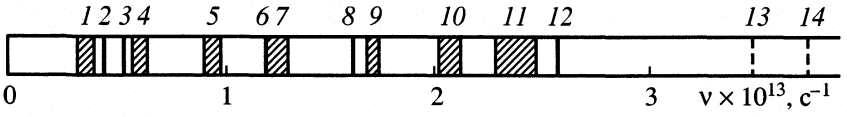


Рис. 7. Сравнение характеристических частот $\nu_i = k\Theta_i/h$ гексаборида лантана, рассчитанных в модели независимых подрешеток $(\nu_i)_{C_p}$, по фононным спектрам $(\nu_i)_{g(\nu)}$, данным рентгеновских измерений среднеквадратичных смещений атомов $(\nu_i)_{XR}$, с частотами мод, полученными из оптических измерений; *1* – мода T_{1M}(TA, LA); *2* – $(\nu_M)_{C_p}$; *3* – $(\nu_M)_{XR}$; *4* – оптическая мода T_{1M}(TO); *5* – ротационная мода T_{1g}; *6* – $(\nu_{MB*})_{g(\nu)}$; *7* – оптическая мода T_{1M}(LD); *8* – $(\nu_B)_{XR}$; *9* и *11* – моды внешних колебаний бора T_{2u} и T_{1u} соответственно; *10*, *13*, *14* – активные в раман-спектре моды T_{2g}, E_g, A_{1g}, связанные с колебаниями недеформированного октаэдра; *12* – $(\nu_B)_{C_p, g(\nu)}$.

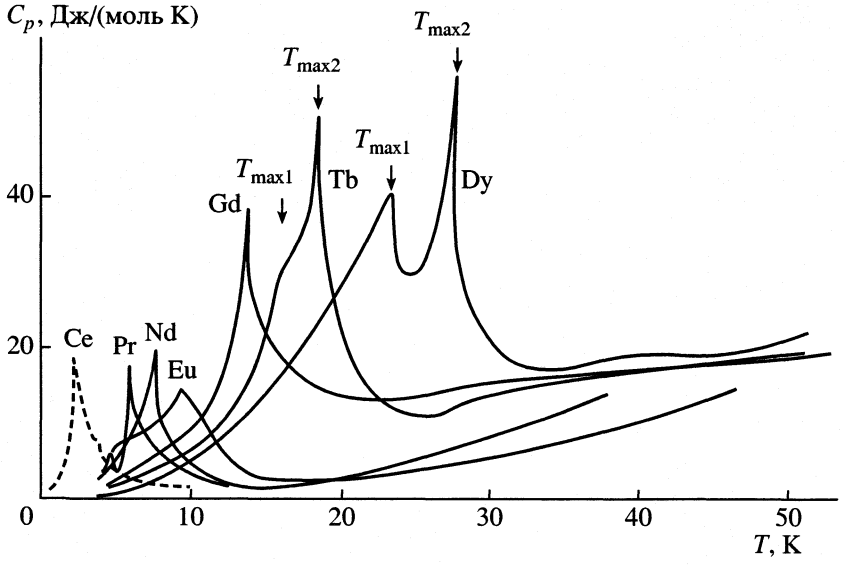


Рис. 8. Теплоемкость MB_6 в области фазовых превращений; штриховая линия – по данным [11].

на близость ряда экспериментальных спектроскопических величин и результатов настоящего исследования. Величину характеристической температуры подрешетки металла $(\Theta_M)_{C_p}$, очевидно, следует сопоставить акустической трансляционной моде T_{1M}.

Рентгеновская характеристическая температура $(\Theta_M)_{XR}$ соответствует оптической моде T_{1M}(TO), характеристическая температура фононного спектра структуры $MB^*(\Theta_{MB*})_{g(\nu)}$ – оптической моде T_{1M}(LD). Рентгеновскую характеристическую температуру бора $(\Theta_B)_{XR}$ очевидно, следует сопоставить моде внешних колебаний бора T_{2u}, калориметрическую характеристическую температуру $(\Theta_B)_{C_p}$ – моде колебаний бора T_{1u}. Таким образом, различие величин характеристических температур гексаборидов РЗЭ, полученных из анализа результатов разных экспериментальных данных, обусловлено различием колебаний атомов, которые они описывают.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАБОРИДОВ РЗЭ

Процессы магнитного упорядочения, протекающие в большинстве гексаборидов РЗЭ, характеризуются резкими аномалиями кривых температурных зависимостей теплоемкости $C_p(T)$ при низких температурах и широкими пологими аномалиями на этих кривых в области повышенных температур. Низкотемпературные пики на кривых $C_p(T)$ обычно приписывают нарушению дальнего порядка в системах магнитных моментов с ростом температуры. Более высокотемпературные размытые максимумы, которые отчетливо проявляются после отделения от полной теплоемкости гексаборида ее решеточной составляющей [26], обусловлены в основном вкладом Шоттки в теплоемкость.

В магнитоупорядоченном состоянии при абсолютном нуле каждый *f*-уровень иона РЗЭ $(2J + 1)$-кратно вырожден (J – квантовое число полного момента импульса иона). С ростом температуры начинается дробление упорядоченной системы магнитных моментов на кластеры, внутри кото-

рых упорядоченность сохраняется, но взаимная ориентация магнитных моментов кластеров становится различной. При дальнейшем росте температуры разрушается упорядоченность внутри кластеров. Полное молярное изменение энтропии в результате процессов нарушения дальнего и ближнего магнитного порядка определяется известным соотношением $\Delta S = R\ln(2J + 1)$.

На рис. 8 приведены низкотемпературные ($T < 50$ K) части зависимостей $C_p(T)$ ряда гексаборидов РЗЭ, испытывающих фазовые превращения в этой температурной области. Магнитная составляющая $C_{магн}(T)$ теплоемкости выделена вычитанием решеточной $C_{реш}(T)$ теплоемкости из полной величины теплоемкости. При этом вклад электронного газа, линейно зависящий от температуры, на фоне резких скачков теплоемкости для большинства гексаборидов можно считать пренебрежимо малым. Его необходимо учитывать лишь для гексаборида церия, температура Нееля которого невысока ($T_N = 2.3$ K).

Решеточная составляющая $C_{реш}(T)$ определена на принципу соответствия решеточных теплоемкостей изоструктурных соединений сравнением с теплоемкостью диамагнитного гексаборида лантана [28, 37]. Низкотемпературные ($T < T_{max}$) части аномалий теплоемкости экстраполированы к абсолютному нулю зависимостями вида $C(T) = aT + bT^3 + cT^{3/2}$. Первое слагаемое учитывает вклад электронного газа, второе – суммарный решеточный и антиферромагнитный вклад; третье – ферромагнитная составляющая в случае EuB_6 [38]. Величины коэффициентов a, b и c приведены в таблице.

В отличие от гексаборидов церия, празеодима, неодима, европия, зависимости $C_p(T)$ гексаборидов гадолиния, тербия, диспрозия, помимо резких низкотемпературных максимумов, осложнены наличием размытых аномалий с максимумом вблизи 38–46 K. Природа этих аномалий остается не выясненной. Можно указать несколько видов процессов, которые могут привести к образованию подобных эффектов. При расщеплении f-уровня иона РЗЭ кристаллическим электрическим полем основной мультиплет может в свою очередь расщепляться на группы подуровней, отделенных узким энергетическим промежутком. В этом случае кривая теплоемкости Шоттки, обусловленная переходами между основным и возбужденными мультиплетами, имеет два максимума – узкий низкотемпературный (обусловленный переходами между подуровнями основного мультиплета) и широкий размытый максимум при повышенных температурах (который дают переходы между мультиплетами основного и возбужденных состояний). Такой вид расщепления характерен, например, для гексаборида церия [39].

Другая возможность появления низкотемпературного пологого максимума теплоемкости – эффект Яна–Теллера, о существовании которого в ряде гексаборидов сообщается, например, в работе [40]. Рассмотренные аномалии кривых $C_p(T)$ в гексаборидах гадолиния, тербия и диспрозия аппроксимированы квазишотткиевскими зависимостями $C_{кв.-ш}(T)$, соответствующими двухуровневому расщеплению величиной $\delta = T_{max}/0.4$ [41]. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость указанных гексаборидов $C_M(T)$ при температурах выше температуры Нееля T_N определена вычитанием из полной теплоемкости решеточной составляющей и рассмотренного выше квазишотткиевского вклада:

$$\Delta C(T) = C_p(T) - C_{реш}(T) - C_{кв.-ш}(T).$$

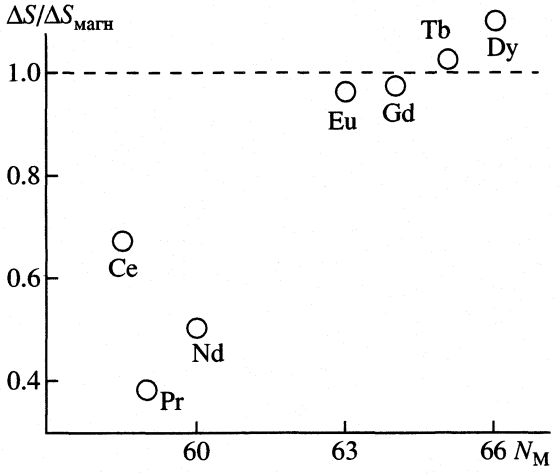


Рис. 9. Отношение экспериментальных (ΔS) и теоретической ($\Delta S_{магн} = R\ln(2J + 1)$) величин энтропии фазовых превращений в гексаборидах РЗЭ.

Коэффициенты сумарного решеточного и антиферромагнитного, (Дж/(моль K^4)) вклада в теплоемкость MB_6 при температурах ниже максимума теплоемкости, избыточные величины энтальпии (ΔH, Дж/моль) и энтропии (ΔS, Дж/(моль K)), обусловленные фазовыми превращениями

M	$b \times 10^2$	ΔH	ΔS
Ce	101	28	9.65
Pr	2.1	40.8	6.5
Nd	3.41	75.4	10.2
Eu	0.02	11.5	16.8
Gd	0.51	102	16.8
Tb	0.37	364	21.8
Dy	0.38	500	25.2

Примечание. Коэффициенты электронного вклада (a, Дж/(моль K^2)) составляют 6.15×10^{-2}, 0.04 и 2.31×10^{-4} для M = Ce, Eu и Dy соответственно; коэффициент ферромагнитного вклада $c = 0.89$ Дж/(моль K$^{5/2}$).

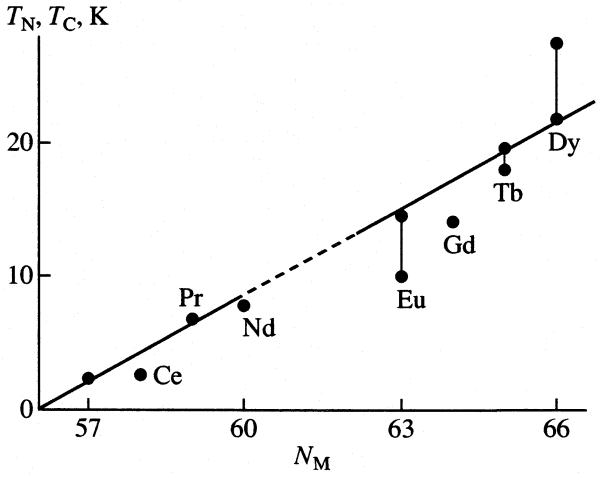


Рис. 10. Зависимости температур фазовых превращений в MB_6 от порядкового номера металла в Периодической системе.

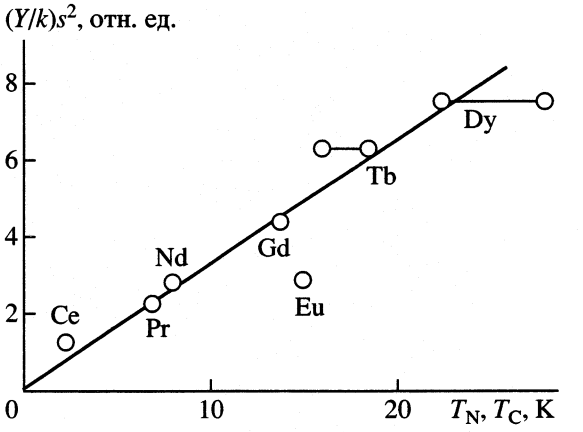


Рис. 11. Величины $(Y/k)s^2$ в зависимости от температур магнитных превращений MB_6.

Температурные изменения энтальпии $\Delta H(T)$ и энтропии $\Delta S(T)$, обусловленные низкотемпературными фазовыми превращениями, рассчитаны интегрированием зависимостей $\Delta C(T)$ и $\Delta C(T)/T$ (см. таблицу).

Данные рис. 9 иллюстрируют соотношение между теоретическими значениями энтропии магнитных фазовых переходов $\Delta S_{магн}$ и экспериментальными величинами ΔS в редкоземельных гексаборидах. Видно, что изменения энтропии ΔS антиферромагнитных превращений в области температуры Нееля T_N в гексаборидах церия, празеодима, неодима заметно ниже теоретического значения $R\ln(2J + 1)$. Вместе с тем величина ΔS для гексаборидов тяжелых РЗЭ – гадолиния, тербия – уже в области температур Нееля близка к теоретически возможному значению, а для DyB_6 превосходит его. Для GdB_6 и DyB_6 при повышенных температурах характерен заметный шотткиевский вклад в теплоемкость. Поэтому можно предположить, что в гексабориде диспрозия (а возможно, гадолиния и тербия) при низких температурах наряду с процессами магнитного упорядочения происходит еще одно фазовое превращение, по-видимому, структурного характера.

О характере низкотемпературных превращений в гексаборидах РЗЭ косвенно можно судить, анализируя зависимость температур фазовых превращений в зависимости от порядкового номера РЗЭ в периодической системе (рис. 10). Точки, соответствующие температурам Нееля гексаборидов церия, празеодима, неодима и температуре Кюри (T_C) для гексаборида европия располагаются вблизи аппроксимирующей прямой. То же относится к точкам, соответствующим более высокотемпературной вершине раздвоенного максимума $C_p(T)$ для TbB_6 и более низкотемпературной вершине раздвоенного пика для DyB_6. Если предположить, что близкая к линейной закономерность изменения температур магнитных превращений T_N, T_C с увеличением порядкового номера, наблюдающаяся для CeB_6, PrB_6, NdB_6, GdB_6, EuB_6, справедлива и для TbB_6, и DyB_6, то точки, соответствующие вершинам зависимостей $C_p(T)$ этих гексаборидов, не лежащие на аппроксимирующей прямой, естественно сопоставить с возможными превращениями, отличными от процессов магнитного упорядочения.

Аналогичный вывод можно сделать из анализа зависимости величины Ys^2/k, характеризующей обменную энергию в системе магнитных ионов (Y – обменный интеграл, s – спин иона, k – постоянная Больцмана) от температур магнитных превращений T_N, T_C (рис. 11). Величины Ys^2/k определены из анализа температурной зависимости избыточной теплоемкости $\Delta C(T)$ в области температур, больших T_{max}, в предположении, что $\Delta C(T) = C_{магн}(T)$. Теплоемкость системы магнитных ионов, $C_{магн}(T)$ в неупорядоченном состоянии при повышенных температурах пропорциональна T^{-2} [41]:

$$C_{магн}(T) = AT^{-2},$$

где $A = 2s^2(s + 1)^2zY^2R/3k^2T^2$.

Здесь z – координационное число решетки ($z = 6$). Температуры низкотемпературного максимума зависимостей C_p от температуры T_{max1} для TbB_6 и высокотемпературного максимума T_{max2} для DyB_6 не попадают на аппроксимирующую прямую. Вместе с тем величины T_{max2} для TbB_6 и T_{max1} для DyB_6 располагаются вблизи этой прямой.

СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАБОРИДОВ РЗЭ

Магнитные превращения, протекающие в гексаборидах РЗЭ при низких температурах, обусловливают своеобразие температурных изменений их электрических характеристик. На рис. 12 приведены величины скачка удельного сопротивления антиферромагнитных гексаборидов [42, 43], отнесенного к одному *f*-электрону, при температуре Нееля $(\Delta\rho_{магн}/n)_{T_N}$ в зависимости от рассчитанных величин энтропии магнитных превращений $\Delta S_{магн}$. Интервалы значений по осям абсцисс и ординат на графике обусловлены различием экспериментальных данных разных авторов о зависимости $\rho(T)$, наличием рассмотренных выше двойных пиков на кривых $\Delta C_p(T)$, а также учетом данных [44, 45] о теплоемкости гексаборидов неодима и празеодима, которые несколько отличаются от полученных нами.

Как видно из рис. 12, имеет место близкая к линейной зависимость между величинами энтропии магнитного превращения и изменением при этом удельного электросопротивления. С ростом температуры возрастает магнитное рассеяние свободных электронов, приводящее к увеличению электросопротивления. Можно, таким образом, сделать вывод об энтропийной природе магнитного сопротивления гексаборидов РЗЭ.

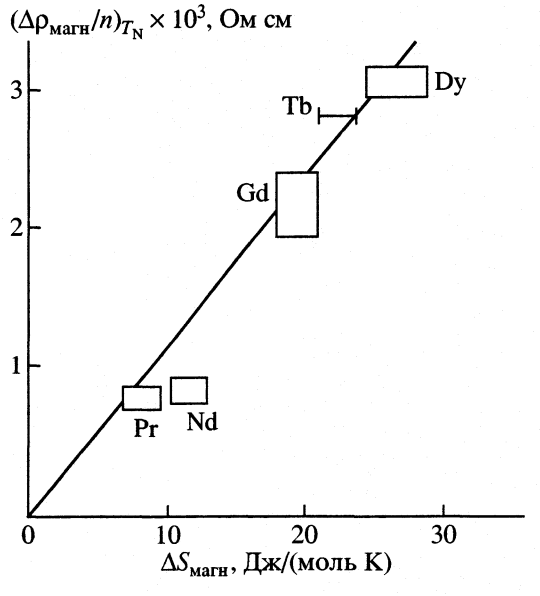


Рис. 12. Изменение магнитной составляющей удельного сопротивления MB_6 при температуре Нееля в зависимости от энтропии магнитного превращения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ термодинамических свойств последовательного ряда гексаборидов РЗЭ в сопоставлении с характеристиками динамики их кристаллических решеток, свойствами магнитных и электронных подсистем, позволил выявить и объяснить ряд закономерностей изменения их свойств.

1. Величины характеристических температур гексаборидов Θ_{MB_6}, а также подрешеток металла Θ_M и бора Θ_B с увеличением порядкового номера РЗЭ снижаются. Напротив, температуры магнитных превращений, характеристики обменной энергии в системе магнитных ионов, энергии связей металл–металл, металл–бор, бор–бор увеличиваются с ростом порядкового номера РЗЭ (числа *f*-электронов) по закону, близкому к линейному.

2. Особенности температурных зависимостей теплоемкости большинства гексаборидов РЗЭ могут быть удовлетворительно объяснены в рамках модели МВ* + В, а также ее частного случая случая–модели М + В, не учитывающей взаимодействие металл–бор, с учетом вкладов процессов магнитного упорядочивания и Шоттки. Отметим, что характеристические температуры структур МВ*, (Θ_{MB^*}) и металлической подрешетки, (Θ_M) играют основную роль при низких (5–100 K) температурах; при более высоких температурах (100–1000 K) преобладает роль Θ_B.

3. При магнитном упорядочении, происходящем в большинстве гексаборидов РЗЭ, значительную роль играют процессы установления ближнего порядка, происходящие в области умеренно низких температур. При этом суммарное изменение магнитной энтропии за счет нарушения ближней и дальней упорядоченности близко к теоретическому значению $R\ln(2J + 1)$. Температурные изменения магнитной энтропии системы определяют величину магнитного вклада в величину удельного сопротивления гексаборидов.

4. В гексаборидах диспрозия, а также, возможно, гадолиния и тербия, в области 0–30 K, наряду с антиферромагнитным, происходит еще одно фазовое превращение, природа которого отлична от магнитного упорядочения. Об этом свидетельствуют величины избыточной по отношению к решеточной энтропии, превосходящей теоретическое значение для энтропии магнитного перехода. По-видимому, в указанных гексаборидах происходят структурные превращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В.* Сверхтвердые материалы. Киев: Наук. думка, 1980. 296 с.
2. *Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф.* Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.

3. *Matthias B.T., Geballe T.H., Andress K. et al.* // Sci. 1968. V. 159. P. 530.
4. *Effantin J.M., Rossat-Mignod, Burlet P. et al.* // J. Magn. And Magn. Mat. 1985. V. 47 & 48. P. 145.
5. *Nickerson J.C., White R.M., Lee K.N. et al.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 2030.
6. *Mercurio J.P., Etourneau J., Naslain R., Hagenmuller P.* // J. Less-Com. Met. 1976. V. 47. P. 175.
7. *Kunii S., Takeuchi K., Oguro I. et al.* // J. Magn. And Magn. Mat. 1985. V. 52. P. 275.
8. *Iwashita K., Matsumura T., Segawa K., Kunii S.* // Physica B. 1993. V. 186–188. P. 636.
9. *Etourneau J., Mercurio J.P., Naslain R., Hagenmuller P.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 332.
10. *Westrum E.F.* Les elements des terres rares. Paris: Centre Nat. Sci. 1970. P. 443–451.
11. *Peyson Y., Ayache C., Rossat-Mignod J. et al.* // J. Phys. 1986. V. 47. P. 113.
12. *Коновалова Е.С., Падерно Ю.Б., Ячменев В.Е., Дудник Е.М.* // Неорган. материалы. 1988. Т. 30. № 7. С. 2024.
13. *Алексеев П.А., Коновалова Е.С., Лазуков В.Н. и др.* // Физика твердого тела. 1998. Т. 30. № 7. С. 2024.
14. *Новиков В.В., Винокуров В.А., Падерно Ю.Б.* // Всесоюз. координационное совещ. "Химическая связь и электронная структура твердых тел". М., 1991. С. 221–222.
15. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 913.
16. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В.* // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1086.
17. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А., Батова Л.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 635.
18. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А., Падерно Ю.Б.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 1967.
19. *Sirota N.N., Novikov V.V.* // J. Mat. Proc. & Manuf. Sci. 1998. V. 7. P. 111.
20. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А., Падерно Ю.Б.* // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 11. С. 91.
21. *Сирота Н.Н., Новиков В.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 328.
22. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Сидоров А.А.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 2. С. 193.
23. *Новиков В.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1710.
24. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1924.
25. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Новиков А.В.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 22. С. 2033.
26. *Новиков В.В.* // Там же. 2001. Т. 43. № 2. С. 289.
27. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Сирота И.М.* // Там же. 2002. Т. 44. № 5. С. 930.
28. *Новиков В.В.* // Там же. В печати.
29. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
30. *Пиросон У.* Кристаллохимия металлов и сплавов. Ч. 1. М.: Мир. 1997. 419 с.
31. *Григорович В.К.* Кристаллическая связь и структура металлов. 1973. М.: Наука, 295 с.
32. *Spear K.E.* Materials Science and Technology / Ed. by A.M. Alper. 1976. V. 4. P. 91–159.
33. *Падерно Ю.Б., Шицевалова Н.Ю.* // Бориды. Препринт АН УССР. Ин-т проблем материаловедения им. И.И. Францевича. 91-01. Киев, 1990. С. 1–15.
34. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наук. думка, 1965. 807 с.
35. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 257 с.
36. *Samuely P., Reiffers M., Flachbart K. et al.* // J. Low Temp. Phys. 1988. V. 71. № 1/2. P. 49.
37. *Stout J.W., Catalano E.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 11. P. 2013.
38. *Белов К.П.* Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990. 95 с.
39. *Zirngiebl E., Hillebrands B., Blumenroder S. et al.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 7. P. 4052.
40. *Nakamura S., Goto T., Kunii S. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 1994. V. 67. № 2. P. 623.
41. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 399 с.
42. *Ali N., Woods S.B.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 53. № 11. P. 7905.
43. *Segawa K., Tomita A., Iwashita K. et al.* // Magn. And Magn. Mater. 1997. V. 104–107. P. 1233.
44. *McCarthy C.M., Tompson C.W., Graves R.J. et al.* // Solid State Comm. 1980. V. 36. P. 861.
45. *Sera M., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1998. V. 67. № 2. P. 629.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1213–1220

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Fe_2O_3–Y_2O_3 В ОКИСЛЕНИИ АММИАКА

© 2002 г. Н. И. Захарченко

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 05.11.2001 г.

Исследованы каталитические свойства системы Fe_2O_3–Y_2O_3 в реакции высокотемпературного окисления аммиака. Показано влияние фазового состава системы на физико-химические и каталитические свойства катализаторов. Определены оптимальные параметры процесса окисления аммиака на железо-иттриевом гранате ($Y_3Fe_5O_{12}$), кинетические характеристики реакции. Рассмотрены причины дезактивации катализатора при 1323–1373 K.

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) является основой промышленного способа получения азотной кислоты [1]. В связи с высокой стоимостью, дефицитностью и безвозвратными потерями в технологических процессах промышленных катализаторов (сплавов платины, родия и палладия) возникает актуальная задача поиска эффективных неплатиновых катализаторов. Оксид железа (III) является одной из перспективных основ таких катализаторов 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. Данные по каталитическим свойствам систем представляют как практический, так и теоретический интерес для разработки научно обоснованных методов создания катализаторов с заданными свойствами.

Оксид иттрия (III) (Y_2O_3) применяется в качестве модифицирующей добавки железооксидсодержащих катализаторов, но система Fe_2O_3–Y_2O_3 в широком диапазоне составов не исследована [1, 8, 9]. Настоящая работа посвящена исследованиям каталитических свойств системы Fe_2O_3–Y_2O_3 в процессе окисления аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе смесей гидратированных нитратов железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) квалификации "х.ч.", взятых в расчетном соотношении, по методике [10]. Температура заключительной термообработки гранул катализаторов составляла 1473 K, так как при более низких температурах топохимические реакции между оксидными компонентами системы протекают очень медленно [11, 12], в частности практически нельзя получить соединение $Y_3Fe_5O_{12}$. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре "Siemens D-500'' с применением CuK_α-излучения с графитовым монохроматором на дифрагируемом пучке. Идентификацию фаз, наблюдаемых на дифрактограммах, проводили с использованием картотеки JCPDS, входящей в комплект математического обеспечения дифрактометра. В табл. 1 приведен фазовый состав исследований каталитической системы.

ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Перкин–Элмер 577" в области 200–2000 $см^{-1}$ с использованием таблеток из KBr в качестве матриц.

Селективность катализаторов по NO (S_{NO}) определяли на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром 2×10^{-2} м по методике [13]. Высота слоя гранул катализатора размером $(2–3) \times 10^{-3}$ м составляла $(4–12) \times 10^{-2}$ м, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси ~10 об %, время контактирования 6.79×10^{-2} с (оптимальное); согласно ранее полученным данным [4], давление 0.101 МПа. Температура испытаний соответствовала максимальной селективности однокомпонентного железооксидного катализатора (1053 K [10]), в отдельных сериях опытов варьировалась в пределах 873–1373 K. Состав продуктов реакций окисления аммиака и термического разложения оксида азота (II) на катализаторах определяли хроматографически по известной методике [14], анализируя газовую смесь на содержание в ней NH_3, O_2, N_2, NO, N_2O до и после ката-

Таблица 1. Фазовый состав каталитической системы Fe_2O_3–Y_2O_3

Y_2O_3, мас. %	Фазовый состав	Кристаллическая структура	Период решетки, нм
0	α-Fe_2O_3	тригональная, тип α-Al_2O_3	a = 0.5432
0–45.8	α-Fe_2O_3 + $Y_3Fe_5O_{12}$	–	–
45.9	$Y_3Fe_5O_{12}$	кубическая, тип граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	a = 1.2376
46.0–58.5	$Y_3Fe_5O_{12}$ + $YFeO_3$	–	–
58.6	$YFeO_3$	орторомбическая, искаженная структура перовскита $CaTiO_3$	a = 0.5284 b = 0.5592 c = 0.7608
58.7–99.9	$YFeO_3$ + Y_2O_3	–	–
100.0	Y_2O_3	кубическая, тип Mn_2O_3	a = 1.0605

лизаторов. Порог чувствительности используемого метода анализа составлял по NH_3 – 3×10^{-3}, по NO – 3.5×10^{-3}, по O_2, N_2 и N_2O – 5.0×10^{-3} об. %.

Предельную нагрузку катализаторов по аммиаку определяли 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.

Таблица 2. Свойства каталитической системы Fe_2O_3–Y_2O_3 при 1053 K

Y_2O_3, мас. %	s, м^2/г	S_{NO}, %	$N_{NH_3} \times 10^{-3}$, м^3/(ч м^2)	P, %
0	4.5	94.2	4.96	0.62
5.0	4.8	94.3	5.29	0.53
10.0	5.1	94.5	5.62	0.46
20.0	5.8	95.0	6.39	0.32
30.0	6.5	95.6	7.16	0.21
40.0	7.3	96.2	8.04	0.12
43.0	7.6	96.4	8.37	0.10
45.9	7.9	96.7	8.70	0.08
47.0	7.6	92.5	8.37	0.10
50.0	6.2	75.9	6.83	0.26
53.0	4.8	60.2	5.29	0.53
56.0	3.7	45.0	4.07	0.83
58.6	2.8	34.7	3.08	1.09
61.0	2.6	32.6	2.86	1.18
65.0	2.5	28.9	2.75	1.20
70.0	2.3	24.8	2.53	1.26
80.0	2.1	17.6	2.31	1.34
90.0	1.9	1.8	2.09	1.40
100.0	1.7	7.1	1.87	1.48

Обозначения: s – удельная поверхность катализаторов, S_{NO} – селективность катализаторов по NO ($\tau = 6.79 \times 10^{-2}$ с), N_{NH_3} –предельная нагрузка катализаторов по аммиаку, P – "проскок" аммиака в критических условиях "затухания" катализаторов.

Удельные поверхности катализаторов (s) измеряли по низкотемпературной адсорбции азота и рассчитывали по уравнению БЭТ с применением стандартной методики [15], их значения приведены в табл. 2. Размеры частиц катализаторов определяли на электронном микроскопе JEM-7Y по методике [16]. Суспензию образцов катализаторов готовили путем разбавления навесок вещества в дистиллированной воде и ультразвуковой диспергации на приборе УЗДВ-2. В качестве подложек использовали угольные пленки, полученные термическим распылением графита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и в табл. 2 представлены результаты исследования каталитических свойств системы Fe_2O_3–Y_2O_3. 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 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 (6.79×10^{-2} с) термически диссоциирует от 0.3 до 1.3% оксида азота (II). Термическая диссоциация NO приводит к снижению

селективности по оксиду азота (II) для компонентов системы в пределах <0.1 (Y_2O_3) – 1.3% ($Y_3Fe_5O_{12}$) (табл. 3). При увеличении линейной скорости реагентов, т.е. уменьшении времени контактирования до 1.1×10^{-3} с (критические условия "затухания" катализатора) термическая диссоциация оксида азота (II) не обнаружена, что согласуется с данными исследований для других неплатиновых катализаторов окисления аммиака [1, 4, 5, 17].

В диапазоне концентраций оксида иттрия до 45.9 мас. %, оксид железа (III) со структурой гематита (α-Fe_2O_3) (линии рентгенограмм с межплоскостными расстояниями 0.3684, 0.2693, 0.2515. 0.2208, 0.1847, 0.1697, 0.1486, 0.1455 нм) сосуществует с железо-иттриевым гранатом ($Y_3Fe_5O_{12}$) (основные линии рентгенограмм с межплоскостными расстояниями 0.3095: 0.2768, 0.2527, 0.2009, 0.1786, 0.1717, 0.1655, 0.1549, 0.1385, 0.1351, 0.1319, 0.1149, 0.1129, 0.1009 нм) в виде смеси двух соединений. При стехиометрическом соотношении компонентов Fe_2O_3 : Y_2O_3 = 5 : 3 образуется железо-иттриевый гранат с кубической структурой. Селективность соединения $Y_3Fe_5O_{12}$ (96.7%) и его удельная поверхность (7.9 $м^2/г$) превосходят аналогичные характеристики для α-Fe_2O_3 (94.2% и 4.5 $м^2/г$ соответственно). Увеличение концентрации железо-иттриевого граната в системе α-Fe_2O_3–$Y_3Fe_5O_{12}$ приводит к монотонному увеличению селективности катализаторов по оксиду азота (II).

В диапазоне концентрации оксида иттрия 46.0–58.5 мас. % железо-иттриевый гранат, согласно данным рентгенофазового анализа, сосуществует с *орто*-ферритом иттрия ($YFeO_3$) (основные линии рентгенограмм 0.3830, 0.3790, 0.3420, 0.2787, 0.2692, 0.2634, 0.2616, 0.2272, 0.2163, 0.2133, 0.1917, 0.1898, 0.1876, 0.1862, 0.1711, 0.1651, 0.1572, 0.1542, 0.1539, 0.1445, 0.1374, 0.1351, 0.1263, 0.1203 нм) в виде смеси двух соединений. Селективность *орто-феррита* иттрия (34.7%) и его удельная поверхность (2.8 $м^2/г$) существенно уступают аналогичным характеристикам для $Y_3Fe_5O_{12}$. Увеличение содержания малоактивной фазы *орто*-феррита иттрия в системе $Y_3Fe_5O_{12}$–$YFeO_3$ приводит к резкому монотонному снижению селективности катализаторов по оксиду азота (II) (рис. 1).

В интервале концентраций оксида иттрия 58.7–99.9 мас. % *орто*-феррит иттрия сосуществует с фазой оксида иттрия (III) в виде смеси двух соединений. Селективность оксида иттрия (7.1%) и его удельная поверхность (1.7 $м^2/г$) существенно уступают аналогичным характеристикам для *орто*-феррита иттрия. Увеличение содержания оксида иттрия в системе $YFeO_3$–Y_2O_3 приводит к монотонному снижению селективности катализаторов по оксиду азота (II). Таким образом, селективность системы зависит от состава, в частности, от количественного соотношения между фазами двухкомпонентных катализаторов (α-Fe_2O_3–$Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$–$YFeO_3$, $YFeO_3$–Y_2O_3).

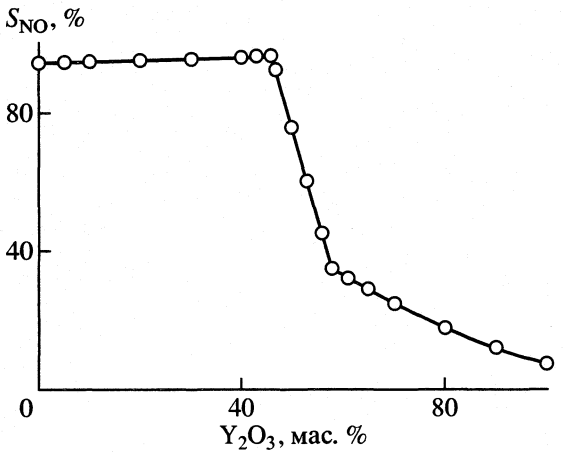


Рис. 1. Зависимость селективности катализаторов по оксиду азота (II) от состава системы Fe_2O_3–Y_2O_3.

Из компонентов каталитической системы Fe_2O_3–Y_2O_3 представляет практический интерес только железо-иттриевый гранат ($Y_3Fe_5O_{12}$) как наиболее активное и селективное соединение, превосходящее по своим характеристикам даже α-Fe_2O_3. Другие компоненты системы малоактивны и низкоселективны ($YFeO_3$ и Y_2O_3) или же быстро теряют селективность со временем работы при повышенных температурах (α-Fe_2O_3) [10], т.е. нестабильны.

Высокотемпературное окисление аммиака на катализаторах протекает по двум параллельным направлениям [1, 18]

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

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

Таблица 3. Степень разложения NO (R_{NO}) и снижение селективности по оксиду азота (II) (ΔS_{NO}) на катализаторах системы Fe_2O_3–Y_2O_3 при 1053 K

Y_2O_3, мас. %	R_{NO}, %	ΔS_{NO}, %
0 (α-Fe_2O_3)	0.8	0.7
25 (α-Fe_2O_3 + $Y_3F_5O_{12}$)	1.1	1.0
45.9 ($Y_3Fe_5O_{12}$)	1.3	1.3
56.0 ($Y_3Fe_5O_{12}$ + $YFeO_3$)	0.6	0.3
58.6 ($YFeO_3$)	0.5	0.2
67.0 ($YFeO_3$ + Y_2O_3)	0.4	0.1
100.0 (Y_2O_3)	0.3	<0.1

Примечание: Состав газовой смеси: NO – 9.5, N_2 – 71.3, O_2 – 4.6, H_2O (пар) – 14.6 об. %, время контактирования 6.79×10^{-2} с; $R_{NO} = 0$ при $\tau = 1.1 \times 10^{-3}$ с.

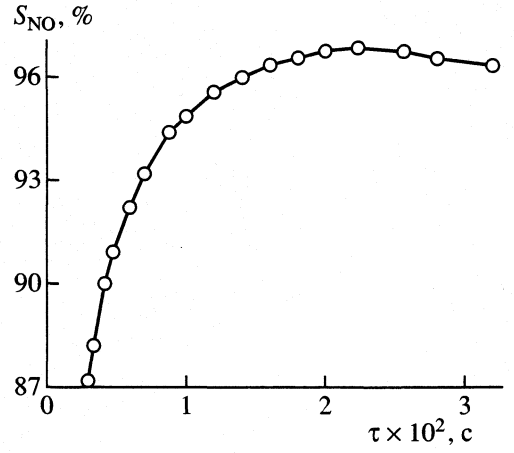


Рис. 2. Зависимость селективности железо-иттриевого граната по NO от времени контактирования при 1093 K. Линейная скорость аммиачно-воздушной смеси w = 0.80 м/с.

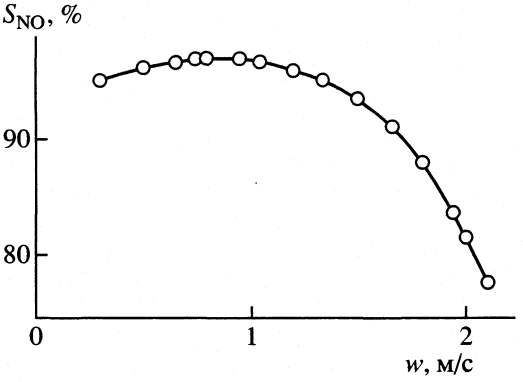


Рис. 3. Зависимость селективности железо-иттриевого граната от линейной скорости w при $\tau = 2.24 \times 10^{-2}$ с и T = 1093 K.

Протекание реакций по редокс-механизму [18] определяет закономерную связь между селективностью и прочностью связи хемосорбированного кислорода с катализаторами [18, 19]. Мерой прочности связи кислорода с катализатором может служить теплота хемосорбции [18, 19]. Для катализаторов определенной природы существуют оптимальные значения энергии связи кислорода с поверхностью соединений для получения максимальной селективности по оксиду азота (II) [18–20]. 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 по известной методике [21] и составили (окисленное состояние поверхности катализаторов):

Оксид	α-Fe_2O_3	$Y_3Fe_5O_{12}$	$YFeO_3$	Y_2O_3
E, кДж/моль O_2	143.5	130.1	197.8	228.9

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 [18, 20], что и наблюдается для α-Fe_2O_3. Резкое увеличение энергии связи адсорбированного кислорода с поверхностью *орто*-феррита и оксида иттрия (III) по сравнению с железо-иттриевым гранатом приводит к резкому снижению селективности катализаторов по оксиду азота (II) (34.7 и 7.1% соответственно).

Предельная нагрузка катализаторов по аммиаку (N_{NH_3} (табл. 2)), увеличивается с ростом их удельной поверхности: самая высокая для железо-иттриевого граната (8.70×10^3), а самая низкая – для оксида иттрия (1.87×10^3 м^3 NH_3/(ч м^2)). *Орто*-феррит иттрия характеризуется также низким значением предельной нагрузки (3.08×10^3 м^3 NH_3/(ч м^2)), близким с полученным для оксида иттрия (III), так как их удельные поверхности различаются несущественно (2.8 и 1.7 м^2/г соответственно).

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, 22]. При критических условиях проведения процесса ($\tau = 1.1 \times 10^{-3}$ с) последовательная реакция разложения оксида азота (II) по схеме (1) не наблюдается (табл. 3), но часть непрореагировавшего аммиака обнаруживается 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 иттрия (III) (1.48%), а минимальный – у железо-иттриевого граната (0.08%); *орто*-феррит иттрия в этом отношении приближается к оксиду иттрия (III) – "проскок" аммиака составляет 1.09%.

Каталитические свойства железо-иттриевого граната как высокоактивного и селективного индивидуального компонента системы Fe_2O_3–Y_2O_3 ранее не исследовались [1, 3, 7–9]. Зависимость селективности от времени контактирования (рис. 2) свидетельствует о кинетически сложном механизме протекании реакции окисления аммиака [1,

3–5, 7, 17] на железо-иттриевом гранате. При времени контактирования $\tau < 1.0 \times 10^{-2}$ с резкое снижение селективности катализатора связано с протеканием побочной реакции дефиксации азота [1, 23] по уравнению:

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

При $\tau > 3.2 \times 10^{-2}$ с медленное снижение селективности обусловлено в основном реакцией диссоциации NO по схеме (1) [1]. Оптимальное время контактирования катализатора составляет $6.79 \times \times 10^{-2}$ с (н.у.) или 2.24×10^{-2} с (раб. усл.).

Влияние линейной скорости реагентов на селективность катализатора (рис. 3) свидетельствует о внешнедиффузионном механизме протекания процесса [1, 3–5, 7, 17], когда скорость реакции лимитируется диффузией аммиака из ядра потока к поверхности железо-иттриевого граната. Оптимальное значение линейной скорости аммиачно-воздушной смеси для катализатора $w = 0.80$ 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 $w = 2.21$ м/с температура "лобового" слоя катализатора падает до 915 K, что способствует протеканию побочных реакций, в частности скорость дефиксации азота по уравнению (4) близка к максимальной при данной температуре [1, 23]. Кроме того, низкая температура "лобового" слоя, в котором реакция окисления аммиака протекает наиболее интенсивно, благоприятствует параллельному процессу (3), приводящему к снижению селективности железо-иттриевого граната по NO.

Низкие значения w способствуют, согласно [1, 4, 5, 17], протеканию побочной реакции диссоциации NO, приводящей к медленному снижению селективности катализатора по оксиду азота (II) (рис. 3), так как скорость распада NO при 1093 K невелика [1, 24]. Увеличение линейной скорости реагентов до критических значений ($\tau = 1.1 \times 10^{-3}$ с) приводит к "затуханию" катализатора, т.е. к нарушению теплового баланса процесса вследствие резкого возрастания тепловых потерь.

Зависимость селективности катализатора от температуры показана на рис. 5. Железо-иттриевый гранат по сравнению с оксидом железа (III) характеризуется более высоким значением селективности в исследованном температурном интервале (873–1373 K), т.е. является эффективным средне- и высокотемпературным катализатором для окисления аммиака [1, 3–5, 7, 8]. Максимум селективности катализатора (96.9%) смещен в область более высоких значений температуры по сравнению с α-Fe_2O_3 (1093 и 1063 K соответственно). Катализатор характеризуется более широким интервалом температур (967–1218 K) с высоким значением селективности (не ниже 94.0%) по сравнению с оксидом железа (III), для которого этот интервал составляет лишь 50–60 K.

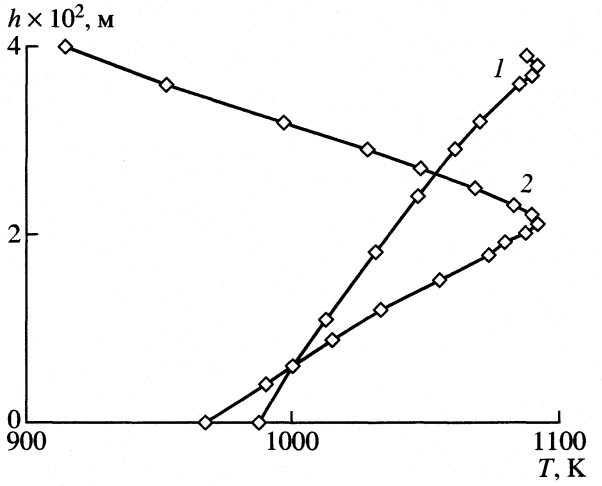


Рис. 4. Распределение температуры по высоте слоя железо-иттриевого граната при температуре испытаний 1093 K и $w = 0.80$ (*1*) и 2.21 м/с (*2*).

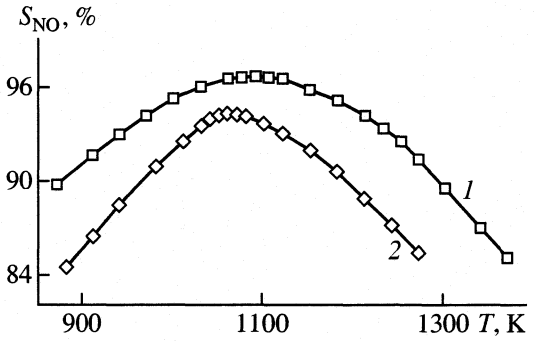


Рис. 5. Зависимости селективности катализаторов от температуры процесса; *1* – $Y_3Fe_5O_{12}$, *2* – α-Fe_2O_3; $w =$ = 0.20 м/с.

Кинетические характеристики реакции определяли, используя значения температуры "зажигания" и "затухания" таблетки железо-иттриевого граната, 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 аммиачно-воздушной смеси [25]. Температуру поверхности катализатора измеряли хромель-алюмелевой термопарой, запрессованной в таблетку снизу по ходу этой смеси. Для исключения потерь тепла между таблеткой и стенками реактора располагали слой гранул железо-иттриевого граната с размером зерна $(2.0–3.0) \times 10^{-3}$ м. Данные о кинетических параметрах процесса вычисляли по уравнению, предложенному Бубе-

Таблица 4. Изменение структурных и каталитических характеристик $Y_3Fe_5O_{12}$ в процессе работы при 1373 K

t, ч	S_{NO}, %	s, м^2/г	n, нм	$N \times 10^{-3}$ м^3/(ч м^2)
3	85.0	7.0	200	7.71
35	84.7	5.3	285	5.84
70	84.2	4.6	420	5.07
90	83.7	4.2	520	4.63
120	82.5	3.7	680	4.07
145	81.4	3.4	800	3.74
170	80.2	3.2	870	3.52

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

ном [26] и решенному для двух скоростей реакции при постоянной концентрации кислорода. Уравнение Бубена имеет вид:

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

где $a = T/T_0 - 1$, $b = Q\beta c_0/\alpha T_0$, $\varepsilon = RT_0/E$, m – порядок реакции по аммиаку; T – температура поверхности катализатора в критической точке, K; T_0 – температура аммиачно-воздушной смеси; 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 вычисляли по известным уравнениям [27]. Получены следующие значения кинетических параметров процесса окисления аммиака на железо-иттриевом гранате: T = 518 K, c_0 = 10.0 об. %, E = 9.33 кДж/моль NH_3, m = 0.18.

Исследования зависимости селективности катализатора $Y_3Fe_5O_{12}$ от времени работы свидетельствуют о высокой стабильности железо-иттриевого граната при 1053–1273 K. Селективность катализатора при 1073 и 1173 K уменьшается на 0.3 и 0.6% соответственно (170 ч работы). Селективность же оксида железа (III) при 1173 K снижается на 6.7% после 93 ч работы [10]. Увеличение температуры процесса до 1323–1373 K приводит к дезактивации катализатора под влиянием повышенной температуры и реакционной среды – снижение селективности катализатора составляет 4.8% за 170 ч работы при 1373 K (табл. 4). Рентгенограммы поверхностного слоя катализатора после работы при 1373 K содержат как линии железо-иттриевого граната, так и слабые линии с межплоскостными расстояниями 0.485: 0.297, 0.253, 0.243, 0.2102, 0.1713, 0.1615, 0.1487 нм, характерные для магнетита (Fe_3O_4) [28]. При этом магнетит и железо-иттриевый гранат не образуют твердых растворов, а находятся в виде смеси отдельных фаз.

Образование магнетита подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований: ИК-спектры поверхностных слоев образцов катализатора после работы содержат полосы поглощения при 407, 427, 481, 558, 673, 980 см$^{-1}$, характерные для магнетита [29]. Магнетит, согласно [10], подавляет селективность катализатора, является малоактивной фазой – селективность магнетита составляет 7.0% при 1073 K. Детальное исследование фазового состава поверхностных слоев катализатора после работы при 1373 K позволило обнаружить еще одно малоактивное соединение – *орто*-феррит иттрия ($YFeO_3$). Селективность *орто*-феррита иттрия составляет 34.7% при 1053 K (табл. 2). Все три компонента ($Y_3Fe_5O_{12}$, Fe_3O_4, $YFeO_3$) на поверхности катализатора находятся в виде смеси отдельных фаз. Продукты фазовых превращений катализатора могут образоваться как при реализации окислительно-восстановительного механизма реакции окисления аммиака [1, 4, 5, 17, 18], так и при непосредственном взаимодействии участков поверхности контакта ($Y_3Fe_5O_{12}$) с низкими значениями энергии связи катализатор – кислород с сильным восстановителем реакционной среды (аммиак) по уравнению

$$9Y_3Fe_5O_{12} + 2NH_3 = 27YFeO_3 + 6Fe_3O_4 + N_2 + 3H_2O. \quad (6)$$

Железо-иттриевый гранат характеризуется узкой областью однофазного существования [11, 12]. Даже незначительные отклонения от стехиометрии приводят к появлению новой фазы. В частности, недостаток ионов Fe^{3+} в поверхностных слоях катализатора (образование магнетита) приводит к распаду железо-иттриевого граната по реакции [11, 12, 30]:

$$Y_3Fe_5O_{12} = 3YFeO_3 + Fe_2O_3. \quad (7)$$

Оксид железа (III) при повышенной температуре испытывает интенсивные фазовые превращения с образованием магнетита [10, 31]

$$9Fe_2O_3 + 2NH_3 = 6Fe_3O_4 + N_2 + 3H_2O. \quad (8)$$

Термодинамическая вероятность окисления образовавшегося малоактивного соединения (Fe_3O_4) кислородом аммиачно-воздушной смеси по уравнению

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 \quad (9)$$

существенно уступает процессам (6), (8) и уменьшается с повышением температуры реакции [11, 31, 32]. Возникает возможность накопления данного соединения в поверхностных слоях катализатора при повышенной температуре.

Высокотемпературные окислительно-восстановительные процессы образования новых фаз по уравнениям (6), (8) и регенерации поверхности катализатора по уравнению (9) сбалансированы и, вероятно, являются главной причиной стабильности работы контакта при 1053–1273 K. Действительно, по данным рентгенофазового и ИК-спектрального исследований в катализаторе после работы при 1053–1273 K новые фазы не обнаружены. При $T \geq$ $\geq$ 1323 K интенсивность фазовых превращений системы с образованием Fe_3O_4 и $YFeO_3$ по реакциям (6)–(8) усиливается, термодинамическая вероятность процесса (9) падает с повышением температуры. Баланс образования новых фаз и регенерации поверхности катализатора от них нарушается и смещается в сторону накопления малоактивных фаз, обнаруженных в экспериментальных исследованиях.

Кроме того, катализатор под влиянием высокой температуры подвергается рекристаллизации с уменьшением удельной поверхности (табл. 4) от 7.0 до 3.2 $м^2/г$ (170 ч работы при 1373 K), а следовательно, и количества активных центров на поверхности [1]. Размеры частиц катализатора возрастают от 200 до 870 нм. Так как реакция протекает в условиях, далеких от критических, т.е. лимитируется диффузией аммиака к внешней поверхности катализатора, то величина удельной поверхности не оказывает решающего влияния на селективность железо-иттриевого граната по оксиду азота (II) [1, 3–5, 7, 8, 17], т.е. снижение селективности при 1323–1373 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 железо-иттриевого граната, т.е. его активности от 7.71×10^3 до 3.52×10^3 $м^3$ $NH_3/(ч\ м^2)$ (170 ч работы).

Таким образом, химические и фазовые превращения катализатора, приводящие к образованию малоактивных и низкоселективных компонентов (Fe_3O_4, $YFeO_3$) в сочетании со структурными изменениями (рекристаллизация и снижение удельной поверхности) являются причиной высокотемпературной дезактивации железо-иттриевого граната. Полученные нами данные о каталитических свойствах системы Fe_2O_3–Y_2O_3 могут быть использованы для разработки теоретических и практических основ создания эффективных модифицированных катализаторов 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.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С. 874.
3. *Морозов Н.В., Лукьянова Л.И., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 1. С. 172.
4. *Захарченко Н.И., Середенко В.В.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 11. С. 1921.
5. *Захарченко Н.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 985.
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.: Изд-во МГУ, 1962. Т. 2. С. 234.
8. *Караваев М.М., Жаров Д.В., Назарова Т.И., Безручко Б.Н.* // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 276.
9. *Засорин А.П., Захарченко Н.И.* Влияние фазовых превращений железо – иттриевого катализатора на селективность. Черкассы, 1982. 12 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, 12.10.82, № 454 – хп – 82.
10. *Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274.
11. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
12. *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
13. 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.
14. *Алхазов Т.Г., Гасан-заде Г.З., Османов М.О., Султанов М.Ю.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 6. С. 1230.
15. *Паничкина В.В., Уварова И.В.* Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. Киев: Наукова думка, 1973. 163 с.
16. *Лукьянович В.М.* Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 152 с.
17. *Zakharchenko N.I.* // Functional materials. 2001. V. 8. № 2. P. 339.
18. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 359 с.
19. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 302 с.
20. *Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 5. С. 265.
21. *Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 307.

22. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989. 272 с.

23. *Ганз С.Н., Вашкевич А.М.* // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 1. С. 13.

24. *Жидков Б.А., Орлова С.С., Боченко Б.А., Плыгунов А.С.* // Хим. технология. 1979. № 1. С. 5.

25. *Beskov V.S., Karavaev M.M., Garov D.V., Arutyunyan V.A.* // Reaction Kinet and Catal. Lett. 1976. V. 4. № 3. P. 351.

26. *Бубен Н.Я.* // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 4–5. С. 250.

27. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 750 с.

28. Powder diffraction data. ASTM. Joint Committee in Powder Diffaction Standarts. Philadelphia, 1967. 347 p.

29. *Богданович Н.П., Воробьев Ю.П., Мень А.Н. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29. № 6. С. 1151.

30. *Башкиров Л.А., Паньков В.В.* Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. 262 с.

31. *Захарченко Н.И., Противень И.Н.* Термодинамический анализ каталитических систем MeO–Fe_2O_3, где Me–Be, Mg, Ca в условиях воздействия реакционной среды. Черкассы. 1993. 26 с. – Деп. в НИИТЭХИМ. 17.06.93, № 128-хп-93.

32. *Taylor R.W., Schmalzried H.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 10. P. 2444.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1221–1227

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.74:535.34

АССОЦИАЦИЯ Mg-ФТАЛОЦИАНИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ С ВОДОЙ

© 2002 г. В. В. Сапунов

Национальная академия наук Беларуси, Институт молекулярной и атомной физики, Минск

Поступила в редакцию 31.07.2001 г.

Обнаружено, что при добавлении воды к растворам Mg(II)-фталоцианина (Mg-ФЦ) в диметилформамиде характер электронного спектра поглощения пигмента не меняется вплоть до содержания воды x = 0.5–0.7 мол. доли (эта величина зависит от концентрации Mg-ФЦ). Установлено, что при дальнейшем увеличении доли воды спектр сильно изменяется: интенсивность исходных полос уменьшается, появляются полосы с максимумами при ~570, 610, 745 и 833 нм, причем изменения спектров происходят в течение достаточно длительного времени (~2 ч при x = 0.54). Обнаруженные изменения спектров объяснены образованием ассоциатов пигмента. Определено число молекул в ассоциатах. Установлено, что появление указанных полос обусловлено образованием тримеров Mg-ФЦ. Обнаружено, что сдвиги $\Delta\nu$ относительно максимума исходной полосы (λ_{max} = 674 нм, ν = 14850 $см^{-1}$) максимумов полос с λ_{max} = 610 и 745 нм близки к 1460 $см^{-1}$, а для полос с λ_{max} = 833 и ~564 нм величина $\Delta\nu$ = ~2860 $см^{-1}$. Предположено, что полосы с λ_{max} = 610 и 745 нм обусловлены образованием тримеров одного вида, а с λ_{max} = 833 и 564 нм – другого. Сделан вывод, что этим двум тримерам соответствуют две различные структуры типа сдвинутой стопы.

При использовании Mg(II)-фталоцианина (Mg-ФЦ) в технике (см. ссылки в работе [1]), медицине [2] и других областях пигмент находится или в твердом виде, или в агрегированном состоянии в жидких растворах. Для фталоцианинов (ФЦ), в том числе и для Mg-ФЦ, обнаружено образование нескольких кристаллических форм [1], спектры поглощения которых достаточно сложны (они включают ряд полос в области 500–900 нм) и различны для разных форм. Вероятно, различные полосы в спектрах кристаллов обусловлены поглощением различных групп молекул пигментов. Начальной стадией кристаллизации, влияющей на ее характер, является образование простых структур: ди-, три- и тетрамеров. Вероятно, контролируя образование первоначальных ассоциатов Mg-ФЦ, можно получать их разные кристаллические формы. Хотя исследования спектров кристаллов ФЦ проводятся в течение длительного времени [3], их интерпретация практически не проведена. Исследования ассоциации молекул Mg-ФЦ в водосодержащих средах были начаты еще в работах [3, 4], однако, тип ассоциатов, образование которых обусловливает обнаруженные изменения спектров поглощения, установлен не был. С целью получения данных, которые могли бы способствовать интерпретации спектров кристаллов и ассоциатов ФЦ, в данной работе изучена ассоциация Mg-ФЦ в диметилформамиде (ДМФ) с водой.

Ассоциация Mg-ФЦ изучена в смесях ДМФ с дистиллированной водой при ~293 K путем регистрации электронных спектров поглощения растворов на спектрофотометрах Beckman UV 5270 и Unicam SP-800. На рис. 1–3 приведены некоторые из полученных спектров поглощения. Установлено, что при постепенном добавлении воды к раствору Mg-ФЦ в ДМФ (исходная концентрация c = $= 9.8 \times 10^{-6}$ моль/л) первоначально характер его спектра практически не изменялся. С увеличением содержания воды до x = 0.62 мол. доли (43 об. %, $c = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) максимум наиболее интенсивной Q(0–0)-полосы смещался от 668 до 674 нм,

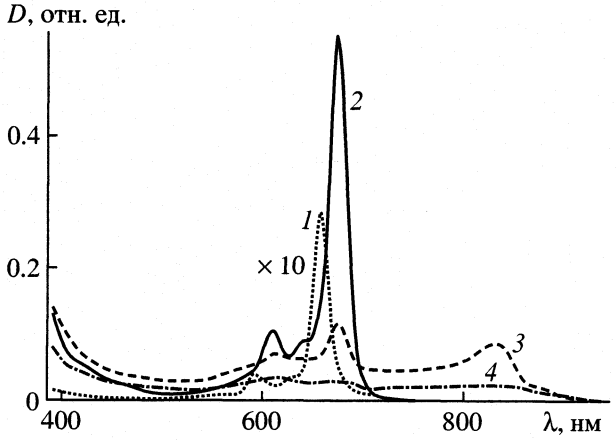


Рис. 1. Спектры поглощения Mg-ФЦ в ДМФ с водой при содержании воды x = 0 (*1*), 0.62 (*2*), 0.68 (*3*) и 0.85 мол. доли (*4*); $c = 9.8 \times 10^{-6}$, 5.6×10^{-6}, 4.9×10^{-6} и 2.8×10^{-6} моль/л соответственно.

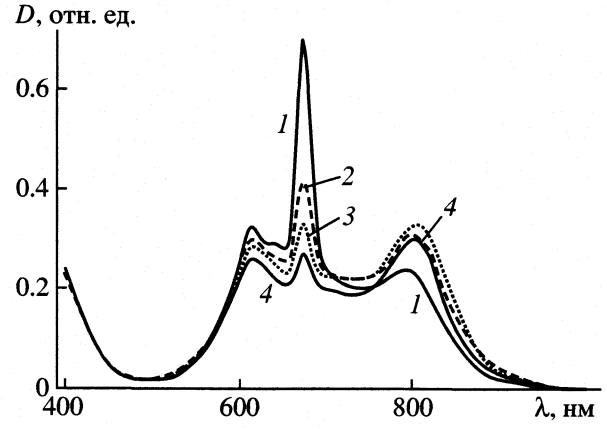


Рис. 2. Спектры поглощения Mg-ФЦ в ДМФ с водой (x = 0.51), измеренные через следующие временные интервалы: *1* – 0, *2* – 7, *3* – 28 и *4* – 56 мин.

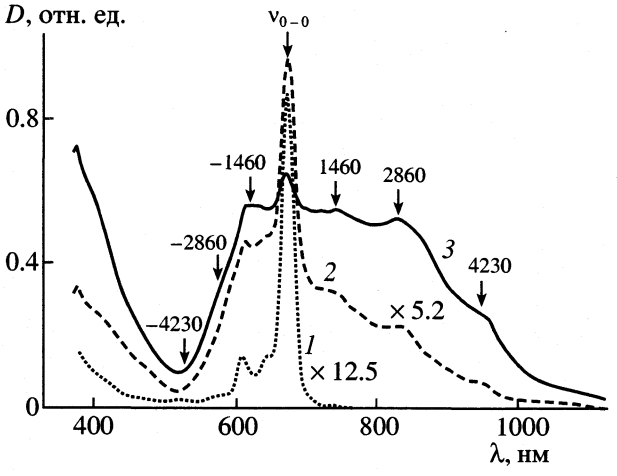


Рис. 3. Спектры поглощения Mg-ФЦ в ДМФ с водой при x = 0.51 и различных концентрациях пигмента: *1* – 9.0×10^{-6}, *2* – 5.4×10^{-5}, *3* – 1.4×10^{-4} моль/л; цифры у стрелок – значения $\Delta\nu$, $см^{-1}$.

ее полуширина возрастала от 18 до 27 нм, а пиковая интенсивность полос поглощения пигмента уменьшалась в ~3 раза (см. рис. 1). Последнее, по-видимому, обусловлено выпадением пигмента из раствора вследствие меньшей его растворимости в бинарных растворах. Затем при достижении $x \sim 0.68$ спектр Mg-ФЦ быстро и существенно изменялся: интенсивность полосы с λ_{max} = 674 нм уменьшалась и появлялись две новые полосы с $\lambda_{max} \simeq 610$ и 833 нм. Наблюдавшаяся до этого интенсивная флуоресценция Mg-ФЦ красного цвета исчезала при появлении новых полос поглощения. При дальнейшем увеличении доли воды в растворах характер спектров изменялся достаточно слабо. При этом относительная пиковая интенсивность полосы с λ_{max} = 674 на уменьшалась, а новых полос – возрастала.

Отметим, что изменения вида широкой полосы Соре Mg-ФЦ (с $\lambda_{max} \simeq 340$ нм) при добавлении воды невелики, и эта полоса в дальнейшем не будет рассматриваться. Все спектральные изменения были обратимыми: при добавлении ДМФ в растворы с водой новые полосы ослаблялись или исчезали, и наблюдался обычный спектр металлофталоцианина. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при добавлении воды к раствору Mg-ФЦ в ДМФ вплоть до $x \sim 0.62$ пигмент в растворе находился в виде мономеров, а некоторые изменения спектров обусловлены изменением свойств растворителя. Однако при $x \geq 0.68$ происходит ассоциация молекул пигмента. Установлено также, что после добавления воды (x = 0.54) к раствору Mg-ФЦ в ДМФ изменения спектров с ростом новых полос происходили не мгновенно, а в течение достаточно длительного времени (~2 ч). Ряд полученных для этого опыта спектров приведен на рис. 2. В работах [3, 4] для растворов Mg-ФЦ в ацетоне или этаноле с водой обнаружено появление поглощения пигмента в ближней ИК-области спектра с $\lambda_{max} \simeq 825$ нм, что было без каких-либо дополнительных данных объяснено образованием различных крупных олигомеров Mg-ФЦ.

Для установления состава частиц, образование которых обусловливает появление новых полос поглощения Mg-ФЦ, применили метод, основанный на использовании закона действующих масс, предложенный в [5] и использовавшийся при изучении димеров в целом ряде работ, в частности, в [6–8]. В рассмотренных в настоящей работе случаях нельзя было исключить возможности одновременного образования ассоциатов нескольких видов. Поэтому для решения указанной задачи был проанализирован ряд схем ассоциации, включающих образование димеров двух типов и тримеров или тетрамеров молекул. В частности, были рассмотрены схемы типа

$$2M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D_1, \quad 4M \underset{k_2}{\overset{k_1'}{\rightleftharpoons}} 2D_2 \underset{k_2''}{\overset{k_1''}{\rightleftharpoons}} Te, \qquad (I)$$

где M, D_1, D_2 и Te – обозначают соответственно мономеры, димеры двух типов и тетрамеры (можно рассмотреть и более крупные ассоциаты), k_N – константы скорости образования ассоциатов и распада их на более простые частицы. При получении выражений, использованных для определения числа молекул в ассоциатах, рассмотрены системы дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентраций частиц во времени. Решив такую систему для схемы (I), получили соотношения:

$$[D_1] = k_D[M]^2, \quad [D_2] = k_D'[M]^2, \quad [D_2] = k[D_1],$$

$$\text{и } [Te] = k_T[D_2]^2 \text{ и } [Te] = k_T'[M]^4.$$

Здесь k_i – либо константы равновесия (k_D), либо постоянные, равные некоторым соотношениям между константами k_N, которые не приводятся для краткости изложения. Для образования тримеров рассмотрена схема

$$3M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D + M \underset{k_2'}{\overset{k_1'}{\rightleftharpoons}} T, \qquad (II)$$

где T – обозначают тримеры. В этом случае рассмотрена система дифференциальных уравнений:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1[M]^2 - k_2[D] + \frac{1}{2}k_1'[D][M] - \frac{1}{2}k_2'[T] = 0,$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = -k_1[M]^2 + k_2[D] + \frac{1}{2}k_1'[D][M] - \frac{1}{2}k_2'[T] = 0,$$

$$-d[T]/dt = -k_1'[D][M] + k_2'[T] = 0.$$

В результате решения указанных систем кинетических уравнений для разных схем ассоциации, установлено, что во всех рассмотренных случаях между концентрациями всех частиц, присутствующих в растворах (мономеров и разных ассоциатов), имеют место простые соотношения вида

$$c_1 = kc_2^m, \qquad (1)$$

где c_1 и c_2 – концентрации двух частиц, m – характеризует соотношение между числом молекул пигмента в частицах обоих видов, k – некоторая постоянная (для образования димеров – это константа димеризации). Из (1) следует, что между логарифмами концентраций мономеров или димеров и логарифмами концентраций всех образующихся ассоциатов должны быть линейные зависимости с тангенсами углов наклона, равными: 1, 2, 3 или 4 (2, 3 и 4 – при рассмотрении мономеров и димеров, тримеров, тетрамеров соответственно), характеризующих изменение числа молекул пигмента в исходной и конечной формах. Построив зависимости логарифмов концентраций одних форм от логарифмов концентраций других форм, можно определить число молекул в различных ассоциатах и в случаях, когда одновременно образуется несколько типов ассоциатов. Часто это удобнее делать, используя значения оптических плотностей (D_M и D_{AS}) полос соответствующих частиц ($D = \varepsilon cl$).

На основе полученных данных можно предположить, что и при образовании ассоциатов, больших, чем три- и тетрамеры, будут выполняться соотношения типа (1). В общем случае для образования ассоциата из n молекул мономеров, когда

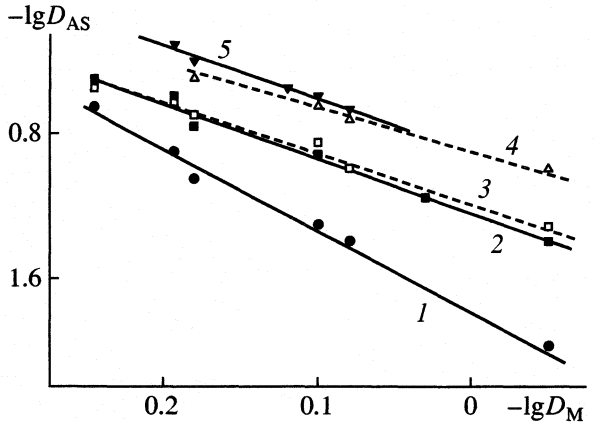


Рис. 4. Зависимости для определения порядка ассоциации Mg-ФЦ в ДМФ с водой при различных длинах волн определения оптических плотностей: *1* – 970, *2* – 860, *3* – 570, *4* – 745, *5* – 610 нм.

$c_{AS} = k_{as}[M]^n$, где c_{AS} и [M] – концентрации ассоциатов и мономеров, получим уравнения

$$\lg k_{as} + n\lg[M] = \lg c_{AS}, \qquad (2)$$

$$\lg A + n\lg D_M = \lg D_{AS}, \qquad (3)$$

где $A = k_{as}\varepsilon_{AS}l/(\varepsilon_M l)^n$. Для определения значений n был измерен ряд спектров поглощения растворов Mg-ФЦ (некоторые из них даны на рис. 3; опыты, к которым относятся рис. 1, 2 и 3, будут упоминаться как опыты 1, 2 и 3 соответственно) с различными c ($c = 9.0 \times 10^{-6}$–1.6×10^{-4} моль/л), но при одном составе растворителя ($x = 0.51$ (33 об. %)). Для этих растворов при увеличении c закон Бера не выполняется (для $\lambda_{max} = 674$ нм) и наблюдается рост поглощения (по сравнению с $Q(0–0)$-полосой) в областях 550–650 и 700–800 нм (с $\lambda_{max} \simeq 745$ нм). При дальнейшем увеличении c проявляется полоса с $\lambda_{max} \sim 833$ нм, которая при наибольших c более выражена, чем полоса с $\lambda_{max} = 745$ нм. Для таких растворов заметна и полоса с $\lambda_{max} = \sim 940$ нм. Таким образом, разные полосы появляются не одновременно и растут не симбатно с увеличением c, что свидетельствует об образовании не менее двух новых форм пигмента.

Полученные зависимости $\lg D_{AS}$ от $\lg D_M$ приведены на рис. 4. Используя их, нашли, что $n = 2.9 \pm 0.3$ для $\lambda_{rec} = 570$ и 745 нм или 3.0 ± 0.3 для $\lambda_{rec} = 610$ и 860 нм. Для $\lambda_{rec} = 950$ нм значения $n = 4.4 \pm 0.4$. Следовательно, ассоциаты, с образованием которых связано появление полос с $\lambda_{max} \simeq 570, 610, 745$ и 833 нм, являются тримерами. Поглощение с $\lambda_{max} = 940$ нм, по-видимому, обусловлено образованием тетрамеров. Значения D_M в максимуме поглощения мономеров (λ_{max}^M) определяются достаточно просто, поскольку более уз-

кая полоса мономеров хорошо выделяется на фоне широкой полосы ассоциатов. Значения D_M определяли при 674 нм, а значения D_{AS} – при 570, 610, 745, 860 и 950 нм. При указанных значениях λ, не равных λ_{max}, меньше перекрывание полос мономеров и ассоциатов, чем при λ_{max} (оно было достаточно небольшим), или полос ассоциатов (для которых λ_{max} = 745 и 833 нм).

Несмотря на определенную схожесть, спектральные изменения при ассоциации Mg-ФЦ в разных опытах существенно различаются. Так, для длинноволновой из интенсивных полос ассоциатов значения λ_{max} изменяются от 795 до 835 нм. Это различие можно объяснить применением в разных опытах разных по свойствам растворителей. В опыте 3 используется смесь одного состава через ≥2 ч после смешивания ДМФ и воды, когда, по-видимому, уже образовалась устойчивая "сетка" Н-связей. В опытах 1 и 2 (особенно в 1) такая "сетка" только начинает образовываться, и молекулы воды продолжают активно участвовать в образовании Н-связей. Характер взаимодействия молекул в последних случаях другой и, возможно, здесь образуются ассоциаты, отличные от образующихся при опыте 3. Поэтому интерпретацию спектров, соответствующих разным опытам, вероятно, следует проводить отдельно. Небольшие первоначальные изменения спектров при добавлении воды к раствору Mg-ФЦ в ДМФ (опыт 1), как отмечено выше, можно объяснить изменением свойств растворителя. При этом уширение Q-полосы, по-видимому, обусловлено различным взаимодействием с молекулами среды разных молекул пигмента вследствие каких-то неоднородностей их окружения в бинарных растворах. Существенные изменения спектров при дальнейшем увеличении доли воды обусловлены образованием ассоциатов Mg-ФЦ. Полосы последних, согласно опыту 3, имеют $\lambda_{max} \simeq$ 570, 610, 745, 833 и 940 нм, из которых первые четыре обусловлены поглощением тримеров. По-видимому, образуется не менее двух типов тримеров Mg-ФЦ.

Этот вывод сделан на основе анализа полученных данных (в частности, различный рост поглощения при увеличении c и доли воды при λ_{max} = = 745 и 833 нм) и результатов работ, в которых рассмотрена простая экситонная теория для ассоциатов [9, 10]. Согласно этой теории, при образовании ассоциатов в результате взаимодействия переходных дипольных моментов мономеров вместо электронного уровня мономера образуется ряд экситонных уровней ассоциата. Энергетические интервалы (экситонные сдвиги) между состоянием мономера и экситонным состоянием, расположенным при большей энергии по сравнению с состоянием мономера, и экситонным состоянием с меньшей, чем у мономера, энергией равны. Переходы на различные экситонные состояния из основного состояния (и обратно) могут быть разрешены или запрещены в зависимости от взаимного расположения дипольных моментов переходов. Поэтому при различном расположении этих моментов имеют место разные по направлению и величине (последнее зависит и от величины переходных диполей мономеров (μ) и расстояния между ними) сдвиги полос. Сдвиг полос в сторону меньших λ происходит при структуре ассоциатов типа стопы, в которой молекулы располагаются параллельно одна над другой. При структуре ассоциатов, в которых диполи мономеров располагаются по типу "голова к хвосту", происходит сдвиг полос в сторону больших λ. При структуре ассоциатов типа сдвинутой стопы разрешены переходы из основного на нижнее и на верхнее из экситонных состояний (для данного состояния мономера) [9].

Для ди- и тримеров ФЦ со структурой типа стопы спектр поглощения в видимой области спектра состоит из одной широкой полосы при $\lambda < \lambda_{max}$ основной полосы мономеров [11–13]. Появление при увеличении c или доли воды в бинарном растворе полос поглощения Mg-ФЦ при значениях λ, больших и меньших λ_{max}^{M}, свидетельствует в пользу структуры тримеров типа сдвинутой стопы. Одна из особенностей спектра металлофталоцианина – его длинноволновая Q-полоса обусловлена переходом из основного в дважды вырожденное возбужденное электронное состояние. Для этих двух переходов дипольные моменты ориентированы взаимно перпендикулярно. Поэтому при образовании тримеров со структурой типа сдвинутой стопы три дипольных момента разных молекул расположатся параллельно, а три других – в виде сдвинутой стопы. Следовательно, при образовании таких тримеров, в принципе, должны проявиться два разных набора полос поглощения тримеров, соответствующих разным относительным положениям дипольных моментов в этих двух случаях.

В работе [14] в смесях глицерина с ДМФ наблюдалась одна широкая Q-полоса с λ_{max} = 620 нм (λ_{max}^{M} = 678 нм, $\Delta\nu$ = 1410 см$^{-1}$) тримеров Mg-ФЦ, для которых предполагается структура типа стопы (расстояние R между параллельными дипольными моментами оценено в 3.5–4 Å). Для тримеров со структурой типа сдвинутой стопы величина R будет больше этого значения при таком же расстоянии между плоскостями молекул. Значение R между параллельными дипольными моментами в рассматриваемых здесь случаях неизвестно. На рис. 5 приведены предполагаемые структуры тримеров Mg-ФЦ типа сдвинутой стопы. Для разных структур значение R для трех параллельных диполей будет разным (в пределах ~4.5–7 Å), вследствие чего положение экситонной по-

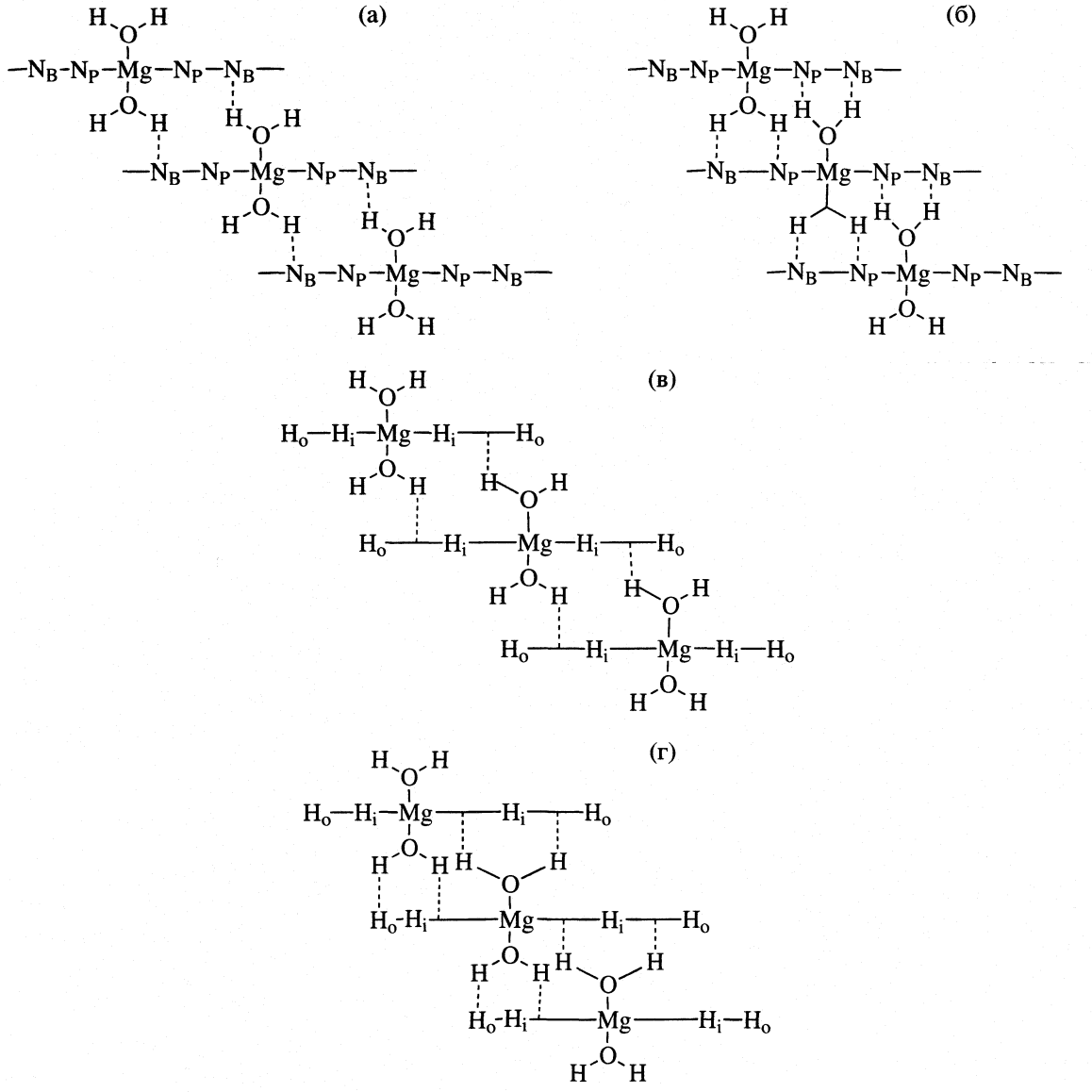


Рис. 5. Предполагаемые структуры тримеров Mg-ФЦ, где N_P и N_B – атомы азота пиррольных колец и мостиков соответственно, H_i и H_o – внутренний и внешний атомы водорода бензольных колец.

лосы может быть различным. Наличие достаточно интенсивного поглощения между полосами мономеров и ассоциатов с $\lambda_{max} = 610$ нм позволяет предположить, что экситонная полоса для случая трех параллельных диполей расположена около 640 нм.

Как отмечено выше, экситонные сдвиги $\Delta\nu$ для полос ассоциатов (с расположением диполей типа сдвинутой стопы), находящихся при меньших λ и при больших λ по сравнению λ^{M}_{max}, должны быть одинаковыми. Анализ положения полос спектра ассоциатов Mg-ФЦ (см. рис. 3, опыт 3 использован как основной, поскольку здесь были определены *n*), показал следующее. Для полос с $\lambda_{max} \simeq 610$ и 745 нм значение $\Delta\nu \simeq 1460$ см$^{-1}$. Кроме того, наряду с полосой, для которой $\lambda_{max} = 833$ нм (12000 см$^{-1}$) и $\Delta\nu = \sim 2860$ см$^{-1}$, наблюдается менее отчетливая полоса с $\lambda_{max} \simeq 564$ нм (17720 см$^{-1}$), для которой также $\Delta\nu \simeq 2860$ см$^{-1}$. На основании приведенных выше данных можно сделать вывод, что полосы с $\lambda_{max} \simeq 610$ и 745 нм и отдельно полосы с $\lambda_{max} \simeq 564$ и 833 нм обусловлены образованием двух разных тримеров пигмента со структурами типа сдвинутой стопы. При образовании ассоциата с такой структурой полосе с $\lambda_{max} = 940$ нм ($\Delta\nu = \sim 4230$ см$^{-1}$) должна соответствовать экситонная полоса с $\lambda_{max} \simeq 525$ нм. Однако в этой области расположено поглощение и мономеров, и тримеров с $\lambda_{max} \simeq 564$ нм. Здесь обнаружить полосу–аналог полосы с $\lambda_{max} = 940$ нм не удалось.

Поскольку в некоторых работах предполагается, что при ассоциации помимо экситонного поглощения может быть и сдвиг полос, обусловленный смещением потенциальной кривой возбужденного состояния молекулы под воздействием поля близко расположенных молекул [15], необходимо отметить следующее. Этот эффект, в принципе, должен привести к тому, что будут не равны сдвиги для полос ассоциата, расположенных при большей и меньшей энергиях относительно λ_{max}^{M}. Однако реальные величины сдвигов (и их направления) за счет смещения потенциальной кривой неизвестны. Отметим, что значения $\Delta\nu$ точнее определяются для более выраженных полос Mg-ФЦ с $\lambda_{max} \simeq 610$ и 835 нм (в пределах ± 50 см$^{-1}$), а для полос с $\lambda_{max} \simeq 745$ и особенно 564 нм эта точность меньше (для второй, вероятно, в пределах ± 150 см$^{-1}$). Для определения $\Delta\nu$ использован ряд спектров, полученных при различном перекрывании полос ассоциатов, в разных случаях более отчетливо видны разные полосы ассоциатов. Поэтому их значения λ_{max} для разных спектров могут несколько различаться. Возможно, что сдвиги полос за счет смещения потенциальных кривых не превышают различий $\Delta\nu$, обусловленных этими факторами, т.е. они находятся в пределах точности определения значений $\Delta\nu$.

Рассмотрим другие варианты объяснений спектров ассоциатов на основе учета смещения потенциальных кривых. Полосы с $\lambda_{max} \simeq 610$ и 800 нм в опыте 2 возрастают почти симбатно, и можно предположить, что они обусловлены поглощением одного типа тримеров. Значения $\Delta\nu = 1460$ см$^{-1}$ для 610 и 2350 см$^{-1}$ для 800 нм. Если такое неравенство $\Delta\nu$ обусловлено сдвигом потенциальной кривой, последний равен 450 см$^{-1}$ (в сторону меньших ν). Этот анализ носит предположительный характер, поскольку для условий опыта 2 число n не определялось. Для опыта 3 для пар полос при 564 и 745 нм и 610 и 833 нм такие сдвиги равны 700 см$^{-1}$ для обоих тримеров, но они направлены в разные стороны от λ_{max}^{M}. Причина сдвигов в разных направлениях не ясна. Представляется, что они должны быть в одном направлении, независимо от ориентации переходных диполей. Почти симбатное увеличение поглощения при 610 и 800 нм (опыт 2) или 610 и 835 нм (опыт 1) можно объяснить и тем, что полосы с $\lambda_{max} \simeq 800$ или 835 нм обусловлены диполями, расположенными в виде сдвинутой стопы (неправильной формы, при которой вероятность перехода на низкоэнергетическое экситонное состояние значительно больше, чем на высокоэнергетическое), а полосы с $\lambda_{max} \simeq 610$ нм связаны с параллельными диполями.

Для Mg-ФЦ (и других ФЦ) обнаружен ряд кристаллических модификаций [1, 16]. Из них только χ-фаза обладает интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра с $\lambda_{max} \simeq 830$ нм. В работе [1] для одного из монокристаллов Mg-ФЦ, содержащих молекулы воды, наблюдается полоса с $\lambda_{max} = 765$ нм. Этот монокристалл включает фрагменты в виде тримеров пигмента, в которых две молекулы расположены параллельно, а третья – не параллельна двум первым. Фрагментами второго монокристалла являются тримеры Mg-ФЦ со структурой типа сдвинутой стопы. Поскольку расстояние между плоскостями молекул Mg-ФЦ в этих тримерах достаточно велико (7.4 Å), спектр монокристалла не имеет существенных отличий от спектра мономеров пигмента. В нашем случае можно ожидать, что в тримерах Mg-ФЦ расстояния R = 3.5–4.0 Å – такое, какое наблюдается для ряда димеров порфиринов и ФЦ в растворах и кристаллах [1, 15, 17]. При таких значениях R должны быть существенны экситонное взаимодействие (для Q(0–0)-полосы Mg-ФЦ значение μ велико) и его влияние на спектры.

Структура ассоциатов типа стопы обычно обусловлена дисперсионным и сольвофобным [18] взаимодействиями (энергия дисперсионного притяжения максимальна при наибольшем перекрывании макроциклов и при их параллельном расположении [19]). Структура типа сдвинутой стопы, очевидно, связана с присутствием воды. Молекулы Mg-ФЦ легко присоединяют две молекулы воды к иону Mg^{2+} [20]. Образование Н-связей между водородом молекулы воды одной молекулы $Mg(H_2O)_2$-ФЦ и одним из атомов азота другого макроцикла (или кислорода молекулы воды другой молекулы $Mg(H_2O)_2$-ФЦ стабилизирует структуру тримера типа сдвинутой стопы. По-видимому, такие Н-связи могут образовываться несколькими способами. На рис. 5 даны предполагаемые структуры тримеров Mg-ФЦ. Отметим, что участие в образовании Н-связей (это так называемые π-Н-связи, которые обусловливают образование комплексов из молекул бензола и воды [21]) атомов водорода воды и бензольных колец (для структур 5в и 5г) обнаружено для тримеров $Ge(H_2O)_2$-ФЦ, являющихся фрагментами кристаллов пигмента [22].

Для других ФЦ (кроме Mg-ФЦ) нет доказательств образования их тримеров в растворах, хотя косвенные данные в пользу этого для ряда ФЦ можно найти в [12, 23, 24]. Образование тримеров обнаружено для 2,3-нафталоцианинов [12]. Получение ассоциатов с достаточно интенсивным поглощением в области 800–900 нм может оказаться важным для использования Mg-ФЦ (или его производных) при фотодинамической терапии опухолей. Здесь большое значение имеет то, что свет с большими значениями λ глубже проникает в биологические ткани. Применяемые сенсибилизаторы имеют Q-полосы с λ_{max} = 630–700 нм [2]. При фотодинамической терапии плохо растворя-

ющиеся в воде фотосенсибилизаторы применяются в виде растворов в этаноле. В водном этаноле для ассоциатов в Mg-ФЦ также имеются полосы поглощения в области 800–900 нм [3, 4]. Ассоциация Mg-ФЦ не должна служить препятствием для его использования при фотодинамической терапии, поскольку другие соединения действуют в качестве сенсибилизаторов, находясь в ассоциированном виде.

Изменения во времени спектров Mg-ФЦ после добавления воды к его раствору в ДМФ можно объяснить изменением во времени взаимодействия молекул воды и ДМФ. Известно, что при смешивании воды и ДМФ свойства раствора изменяются не аддитивно. Например, при близких значениях динамической вязкости (η) обоих соединений (при 293 K) значение η для их смесей существенно больше, чем для отдельных жидкостей [25]. Это свидетельствует об усилении взаимодействия молекул в смесях по сравнению с взаимодействием в отдельных растворителях. Указанные изменения свойств бинарных растворов, по-видимому, обусловлены возрастанием влияния Н-связей. На образование таких связей требуется достаточно большое время. С усилением взаимодействия молекул воды и ДМФ должен возрастать и сольвофобный эффект для молекул пигмента. Такой эффект способствует ассоциации молекул [18], и со временем ассоциация должна усиливаться (до какой-то предельной степени, соответствующей составу смеси и *c*).

Образование тримеров ФЦ при отсутствии данных о нем для порфиринов можно объяснить следующим. ФЦ заметно хуже растворяются в органических растворителях, чем порфирины, что свидетельствует о более значительном сольвофобном эффекте для ФЦ. Кроме того, дисперсионное взаимодействие возрастает при увеличении размеров π-электронной сопряженной системы [19], которая для ФЦ существенно больше, чем для порфиринов (в которых нет аннелирования с пиррольными кольцами бензольных иди других фрагментов). По-видимому, усиление сольвофобного и дисперсионного взаимодействий для молекул ФЦ по сравнению с порфиринами приводит к тому, что тримеры ФЦ более стабильны, чем тримеры порфиринов. Для образования тримеров Mg-ФЦ в ДМФ с водой важное значение имеют, по-видимому, особенности молекулы пигмента (наличие атомов азота в мостиках, Mg^{2+} в центре).

Таким образом, в растворах Mg-ФЦ в ДМФ с водой образуются тримеры с двумя разными структурами. Для полос их электронного поглощения обнаружено экситонное расщепление. Определение положения полос двух тримеров пигмента со структурами типа сдвинутой стопы может быть полезным для интерпретации спектров кристаллов ФЦ. Разные полосы в спектрах последних, по-видимому, обусловлены поглощением различных групп молекул пигментов (с экситонным расщеплением и влиянием вырождения электронных состояний).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eudo A., Matsumoto S., Mizuquchi J.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 41. P. 8193.
2. *Ковальская Р.Е., Кузнецова Н.А., Калия О.Л. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 1. С. 86.
3. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
4. *Стрелкова Т.И.* Изучение ассоциации и ионизации молекул порфиринового ряда: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, Ин-т физики АН БССР, 1967.
5. *Zanker V.* // Phys. Chem. 1952. B. 199. № 4. S. 225.
6. *Farina R.D., Halko D.J., Swinehart J.H.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 17. P. 2343.
7. *Бривина Л.П., Гинзбург С.Ф., Пономарев Г.В.* // Журн. прикл. спектр. 1978. Т. 29. № 4. С. 691.
8. *Newin W.A., Liu W., Lever A.B.P.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 4. P. 855.
9. *Kasha M.* // Rev. Mod. Phys. 1959. V. 31. № 1. P. 162.
10. *Kasha M., Rawls H.R., El-Bayomi M.A.* // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. № 3–4. P. 371.
11. *Hush N.S., Woolsey I.S.* // Mol. Phys. 1971. V. 21. № 3. P. 465.
12. *Сапунов В.В., Цвирко А.П., Соловьев К.Н.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 948.
13. *Martin P.C., Gouterman M., Pepich B.V. et al.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 17. P. 3305.
14. *Сапунов В.В.* // Журн. прикл. спектр. 2001. Т. 68. № 55. С. 557.
15. *Рева М.Г., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 50. № 3. С. 561.
16. *Sharp J.H., Abkowitz M.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 4. P. 477.
17. *Shelnutt J.A., Dobry M.M., Saterlee J.D.* // Ibid. 1984. V. 88. № 21. P. 4980.
18. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
19. *Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
20. *Linstead R.P., Lowe A.R.* // J. Chem. Soc. 1934. Pt II. P. 1022.
21. *Fredericks S., Jordan K.D., Zwier T.S.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 19. P. 7810.
22. *Krämer T.* Doctoral Thesis, University of Tübingen, Germany, 1985.
23. *Schelly Z.A., Farina R.D., Eyring E.M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 3. P. 617.
24. *Kratky J., Oelschlaeger H.* // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 31. № 4. P. 490.
25. *Афанасьев В.И., Ефремова Л.С., Волкова Г.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I. Иваново, 1988. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1228–1234

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНА $C_{61}H_2$ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2002 г. В. В. Зверев, И. А. Нуретдинов

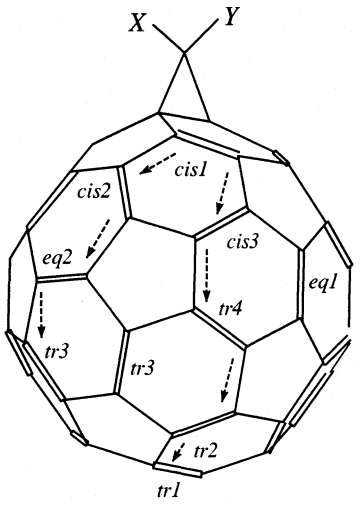
Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань
zverev@iopc.kcn.ru

Поступила в редакцию 13.07.2001 г.

Методом Хартри–Фока с базисами от 3G до 6-31G** и методами функционала плотности DFT/PBE и DFT/B3LYP для метанофуллерена $C_{61}H_2$ установлено наличие сопряженных ветвей *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1*, в которых длины связей альтернируют, а их изменения затухают. Показано, что длины двойных связей возрастают в ряду *cis*1, *eq2*, *eq1*, *tr4*, *tr1*, *tr2*, *tr3*, *cis3*, *cis2*. Выявлены общие и индивидуальные особенности изменения длин связей в ряду метанофуллеренов $C_{61}H_2$, $C_{61}(COOEt)_2$, $C_{61}(COOMe)[P(O)OMe_2]$, $C_{61}(P(S)OMe)_2$, $C_{61}(P(O)OMe)_2$ и $C_{61}(CN)_2$.

Фуллерен $C_{61}H_2$ – родоначальное соединение в ряду метанофуллеренов. Синтезизорованы симметричный 6,6-изомер и асимметричный 5,6-изомер, исследованы их спектральные характеристики [1,2]. Поскольку фуллерен $C_{61}H_2$ во многих работах рассматривается как молекула сравнения, то расчеты методами квантовой химии относительных энергий изомеров и их строения весьма многочисленны. Они выполнены полуэмпирическими методами, методами ab initio и функционала плотности (см., например, [3–13]). На основании данных рентгеноструктурного анализа и расчетов методом AM1 сделан вывод о том, что искажения фуллеренового остова под влиянием различных аддендов подобны [3–4]. Сжатие двойных связей рассматривается как один из факторов, благоприятствующих протеканию реакций присоединения по данной связи. Особенности строения 6,6- и 5,6-изомеров $C_{61}H_2$ изучены методом функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности, проведен анализ длин связей трехчленного цикла и средней величины длин простых и двойных связей [8], строение $C_{61}H_2$ (5,6-изомер) и $C_{61}HBr$ исследовано в приближении DFT B3LYP/6-31G*, но длины связей фуллереновой оболочки не анализировались [9, 10].

В настоящей работе методами квантовой химии (DFT, ab initio) исследуются длины связей фуллерена C_{60} (**1**), симметричного 6,6-изомера метанофуллерена $C_{61}H_2$ (**2**) и метанофуллеренов $C_{61}(COOEt)_2$ (**3**), $C_{61}(COOMe)[P(O)(OMe)_2]$ (**4**), $C_{61}(PS(OMe)_2)_2$ (**5**), $C_{61}(PO(OMe)_2)_2$ (**6**) и $C_{61}(CN)_2$ (**7**):



X = Y = H (2), X = Y = COOEt (3), X, Y = COOMe, Y = $P(O)(OMe)_2$ (4), X = Y = $P(S)(OMe)_2$ (5), X = Y = = $P(O)(OMe)_2$ (6), X = Y = CN (7).

В число рассматриваемых также включены полуэмпирические методы MNDO, AM1 и PM3 в связи с тем, что они остаются основными при теоретическом исследовании строения производных фуллеренов более сложного состава.

Основное внимание уделено анализу длин двойных связей, поскольку они являются одним из факторов, определяющих реакционную способность метанофуллеренов. Для идентификации двойных связей использована номенклатура по Хиршу, согласно которой, двойные связи и соответствующие региоизомеры определяются как *cis1*, *cis3*, *cis2*, *eq1*, *eq2*, *tr4*, *tr2*, *tr3*, *tr1* [4].

Таблица 1. Усредненные теоретические (DFT) значения длин двойных связей (в Å) метанофуллеренов $C_{61}XY$ (**2–7**) и экспериментальные величины для **3** [26] и $C_{61}(C_6H_4OMe)_2$ (**8**)

Связь	2	3	4	5	6	7	3 [26]	8 [3]
1, 2	1.6469	1.6187	1.6059	1.5921	1.5861	1.5669	1.607	1.625
1, 61	1.4977	1.5104	1.5170	1.5360	1.5356	1.5496	1.509	
eq1	1.3996	1.3987	1.3985	1.3974	1.3975	1.3981	1.394	1.396
				первая ветвь				
cis1	1.3910	1.3894	1.3887	1.3879	1.3877	1.3879	1.379	1.377
cis2	1.3999	1.4011	1.4014	1.4031	1.4029	1.4009	1.406	1.390
eq2	1.3982	1.3978	1.3978	1.3972	1.3974	1.3978	1.384	1.362
tr3	1.3995	1.3997	1.3997	1.3998	1.4000	1.3994	1.395	1.399
				вторая ветвь				
cis1	1.3910	1.3894	1.3887	1.3879	1.3877	1.3879	1.379	1.377
cis3	1.4026	1.4020	1.4021	1.4009	1.4011	1.4020	1.389	1.394
tr4	1.3987	1.3992	1.3992	1.3999	1.3997	1.3991	1.386	1.388
tr2	1.3998	1.3999	1.3999	1.3999	1.3997	1.3997	1.391	1.388
tr1	1.3988	1.3990	1.3990	1.3990	1.3990	1.3989	1.384	1.401

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты ограниченным методом Хартри–Фока и полуэмпирическими методами выполнены с использованием пакета программ GAMESS [14–17], методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционных потенциалов B3LYP/6-31G по программе NW CHEM [18] и Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [19] по программе PRIRODA [20, 21]. Использован трехэкспонентный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P). Достоинства метода PBE/TZ2P обсуждались в работах [21–25]. Строение фуллеренов **1** и **2** изучено методами PBE/TZ2P, B3LYP/6-31G, методом Хартри–Фока при постепенном расширении базиса от STO 3G до 6–31G** и полуэмпирическими методами MNDO, AM1 и PM3. Остальные соединения исследованы методами PBE/TZ2P и PM3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы метанофуллеренов $C_{61}XY$ содержат совокупность связей, которые принято называть простыми и двойными. Введение симметричных аддендов, таких как CH_2 (группа C_{2v}), разделяет оболочку соединения $C_{61}H_2$ на четыре эквивалентных фрагмента. Соединение $C_{61}H_2$ имеет четыре эквивалентные набора связей *cis1*, *cis2*, *cis3*, *tr2*, *tr3*, *tr4*, две связи *eq1*, две связи *eq2* и одну связь *tr1*, которая для всех четырех фрагментов является общей (рис. 1). Асимметричные адденды, такие как (COOMe)C[P(O)(OMe)$_2$], разделяют фуллереновую оболочку на четыре неэквивалентные фрагмента: четыре неэквивалентные набора связей *cis1*, *cis2*, *cis3*, *tr2*, *tr3*, *tr4*, две неэквивалентные связи *eq1* и *eq2*.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) метанофуллеренов показывает значительные различия длин связей родственных молекул (табл. 1) и большие различия длин однотипных связей, входящих в состав одной и той же молекулы. Так, например, длины наиболее удаленной от адденда связи *tr1* в аддуктах $C_{61}(COOEt)_2$ (**3**) и $C_{61}(C_6H_4OMe)_2$ (**8**) равны 1.384 и 1.401 Å [3], а длины четырех связей *cis1* сольватов $C_{61}(COOEt)_2$ с четыреххлористым углеродом составляют для одной из независимых молекул 1.378, 1.384, 1.380, 1.376 Å [26]. Теоретические значения, полученные нами методом функционала плотности для связей *cis1* молекулярной структуры $C_{61}(COOEt)_2$, составляют 1.3881, 1.3906, 1.3881 и 1.3908 Å. Наблюдаемые значительные различия длин однотипных одноименных связей, по-видимому, преимущественно обусловлены эффектами кристаллического поля или, в данном случае, электронным и стерическим воздействием на фуллереновую оболочку сольватной молекулы.

В табл. 1 полученные нами теоретические значения длин связей молекулярной структуры исследованных фуллеренов **2–7** сопоставлены с экспериментальными величинами – средними значениями длин связей для сольватов $C_{61}(COOEt)_2$ (**3**) и $C_{61}(C_6H_4OMe)_2$ (**8**). Расчеты выполнены методом PBE/TZ2P. Из табл. 1 видно, что длины связей всех соединений изменяются монотонно. В ряду соединений **2–7** наблюдается укорочение связей *1,2* и *cis1*. Каждая из связей *cis1* образует две цисоидные сопряженные ветви: *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1*. Для всех соединений изменения длин связей по мере удаления от связи *1,2* уменьшаются и альтернируют. Связь *1,2* удлиняется, связь *cis1* укорачивается, *cis2* удлиняется,

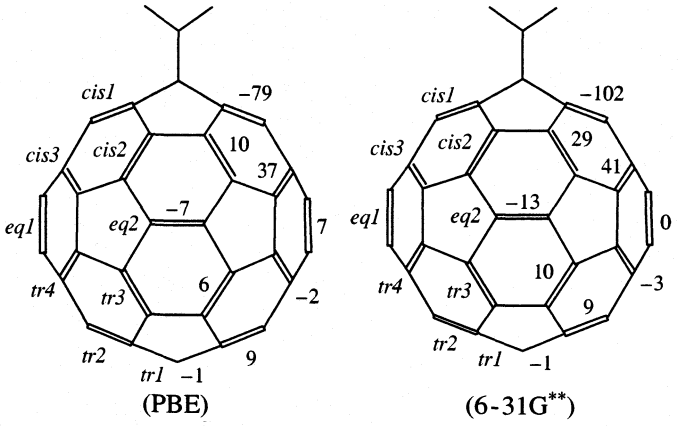


Рис. 1. Относительные длины ($\Delta l \times 10^3$, Å) двойных связей $C_{61}H_2$, вычисленные методами PBE/TZ2P и HF/6-31G** ($\Delta l_{ab} = l_{a=b} - l_{c=c}(C_{60})$.

eq2 укорачивается, *tr3* удлиняется. Во второй сопряженной ветви связь *cis1* укорачивается, *cis3* удлиняется, *tr4* укорачивается, *tr3* удлиняется, *tr1* укорачивается. Связь *eq1* не входит ни в одну из сопряженных ветвей, и ее длина в наименьшей мере подвержена влиянию адденда. Данные РСА подтверждают эти теоретические результаты.

На рис. 1 сопоставлены относительные длины двойных связей $C_{61}H_2$, вычисленные методами PBE/TZ2P и HF/6-31G**. Оба метода свидетельствуют об альтернировании длин связей в двух сопряженных линиях. Альтернирование изменения длин связей в сопряженной цепи *cis1–cis2–eq2–tr3*, вычисленное методом HF/6-31G**, составляет −102, 29, −13, 10 мÅ. В другой цепи *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1* соответствующие изменения длин связей равны −102, 41, −3, 9, −1 мÅ.

Прежде чем перейти к дальнейшему анализу полученных величин, рассмотрим более детально результаты расчета строения фуллерена C_{60} и метанофуллерена $C_{61}H_2$ различными квантово-химическими методами.

Фуллерен C_{60}. Уже первое исследование, выполненное методом Хюккеля, и последующие теоретические и экспериментальные работы показали, что молекула C_{60} образована набором простых и двойных связей (табл. 1) [13]. Квантово-химические расчеты C_{60} дают хорошо согласующиеся между собой и экспериментом величины длин связей, но имеются две особенности. Метод DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE дает длины простых и двойных связей, близкие к электронографическим параметрам [27]. Величины, вычисленные ab initio, более близки к длинам связей, полученных методом РСА [28] (табл. 2).

Разности длин простой (*5,6*) и двойной (*6,6*) связей, полученные методом дифракции электронов (ДЭ) и РСА, равны между собой и составляют 0.057 Å соответственно (табл. 2). Нейтронография дает меньшее значение (0.053 Å [4]). Эта разность количественно характеризует выравнивание простых и двойных связей и является геометрической мерой ароматичности [29].

Однако расчеты методом Хартри–Фока завышают величину разности длин простых и двойных связей. Последовательное увеличение базиса 3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G и 6-31G* приводит к монотонному уменьшению разности. Расчеты в приближениях HF/6-31G и HF/6-31G* на 1/3 завышают экспериментальную величину (0.057 Å). Расчеты полуэмпирическими методами MNDO, AM1 и PM3, выполненные нами для сопоставления, в еще большей мере завышают величину разности длин простых и двойных связей. Среди полуэмпирических методов PM3 дает наименьшую разность. Результаты расчетов методом DFT почти на порядок более точны. Потенциал B3LYP приводит к погрешности в 0.0046 Å. Потенциал PBE дает минимальную погрешность разности длин простых и двойных связей (0.0026 Å) при сопоставлении с данными ДЭ и РСА, и совпадение – при сравнении с данными нейтронографии [4]. Отсюда можно сделать вывод о том, что метод Хартри–Фока в приближении 6-31G* в отличие от DFT недооценивает взаимодействие двойных связей, т.е. степень ароматичности фуллерена C_{60}, причем функционал PBE, который и будет использован нами в дальнейшем, дает минимальную погрешность. Заметим, что результаты, представленные в табл. 1, получены именно методом PBE/TZ2P.

Метанофуллерен $C_{61}H_2$. Было неоднократно отмечено, что присоединение метиленовых групп CX_2 к двойной связи *6,6* фуллереновой оболочки оказывает наибольшее влияние непосредственно на эту связь, значительно увеличивает ее длину [3, 4]. В дальнейшем обозначим эту связь как *1,2*. Согласно нашим расчетам методом PBE, длина связи *1,2* в ряду исследованных метанофуллеренов изменяется монотонно. Она максимальна при

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения длин связей C_{60}, Å

Связь	3G	3-21G	4-31G	6-31G	6-31 G*	PBE	B3LYP	MNDO	AM1	PM3	ДЭ [27]	РСА [28]
5,6	1.4627	1.4533	1.4498	1.4522	1.4490	1.4533	1.4595	1.4737	1.4639	1.4575	1.458	1.446
6,6	1.3759	1.3670	1.3701	1.3749	1.3730	1.3989	1.3977	1.3999	1.3847	1.3839	1.401	1.389

Таблица 3. Теоретические значения длин двойных связей метанофуллерена $C_{61}H_2$, Å

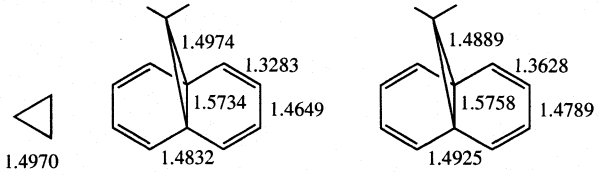
Связь	6-31G**	6-31G	3-21G	3G	PBE	B3LYP	MNDO	AM1	PM3
1,2	1.5758	1.5953	1.5894	1.5619	1.6469	1.6471	1.6202	1.5787	1.5589
1,61	1.4889	1.4964	1.5003	1.5060	1.4977	1.5050	1.5210	1.4942	1.4977
eq1	1.3730	1.3750	1.3671	1.3755	1.3996	1.3978	1.3997	1.3846	1.3835
первая ветвь									
cis1	1.3628	1.3660	1.3568	1.3640	1.3910	1.3898	1.3911	1.3756	1.3747
cis2	1.3759	1.3768	1.3690	1.3784	1.3999	1.3980	1.4014	1.3860	1.3860
eq2	1.3717	1.3736	1.3659	1.3754	1.3982	1.3975	1.3988	1.3838	1.3829
tr3	1.3740	1.3758	1.3679	1.3767	1.3995	1.3980	1.4004	1.3851	1.3844
вторая ветвь									
cis1	1.3628	1.3660	1.3568	1.3640	1.3910	1.3898	1.3911	1.3756	1.3747
cis3	1.3771	1.3788	1.3713	1.3793	1.4026	1.4010	1.4012	1.3862	1.3861
tr4	1.3727	1.3744	1.3665	1.3754	1.3987	1.3969	1.3995	1.3843	1.3835
tr2	1.3739	1.3756	1.3677	1.3765	1.3998	1.3982	1.4003	1.3850	1.3842
tr1	1.3729	1.3747	1.3668	1.3658	1.3988	1.3973	1.3999	1.3846	1.3838

X = H (1.6469 Å) и минимальна при X = CN (1.5669 Å). Расчет соединений **2** и **7** на уровне HF/6-31G дает аналогичные изменения, (1.5952 и 1.5445 Å соответственно). В таком же большом интервале изменяются экспериментальные значения этой величины [3]. Длина связи *1,2* значительно превосходит длину C–C-связи в циклопропане и длину обычной простой связи, а ее порядок значительно меньше единицы. Согласно расчету методом HF/6-31G**, в молекуле фуллерена порядки связей *5,6* и *6,6* равны 1.165 и 1.495, но в молекуле $C_{61}H_2$ порядок связи *1,2* равен 0.816. Различие длин связей трехатомного пропиленового цикла проявляется в рентгеноструктурных исследованиях и на всех уровнях расчетов. Все методы свидетельствуют о значительном разрыхлении связи, включенной в фуллереновую оболочку, однако количественные оценки существенно различаются (табл. 3). Включение *d*-орбиталей в базис приводит к укорочению этой связи. Метод B3LYP/6-31G по сравнению с PBE/TZ2P дает более длинную связь *1,2*.

Аналогичное разрыхление центральной связи и сокращение двойных связей от 1.3589 Å в нафталине до 1.3283 Å обнаруживается и в расчетах 1,6-метано[10]аннулена (HF/6-31G**).

Разрыхление связи *1,2* является следствием напряженного состояния связей, образуемых атомами 1 и 2.

Ниже сопоставлены результаты расчета на уровне HF/6-31G** закрытых форм 1,6-метано[10]аннулена и фуллерена $C_{61}H_2$:



$C_{10}H_8CH_2$ $C_{61}H_2$

Заметим, что в отличие от фуллерена $C_{61}H_2$ закрытая форма 1,6-метано[10]аннулена менее стабильна.

Растяжение связи *6,6*, несомненно, вносит определенный вклад в изменение длин связей фуллереновой оболочки, но последующий анализ свидетельствует о доминировании сопряженного механизма взаимносогласованных изменений длин двойных и простых связей. Вычленение связи *1,2* из псевдосопряженной системы оказывает значительное влияние на длины всех связей нафталиноподобного кольца. Обособление из нафталиноподобной сопряженной оболочки двух диеновых цисоидных цепочек *cis1–cis1* приводит к удлинению простых связей *2,3* и *4,5* и укорочению четырех двойных связей *cis1*. Все методы свидетельствуют о том, что связь *cis1* среди рассматриваемых является наиболее короткой, тогда как связи *cis2* и *cis3* наиболее длинные, длиннее связи *6,6* непосредственно в фуллерене C_{60}.

Укорочение связей *cis1*, являющееся необходимым следствием частичного обособления двух диеновых цепочек *cis1–cis1* из сопряженной оболочки, проявляется совместно с удлинением простых связей диенов *cis1–cis1*. Это явление обнаруживается в 1,6 дигидробензоле и 1,6-метано[10]аннулене и, по-видимому, не требует какого-либо дополнительного рассмотрения, но причина разрыхле-

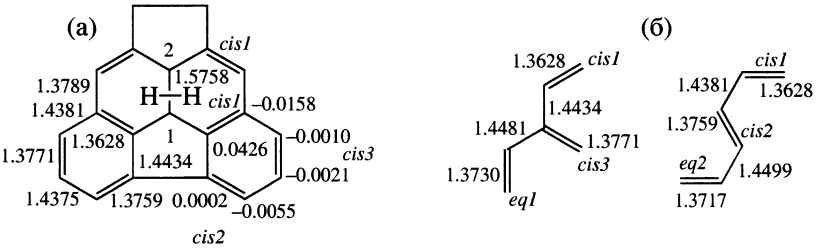


Рис. 2. Детали электронного и пространственного строения $C_{61}H_2$ (метод HF/6-31G** (а), слева длины связей и заряды на атомах; б – обособление связи *eq1* от линии сопряжения.

ния связей *cis2* и *cis3*, причем для $C_{61}H_2$ *cis3* в большей степени, чем *cis2*, не столь однозначна.

Различие длин связей *cis3* и *cis2* в наибольшей мере выражено в наиболее точных расчетах методами ab initio и DFT, но близко к нулю в полуэмпирических методах. Разность длин этих связей, согласно расчету методом DFT, равна 0.0027 Å (PBE) и 0.0030 Å (B3LYP), несколько меньшая в расчетах методом Хартри–Фока с базисами 6-31G** (0.0012 Å), 6-31G (0.0020 Å), 3-21G (0.0023 Å), при использовании базиса STO 3G сокращается до 0.0009 Å, и пренебрежимо мала при расчетах методами PM3 (0.0001 Å), AM1 (0.0002 Å) и MNDO (–0.0002 Å). Затруднения в описании эффектов сопряжения полуэмпирическими методами отмечались многократно.

Для объяснения удлинения связей *cis2* и *cis3* в рамках модели сопряжения можно использовать два исходных приближения. Разрыхление и неравенство длин связей *cis2* и *cis3* можно рассматривать как следствие различий π(*cis1*)–π(*cis2*)- и π(*cis1*)–π(*cis3*)-взаимодействий с более прочной полярной связью *cis1*, которое проявляется и в длинах простых связей, и в переносе заряда на *cis*2 и *cis3*. Заметим, что все использованные методы свидетельствуют о полярности связи *cis1* и переносе электронной плотности на *cis2* и *cis3* (рис. 2). Сокращение длины простой связи, которая разделяет *cis1* и *cis3*, необходимым образом взаимосвязанное с удлинением связи *cis3*, дополнительно свидетельствует в пользу модели сопряжения. Вторая модель отражает асимметрию взаимодействия с сопряженной диеновой цепочкой *cis1*–*cis1*. Связь *cis3* сопрягается с одним из центральных атомов диена *cis1*–*cis1*, а связь *cis2* – с концевым атомом. Поскольку низшая свободная молекулярная орбиталь диена преимущественно локализована на центральных атомах диена, то взаимодействие с ней в большей степени разрыхляет связь *cis3*. В тех соединениях, в которых доминирует взаимодействие с высшей заполненной молекулярной орбиталью диена, которая преимущественно локализована на концевых атомах, более эффективно взаимодействие с концевым атомом, что разрыхляет связь *cis2*. Заметим, что в отличие от свободных ациклических молекул, в замкнутых полициклических оболочках отсутствует количественное однозначное соответствие между тремя параметрами полярного сопряжения – разрыхлением двойной связи, упрочением простой связи и переносом заряда на разрыхляемую двойную связь.

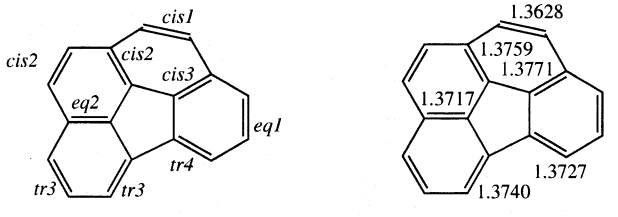


Рис. 3. Влияние возмущения на длины связей *tr3* и *tr4*.

Экспериментальные соотношения средних значений длин связей *cis2* и *cis3* не являются общим признаком всех фуллеренов. Для некоторых соединений, как и для $C_{61}H_2$, связи *cis3* длиннее *cis2*, для других – короче, что, по-видимому, является следствием индивидуальных особенностей молекулярной (табл. 1) или кристаллической структуры вещества или же обусловлено влиянием сольватной молекулы.

Все методы указывают на то, что связь *eq1* почти не отличается от фуллереновой связи *6,6*, но связь *eq2* короче *eq1*. Эксперимент для одной молекулы сольвата $C_{60}C(COOEt)_2$ дает разность 0.008 Å, для другой – 0.004 Å [26]. Для **8** эта разность наибольшая (0.034 Å), в других соединениях она имеет промежуточное значение [3, 26]. Расчеты **2** методами HF/6-31G, HF/6-31G** и DFT/PBE приводят к разности в 0.0014 Å, метод DFT/B3LYP дает малую величину 0.0003 Å, полуэмпирические схемы дают 0.0011–0.0006 Å, а неэмпирический расчет с базисом STO 3G приводит почти к нулю (0.0001 Å). Заметим, что затруднения в описании относительной энергии открытой и закрытой форм оксидофуллеренов методом Хартри–Фока с базисом STO 3G отмечались ранее [30].

Можно отметить несколько факторов, обусловливающих неэквивалентность связей *eq1* и *eq2*. Связь *eq2* входит в две эквивалентные сопряженные цепочки *eq2–cis2–cis1*, тогда как *eq1* обособлена от *cis1* и, что уже было выше отмечено, не входит ни в одну из сопряженных линий. Орбитали *eq1* принадлежат неприводимому представлению b_1, а орбитали *eq2*, как и орбитали циклопропанового кольца, принадлежат представлению b_2, они в большей степени смешиваются. Укорочение связи *eq2* проявляется совместно с удлинением простой связи, разделяющей *cis2* и *eq2*, и является необходимым следствием сопряжения (рис. 1 и 2).

Отметим, что для связей *eq1* и *eq2* прослеживается дисбаланс между их длиной и порядком. Если для всех других связей уменьшение длины необходимым образом сопряжено с увеличением порядка, то укорочение *eq2* сопровождается не увеличением, а уменьшением порядка связи. Неэмпирические расчеты на всех уровнях дают больший порядок связи *eq1* по сравнению с *eq2* (на 0.001–0.002).

Длины связей *tr1*, *tr2*, *tr3* и *tr4* различаются весьма незначительно. Длина наиболее удаленной от адденда связи *tr1* близка к длине двойной связи *6,6* фуллерена C_{60}, связи *tr2*, *tr3* удлинены, а *tr4* незначительно укорочена. То, что связи *tr3* и *tr4*, в равной мере удаленные от центра возмущения, испытывают противоположный по знаку сдвиг, показывают все использованные методы, в том числе и полуэмпирические. Это свидетельствует о сопряженной природе явления. Связи *tr3* и *tr4* входят в состав двух различных сопряженных цепочек *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4*. Укорочение связи *cis1* для обеих цепочек является возмущением. В каждой цепи длины связей альтернируют. В результате наблюдается противоположный по знаку сдвиг длин связей *tr3* и *tr4* (рис. 3).

Для расчетов методом Хартри–Фока прослеживается следующий ряд увеличения длин этих связей: *tr3* > *tr2* > *tr1* > *tr4*. Согласно расчетам методами DFT с потенциалами как PBE, так и B3LYP, связь *tr2* в этом наборе является наиболее длинной, последовательность увеличения длин *tr2* > *tr3* > *tr1* > *tr4*. Экспериментальная последовательность для сольвата $C_{60}C(COOEt)_2$ (**3**) отличается от теоретической не очень существенно *tr3* > *tr2* > *tr4* > *tr1*, а для **8** – весьма значительно [3].

Наиболее удаленная от адденда связь *tr1* почти не отличается от фуллереновой связи *6,6*. Длины этих связей отличаются не более чем на 0.0004–0.0001 Å. Незначительное удлинение этой связи проявляется во всех использованных методах (ab initio, полуэмпирических и DFT). Экспериментальные свидетельства разноречивы. Для сольвата $C_{60}C(COOEt)_2$ укорочение составляет 0.003 Å, но для **8** наблюдается удлинение на 0.012 Å (табл. 1).

Как видно из табл. 3, результаты расчета длин девяти двойных связей молекулы $C_{61}H_2$, выполненные различными методами, хорошо согласуются между собой. Все использованные методы свидетельствуют, что каждая из связей *cis1* образует две сопряженные ветви *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1*, в каждой из которых обнаруживается альтернирование длин связей. Связи *eq2* входят в состав двух сопряженных линий, а связь *tr1* объединяет четыре ветви. Незначительные различия длин, вычисленных различными методами, обнаруживаются только при сопоставлении связей, входящих в разные сопряженные ветви.

Теоретические последовательности длин связей метанофуллерена $C_{61}H_2$, приведенные ниже, вычисленные методами ab initio, функционала плотности и полуэмпирическими, одинаковым образом указывают на связи *cis1*, *eq2* и *tr4* как на наиболее короткие и связи *tr3*, *cis2* и *cis3* как на наиболее длинные

3-21G, 6-31G, 6-31G **	*cis1* < *eq2* < *tr4* < *tr1* < *eq1* < *tr2* < *tr3* < *cis2* < *cis3*
DFT PBE B3LYP	*cis1* < *eq2* < *tr4* < *tr1* < *tr3* < *eq1* < *tr2* < *cis2* < *cis3*
AM1, PM3	*cis1* < *eq2* < *tr4* < *eq1* < *tr1* < *tr2* < *tr3* < *cis2* < *cis3*
MNDO	*cis1* < *eq2* < *tr4* < *eq1* < *tr1* < *tr2* < *tr3* < *cis3* < *cis2*

Различия в расчетах методом Хартри–Фока и DFT обнаруживаются для центральных связей этого ряда, согласно неэмпирическим расчетам методом Хартри–Фока, связь *eq1* < *tr2* < *tr3*, согласно DFT, связь *tr3* < *eq1* < *tr2*. Заметим, однако, что вычисленные величины длин связей *tr1*, *eq1*, *tr2* совпадают или же их различие ~0.0001 Å, так что обсуждать эти значения и делать на их основе какие-либо выводы весьма проблематично.

Как было отмечено выше, соотношение длин двойных связей $C_{61}H_2$, вычисленных методами PBE и B3LYP, одинаково. Наибольшее различие результатов расчетов методом DFT с функционалами PBE и B3LYP составляет разность длин связей *eq1* и *eq2*, которая по расчету с функционалом PBE равна 0.0014 Å, но B3LYP составляет только 0.0003 Å. Как и метод Хартри–Фока, функционал B3LYP сохраняет длину связи *eq1* неизменной,

тогда как метод DFT/PBE свидетельствует о разрыхлении этой связи.

Таким образом, исследование длин связей $C_{61}H_2$ различными квантово-химическими методами показывает, что при образовании циклопропанового кольца наибольшее изменение (укорочение) претерпевают связи *cis1*. Сжатие связей *cis1* представляет собой возмущение, которое порождает последующие изменения длин связей всей 58-электронной оболочки. Эффект возмущения в сопряженных ветвях *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1* (рис. 1) по мере удаления от связей *cis1* альтернирует и затухает.

С изменением электроотрицательности аддента при переходе от соединения **2** к **7** наблюдаются монотонные изменения многих структурных параметров: укорочение связей *1,2* , *cis1*, *eq1*, *eq2* и удлинение *tr4*. Удлинение или укорочение связи *cis3* по сравнению с *cis2* не является общим признаком всех фуллеренов. В соединениях **2–4**, **7** связи *cis3* длиннее *cis2*. В молекулах **5** и **6** связи *cis2* длиннее *cis3*. Описанное выше альтернирование длин двойных связей в двух сопряженных линиях *cis1–cis2–eq2–tr3* и *cis1–cis3–tr4–tr2–tr1* присуще всему ряду исследованных метанофуллеренов **2–7** (табл. 1).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32888 и № 02-03-3290), МПНТ РФ (программа "Фуллерены и атомные кластеры", проект 98008), Академию наук и НИОКР Татарстана за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 18. P. 7301.
2. *Smith A.B., Strongin R.M., Brard L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 13. P. 5829.
3. *Djojo F., Herzog A., Lamparth I. et al.* // Chem. Eur. 1996. V. 2. № 12. P. 1537.
4. *Hirsch A.* The chemistry of the fullerens. Thieme. Stuttgart; N.Y., 1994. P. 69.
5. *Knight B., Martin N., Ohno T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 41. P. 9871.
6. *Diederich F., Isaacs L., Philp D.* // J. Chem. Soc. Perkin. Trans II. 1994. № 3. P. 391.
7. *Diederich F., Isaacs L., Philp D.* // Chem. Soc. Rev. 1994. P. 243.
8. *Raghavachari K., Sosa C.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 209. P. 223.
9. *Anderson H.L., Boudon C., Diederich F. et al.* // Angew. Chem. 1994. B. 106. S. 1691.
10. *Curioni A., Giannozzi P., Hutter J., Andreoni W.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 4008.
11. *Dragoe N., Iwaya M., Shimotani H., Kitazawa K.* // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II. 2000. P. 1885.
12. *Weedon B.R., Haddon R.C., Spielmann H.P., Meier M.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 2. P. 335.
13. *Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610.
14. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 7. P. 1347.
15. *Dewar M.J.S., McKee M.L., Rzepa H.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 11. P. 3607.
16. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // Ibid. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
17. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 8. P. 210.
18. *Bernholdt D.E., Apra E., Fruchtl H.A. et al.* // J. Quantum Chem. Symp. 1995. V. 29. P. 475.
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
20. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. *Laikov D.N.* // 2nd V.A. Fock All-Russian School (Conference) on Quantum and Computational Chemistry / Book of Abstracts. Novgorod, 2000. P. 46.
22. *Ernzerhof M., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 5029.
23. *Adamo C., Barone V.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 6158.
24. *Oprinenko Yu.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 583. P. 136.
25. *Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V.* // Ibid. 2000. V. 597. P. 182.
26. *Paulus E.F., Bingel C.* // Acta Crystallogr. C. 1995. V. 51. P. 143.
27. *Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S. et al.* // Sci. 1991. V. 254. P. 410.
28. *Burgi H.-B., Blanc E., Schwarzenbach D. et al.* // J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. B. 31. S. 640.
29. *Krygowski T.M., Cyranski M.K., Czarnocri Z. et al.* // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 1783.
30. *Foresman J.B., Frisch A.* // Exploring Chemistry with Electronic Structrure Methods. Gaussian, Inc. Pittsburg: PA, 1996. 302 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1235–1245

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ, СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭКСИПЛЕКСОВ

© 2002 г. М. Г. Кузьмин, Е. В. Долотова, И. В. Соболева

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

Поступила в редакцию 19.11.2001 г.

Рассмотрена природа влияния температуры на электронную структуру, спектры испускания и энергетику образования эксиплексов. Показано, что предложенная ранее модель взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса, основанная на простом континуальном подходе к сольватации диполя эксиплекса диэлектрической средой, позволяет количественно учесть роль энтальпии и энтропии сольватации в формировании спектров испускания эксиплексов и в термодинамике их образования.

Электронно-возбужденные комплексы с переносом заряда – эксиплексы – играют важную роль в кинетике реакций фотопереноса электрона при сильной связи между состояниями, локально возбужденным и с переносом заряда, которая особенно характерна для ненасыщенных органических молекул [1–5]. Важным источником информации о свойствах и структуре эксиплексов являются их спектры испускания, которые отличаются от спектров флуоресценции большинства органических молекул существенно большей температурной чувствительностью. При понижении температуры меняется не только квантовый выход испускания эксиплекса, но и происходит заметное смещение спектра в длинноволновую сторону. Это свидетельствует о существенной зависимости энергетики сольватации эксиплексов от температуры. И самое важное – выяснение природы такой зависимости необходимо для корректного совместного анализа спектральных и термодинамических данных для эксиплексов.

Влияние движущей силы переноса электрона (ΔG_{et}^{*}) и полярности среды на степень переноса заряда в эксиплексах, их спектры испускания и энергетику образования при температуре ~20°C может быть количественно описано наглядной моделью взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса [6–9], которая в простейшем варианте рассматривает сольватацию диполя эксиплекса континуальной диэлектрической средой. Экспериментальное определение энтальпии и энтропии образования эксиплексов требует исследования спектров и квантовых выходов испускания эксиплексов в достаточно широком температурном интервале. В связи с этим возникла необходимость усовершенствовать предложенную ранее модель, с тем, чтобы она была способна описывать влияние температуры на спектры испускания и энергетику образования эксиплексов. Экспериментально изучены спектры испускания эксиплексов 9-цианфенантрена (CP) с донорами электрона – метоксипроизводными бензола в растворителях различной полярности в диапазоне температур от 200 до 350 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9-Цианфенантрен (CP) (Aldrich, 98%), 1,2,3-триметоксибензол 123TMB (Janssen Chimica, 98%), 1,3,5-триметоксибензол (135TMB) (Aldrich, 99%), 1,2-диметоксибензол (12DMB) (Aldrich, 99%) использовались без дополнительной очистки. Растворители (гептан C_7H_{16}, $\varepsilon = 1.924$, толуол $PhCH_3$, $\varepsilon = 2.379$, бутилацетат AcOBu, $\varepsilon = 5.01$, этилацетат AcOEt, $\varepsilon = 6.02$, дихлорметан CH_2Cl_2, $\varepsilon = 9.08$, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$, $\varepsilon = 10.36$, бутиронитрил PrCN, $\varepsilon = 20.3$ и ацетонитрил MeCN, $\varepsilon = 37.5$) очищали по стандартным методикам [10]. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2101PC и спектрофлуориметре Perkin-Elmer LS-50. Длина волны возбуждения соответствовала длинноволновому максимуму поглощения CP в данном растворителе (~340 нм). Концентрация CP составляла ~0.01 мМ, а концентрации доноров электрона варьировались в пределах от 0.01 до 0.4 М.

Для измерения спектров флуоресценции растворы обезгаживали на вакуумной установке путем четырехкратного повторения цикла "замораживание–откачка–размораживание" при давлении ~0.01 Па. Для измерений при температурах ниже ~20°C (до –60°C) использовали специальное кюветное отделение, охлаждаемое парами жидкого азота. Измерения температуры с точностью ±2°C производились с помощью термопары

Таблица 1. Спектральные сдвиги $h\Delta\nu$(эВ) при ~20°C в различных растворителях и параметры эксиплексов 9-цианфенантрена с 1,3,5-триметоксибензолом (I); 1,2-диметоксибензолом (II) и 1,2,3-триметоксибензолом (III)

Растворитель	I	II	III
Гептан	0.26	0.5	0.58
Толуол	0.34	0.51	0.69
Бутилацетат	0.51	0.66	0.83
Этилацетат		0.7	0.87
Дихлорметан	0.57	0.71	0.86
Дихлорэтан	0.6	0.72	0.87
Бутиронитрил	0.68	0.86	0.9
Ацетонитрил	0.75		

Таблица 2. Параметры эксиплексов (эВ) 9-цианфенантрена с 1,3,5-триметоксибензолом (I); 1,2-диметоксибензолом (II) и 1,2,3-триметоксибензолом (III)

Эксиплекс	$-(H^\circ_{22} - H^\circ_{11})$	H_{12}	$m = \mu_0^2/\rho^3$	a
I	0.13	0.2	0.72	0.3
II	0.3	0.2	0.7	0.4
III	0.55	0.2	0.5	0.6

медь–константан. Измерения при температуре выше ~20°C (до +90°C с точностью ±1°C) проводили с использованием жидкостного термостата U2. Спектры испускания флуорофора и эксиплексов выделяли из суммарных спектров флуоресценции способом, описанным в [8].

Исправленные спектры испускания эксиплексов аппроксимировались асимметричной гауссовой функцией [11]:

$$I'(\nu) = I'(\nu'_{max}) \times \exp\{-\ln 2[\ln(1 + 2b(\nu'_{max} - \nu)/\delta\nu'_{1/2})/b]^2\}, \quad (1)$$

где $I'(\nu'_{max})$ – амплитуда в максимуме, ν'_{max} – частота максимума, $\delta\nu'_{1/2}$ – полуширина полосы, b – параметр асимметрии. Среднюю частоту испускания флуорофоров (ν_{av}) и эксиплексов (ν'_{av}) рассчитывали по формулам [12]:

$$\nu_{av} = [\int I(\nu)d\nu / \int I(\nu)\nu^{-3}d\nu]^{1/3}, \quad (2)$$

$$\nu'_{av} = [\int I'(\nu)d\nu / \int I'(\nu)\nu^{-3}d\nu]^{1/3}. \quad (3)$$

Обработку экспериментальных данных проводили в пакете программ Microcal Origin 6.0 Professional.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные эксиплексы приведены в табл. 1, 2. При увеличении концентрации донора электрона (тушителя) спектр поглощения не изменяется, а интенсивность флуоресценции CP уменьшается и появляется широкая длинноволновая полоса испускания эксиплекса (рис. 1). Величины спектрального сдвига испускания эксиплексов относительно флуорофора, определенные как разность средних частот испускания флуорофора и эксиплекса $h\Delta\nu = h(\nu_{av} - \nu'_{av})$, приведены в табл. 1, 2. Зависимости $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ приведены на рис. 2.

Для эксиплексов CP с 135TMB и 12DMB полученные зависимости $h\Delta\nu$ от $f(\varepsilon)$ (рис. 2) нелинейны (с увеличением полярности среды наблюдается более резкий рост $h\Delta\nu$), что свидетельствует об изменении степени переноса заряда при изменении полярности растворителя [6–9]. Понижение температуры во всех исследованных системах в присутствии тушителя приводит вначале к уменьшению интенсивности испускания в полосе флуорофора и увеличению интенсивности в полосе эксиплекса (рис. 1). Дальнейшее понижение температуры приводит к росту интенсивности флуоресценции CP и уменьшению интенсивности полосы эксиплекса. Такая температурная зависимость характерна для обратимых реакций комплексообразования в возбужденном состоянии [9]. Форма и положение спектров флуоресценции CP практически не зависят от температуры, а спектры испускания эксиплексов при понижении температуры смещаются в длинноволновую область.

На рис. 3 приведены примеры зависимости спектрального сдвига испускания эксиплексов $h\Delta\nu$ от температуры в полярных (бутиронитрил, дихлорэтан и дихлорметан), слабо полярном (бутилацетат) и неполярном (толуол) растворителях. При понижении температуры с 330 до 200 K величина $h\Delta\nu$ возрастает примерно на 0.1–0.2 эВ. Здесь мы покажем, что такие смещения спектров обусловлены возрастанием энергии сольватации диполя эксиплекса с понижением температуры и могут быть описаны в рамках континуальной диэлектрической модели. В настоящее время существуют и более сложные молекулярные модели сольватации и влияния растворителей на спектры переноса заряда [13–17]. Но простая континуальная модель, рассматривающая сольватацию электрического диполя диэлектрической средой, способна более наглядно, особенно в случае эксиплексов с переменной степенью переноса заряда, описать наблюдаемые эффекты, если учитывать изменение с температурой не только диэлектрической проницаемости среды, но и размеров полости растворителя, в которой находится изучаемая молекула или эксиплекс.

Рассматриваемая подробно в приложении модель взаимосогласованной поляризации эксип-

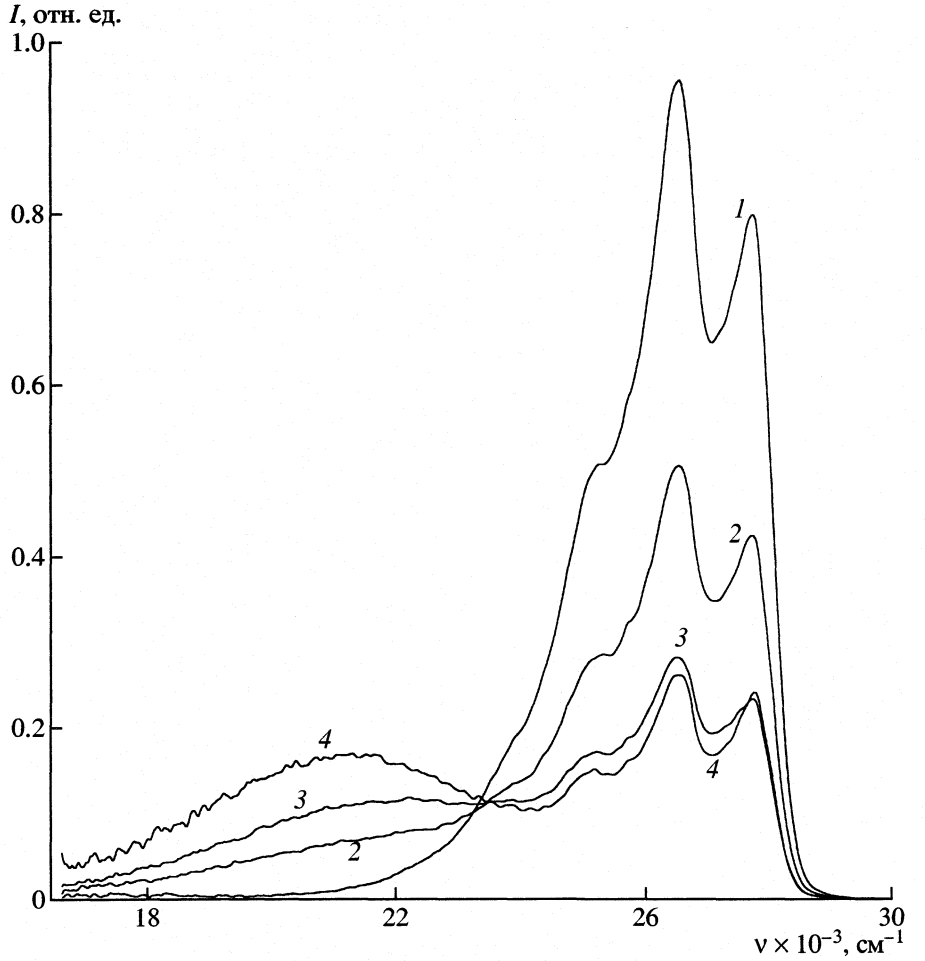


Рис. 1. Спектры флуоресценции 9-цианфенантрена в бутиронитриле при различных концентрациях 1,3,5-триметоксибензола: *1* – 0, *2* – 0.03, *3* – 0.1, *4* – 0.1 M; *1*, *2*, *3* – 292, *4* – 237.5 K.

лекса и среды приводит в континуальном диэлектрическом приближении к следующим выражениям для степени переноса заряда в эксиплексе z, спектрального сдвига испускания эксиплекса $h\Delta\nu$, и энергии Гиббса образования эксиплекса ΔG^*_{Ex}:

$$(H^\circ_{22} - H^\circ_{11}) = H_{12}[(1/z-1)^{1/2} - 1/(1/z-1)^{1/2}] + 2zmf(\varepsilon), \quad (4)$$

$$h\Delta\nu = -(H^\circ_{22} - H^\circ_{11}) + H_{12}(1/z-1)^{1/2} + zm[2f(\varepsilon) - zf(n^2)], \quad (5)$$

$$\Delta G^*_{Ex} = (H^\circ_{22} - H^\circ_{11}) - H_{12}(1/z-1)^{1/2} + a - T\Delta S_{Ass} - z(2-z)mf(\varepsilon), \quad (6)$$

где $(H^\circ_{22} - H^\circ_{11})$ – разность энергий состояния с полным переносом заряда (*CT*) и локально возбужденного состояния (*LE*) в вакууме (пропорциональная движущей силе переноса электрона ΔG^*_{et}), H_{12} – электронный матричный элемент взаимодействия *LE*- и *CT*-состояний, $m = (\mu_0^2/\rho^3)$, где μ_0 – дипольный момент контактной ионной пары, a – энергия дестабилизации (включающая энергию отталкивания молекул реагентов на расстоянии, соответствующем равновесному расстоянию в ион-радикальной паре, энергию изменения конформации молекул при образовании ионной пары и т.п.) и ΔS_{Ass} – энтропия образования контактной пары реагентов (–12 ± 3 Дж/(моль K)). В соответствии с (4) величина z нелинейно зависит от $(H^\circ_{22} - H^\circ_{11})$ и $mf(\varepsilon)$ и может достаточно сильно меняться при сравнительно небольших изменениях $(H^\circ_{22} - H^\circ_{11})$ и $mf(\varepsilon)$[1]. В таком случае наблюдаются достаточно резкие изменения $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex} в сравнительно небольшом диапазоне ΔG^*_{et} и $f(\varepsilon)$.

[1] В качестве $f(\varepsilon)$ для описания спектральных свойств и эксиплексов и молекул, как показано в [7], лучше использовать функцию Лоренца $f(\varepsilon) = (1/2)(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$, а не функцию Кирквуда $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$.

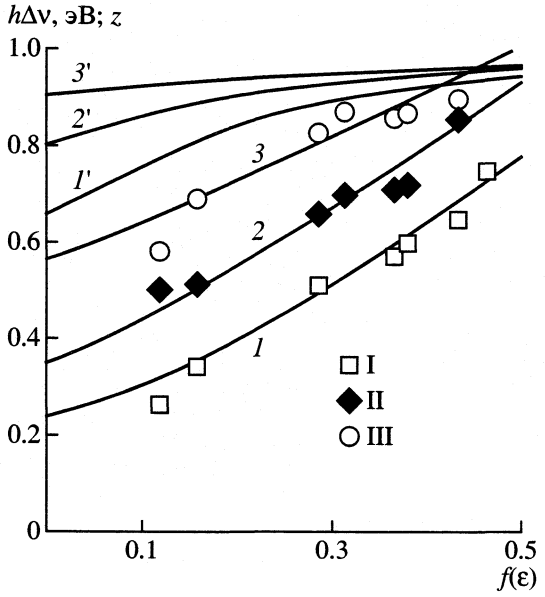


Рис. 2. Зависимости спектрального сдвига $h\Delta\nu$ (*1*–*3*) и степени переноса заряда z (*1'*–*3'*) от функции полярности растворителя, рассчитанные при значениях параметров H_{12}, $H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}$ и m, приведенных в табл. 1, 2 для эксиплексов: СР – 123ТМБ (*1* и *1'*), СР–12ДМБ (*2* и *2'*) и СР–135ТМБ (*3* и *3'*). Точкам соответствуют экспериментальные значения $h\Delta\nu$ при температуре ~20°C: СР–135ТМБ (I), 12ДМБ (II), 123ТМБ (III).

Температурная зависимость z, $h\Delta\nu$ и ΔG^{*}_{Ex} возникает вследствие зависимости от температуры $m = (\mu_0^2/\rho^3)$, $f(\varepsilon)$ и $f(n^2)$. В литературе имеются данные по величинам ε и n при различных температурах для многих растворителей [10, 18, 19]. Температурные зависимости $f(\varepsilon)$ и $f(n^2)$ в интервале 200–400 K могут быть неплохо аппроксимированы линейными выражениями (табл. 3). Интересно отметить, что для полярных растворителей (для которых $\varepsilon \gg n^2$) значение $f(\varepsilon_T) \approx 0.5 - [0.5 - f(\varepsilon)_{T=293}]T/293$ (где $f(\varepsilon)_{T=293}$ – функция диэлектрической проницаемости при температуре ~20°C), а для неполярных растворителей (для которых $\varepsilon \approx n^2$) величина $f(\varepsilon_T) \approx 0.3 - [0.3 - f(\varepsilon)_{T=293}]T/293$.

Энергия диполя μ в среде, как известно, зависит от ее диэлектрической проницаемости ε и радиуса полости среды ρ, содержащей данный диполь $U_\mu = -(\mu^2/\rho^3)f(\varepsilon)$. Понижение температуры приводит не только к возрастанию диэлектрической проницаемости среды и функции $f(\varepsilon)$, но и к возрастанию плотности среды, т.е. к уменьшению размеров полости растворителя, в которой находится эксиплекс. Размер полости растворителя меняется с температурой пропорционально его молекулярному объему, т.е. значение $1/\rho^3$ должно меняться пропорционально плотности растворителя d_T, и тогда:

$$U_\mu = (\mu^2/\rho^3)_{T=293}[d_T/d_{293}]f(\varepsilon_T), \qquad (7)$$

где $(\mu^2/\rho^3)_{T=293}$ – значение μ^2/ρ^3 при температуре ~20°C, d_T/d_{293} – отношение плотности растворителя при температуре T к плотности при температуре ~20°C. При этом для органических веществ температурная зависимость их плотности хорошо аппроксимируется выражением $d_T/d_{293} \approx 1.4 - 0.0013T$. Таким образом, произведение $(\mu^2/\rho^3)f(\varepsilon)$ может быть представлено функцией $(\mu^2/\rho^3)f(\varepsilon) \approx (\mu^2/\rho^3)_{T=293}f(\varepsilon_T)d_T/d_{293}$ (см. табл. 3). При этом в диапазоне от 200 до 400 K функция $(\mu^2/\rho^3)f(\varepsilon)$ оказывается примерно линейной функцией температуры: $mf(\varepsilon) \approx m_{293}(A_1 - B_1T)$. Это означает, что энергию Гиббса электростатической сольватации диполя (ΔG_{ES}) можно приближенно разделить на две составляющие: энтальпию (ΔH_{ES}) и энтропию (ΔS_{ES}) сольватации. Тогда, зависимость степени переноса заряда z от температуры может быть выражена уравнением в неявной форме:

$$T = (m_{293}A_1 - \{(H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) - H_{12}[(1/z-1)^{1/2} - 1(1/z-1)^{1/2}]\}/2z)/m_{293}B_1. \qquad (8)$$

При достаточно высокой экзоэргичности переноса электрона ($(H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) < 0.0$ эВ и $\Delta G^{*}_{et} < -0.2$ эВ) образуются эксиплексы с практически полным переносом электрона ($z > 0.9$) и (5, 6) существенно упрощаются. Поскольку зависимость от температуры $m[2f(\varepsilon) - f(n^2)]$ практически не отличается от линейной: $m[2f(\varepsilon) - f(n^2)] \approx m_{293}(A_2 - B_2T)$ (табл. 3), то имеем:

$$h\Delta\nu \approx -(H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) + m[2f(\varepsilon) - f(n^2)] = -(H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) + m_{293}A_2 - m_{293}B_2T, \qquad (9)$$

$$\Delta G^{*}_{Ex} \approx (H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) + a - T\Delta S_{Ass} - mf(\varepsilon) = (H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) + a - T\Delta S_{Ass} - m_{293}A_1 + m_{293}B_1T. \qquad (10)$$

Получаем, что энергия Гиббса образования эксиплекса практически линейно зависит от температуры, т.е. может быть разделена на энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\Delta H^{*}_{Ex} = (H^{\circ}_{22} - H^{\circ}_{11}) + a - m_{293}A_1, \qquad (11)$$

$$\Delta S^{*}_{Ex} = \Delta S_{Ass} - m_{293}B_1. \qquad (12)$$

Спектральный сдвиг $h\Delta\nu$ также не является постоянной величиной, а линейно уменьшается с ростом температуры. Таким образом, нельзя отождествлять $h\Delta\nu$ просто с разностью потенциальных энергий возбужденной молекулы и эксиплекса. Весьма существенный отрицательный вклад в $h\Delta\nu$ вносит энтропия ориентационной поляризации

Таблица 3. Температурная зависимость свойств растворителей и эксиплексов

Параметр		Толуол	Бутилацетат	Этилацетат	Дихлорметан	Дихлорэтан	Бутиронитрил
ε_{293}		2.38	5.01	6.02*	9.08	10.4*	20.3 (21°C)
n_{293}		1.497	1.394	1.372	1.425	1.445	1.384
$f(\varepsilon_{293}) = (1/2)(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$		0.157	0.286	0.313*	0.365	0.379*	0.433
$f(n^2_{293}) = (1/2)(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$		0.146	0.120	0.114	0.128	0.133	0.117
d_{293}, (г/см^3)		0.867	0.881	0.901	1.326	1.256	0.791
$f(\varepsilon_T)$		$0.21 - 0.00020T$	$0.41 - 0.00043T$	$0.45 - 0.00046T$	$0.50 - 0.00048T$	$0.55 - 0.00058T$	$0.49 - 0.00020T$
$f(n^2_T)$		$0.21 - 0.00022T$	$0.15 - 0.0001T$	$0.15 - 0.00013T$	$0.17 - 0.00014T$	$0.18 - 0.00015T$	$0.17 - 0.00018T$
d_T/d_{293}		$1.31 - 0.00106T$	$1.33 - 0.00112T$	$1.41 - 0.00141T$	$1.141 - 0.00141T$	$1.34 - 0.00115T$	$1.34 - 0.00115T$
$f(\varepsilon_T)\, d_T/d_{293}$		$0.26 - 0.00038T$	$0.51 - 0.00078T$	$0.57 - 0.00087T$	$0.66 - 0.001T$	$0.69 - 0.001T$	$0.64 - 0.00072T$
$[2f(\varepsilon_T) - f(n^2_T)]\, d_T/d_{293}$		$0.27 - 0.00037T$	$0.84 - 0.00013T$	$0.96 - 0.0015T$	$1.09 - 0.0017T$	$1.13 - 0.0017T$	$1.07 - 0.0011T$
$h\Delta\nu_{Exp}$, эВ	CP-135TMB	$1.12 - 0.0027T$	$1.04 - 0.0018T$	–	$0.88 - 0.0010T$	–	$0.86 - 0.0006T$
	CP-12DMB	$0.83 - 0.0010T$	$1.06 - 0.0014T$	$1.09 - 0.0012T$	$1.16 - 0.0016T$	–	$1.17 - 0.0011T$
	CP-123TMB	$1.00 - 0.0011T$	$1.05 - 0.0009T$	$1.17 - 0.0010T$	$1.07 - 0.0008T$	$1.18 - 0.0011T$	–
ΔH^*_{Ex}, кДж/моль	CP-135TMB	-21 ± 1	-25 ± 1	–	-35 ± 2	–	-32 ± 2
	CP-12DMB	-12 ± 1	-33 ± 4	-28 ± 2	-29 ± 3	–	-27 ± 4
	CP-123TMB	-13 ± 1	-30 ± 1	-14 ± 3	–	-15 ± 2	–
ΔS^*_{Ex}, Дж/(моль K)	CP-135TMB	-53 ± 3	-64 ± 4	–	-88 ± 5	–	-67 ± 8
	CP-12DMB	-3 ± 4	-63 ± 16	(-3 ± 4)	-43 ± 8	–	-39 ± 12
	CP-123TMB	-11 ± 2	-51 ± 3	(1 ± 8)	–	-8 ± 5	–

* При 25°C.

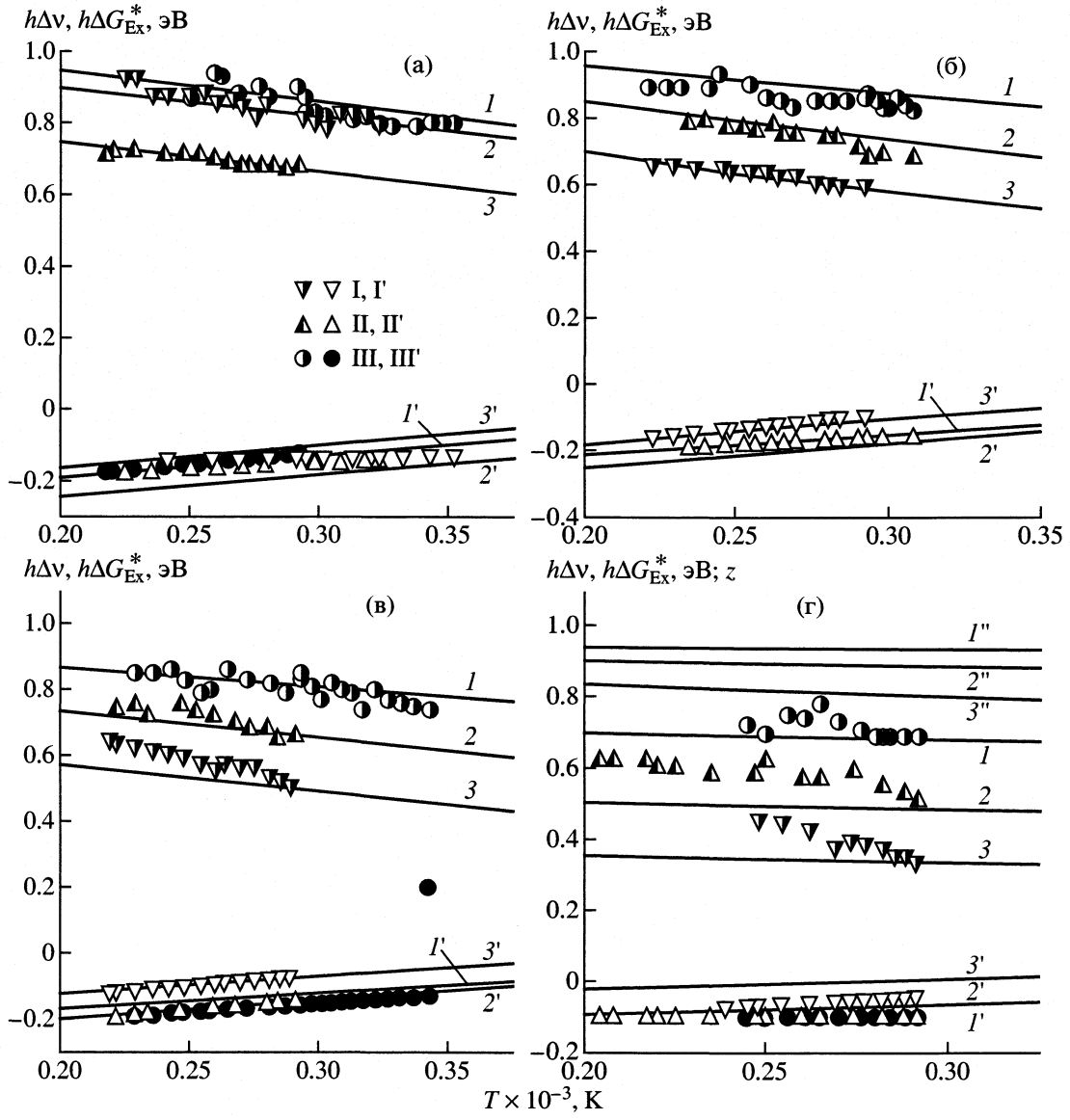


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex} (I и I' – СР–135ТМБ, II и II' – СР–12ДМБ, III и III'–СР–123ТМБ) от температуры; моделированные кривые температурной зависимости $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex} (*1* и *1'* – СР–123ТМБ, *2* и *2'* – СР-12ДМБ, *3* и *3'* – СР–135ТМБ) в различных растворителях – бутиронитрил (СР–12ДМБ, СР–135ТМБ) и дихлорэтан (СР–123ТМБ) (а), дихлорметан (б), бутилацетат (в) и толуол (г). Моделированные кривые температурной зависимости степени переноса заряда z (г) в соответствии с (4) (*1"* – СР–123ТМБ, *2"* – СР–12ДМБ, *3"* – СР–135ТМБ).

растворителя. Этот вклад равен $m_{293}B_2T$ и составляет: при температуре ~20°C до 0.3 эВ в полярных средах и ~0.1 эВ – в неполярных, т.е. почти половину энтальпии ориентационной поляризации растворителя.

На рис. 3а точками представлены экспериментальные зависимости от температуры спектрального сдвига ($h\Delta\nu$) и энергии Гиббса образования эксиплексов (ΔG^*_{Ex}) (которая выражалась как функция значений энтальпии и энтропии образования эксиплексов, определенных из температурной зависимости квантовых выходов флуоресценции флуорофора и эксиплекса) в бутиронитриле и дихлорэтане. Там же приведены моделированные кривые температурной зависимости $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex}, построенные в соответствии с линейными уравнениями (9), (10), поскольку в бутиронитриле и дихлорэтане для всех изученных эксиплексов величина $z > 0.9$. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных с моделированными кривыми (рис. 3а). Аналогичные температурные зависимости для максимумов испускания *CT*-переходов в жестких молекулах с постоянным ди-

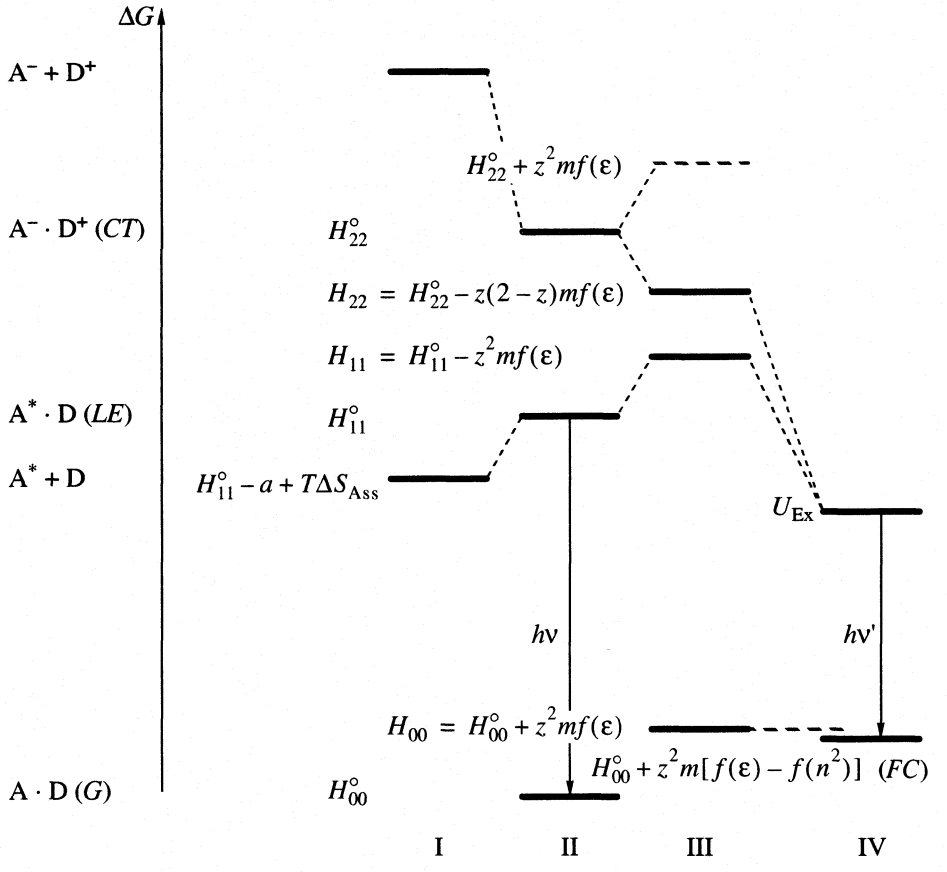


Рис. 4. Уровни энергий основного (*G*), локально-возбужденного (*LE*) состояний и состояния с переносом заряда (*CT*) в диэлектрической среде: I – разделенные реагенты, вакуум; II – контактная пара, вакуум; III – поляризация среды; IV – электронное взаимодействие (эксиплекс).

польным моментом возбужденного состояния ((тетрагидро-4H-тиопиран-4-илиден)пропандинитрил и его бициклический аналог) наблюдали Ват и Циммт [20, 21]. Для этих молекул в различных растворителях значение $\partial(h\nu_{max})/\partial T \approx 2$–3 мэВ/K [20, 21], что соответствует величине $\Delta S_{ES} \sim$ (70–160) Дж/(моль K). Эти авторы интерпретировали полученные ими экспериментальные данные как свидетельство неприменимости континуального подхода, хотя учет изменения эффективного размера полости среды ρ с температурой полностью описывает наблюдаемые температурные изменения $h\nu_{max}$, энергии переноса электрона и энергии реорганизации среды в рамках континуальной модели.

В менее полярных растворителях – дихлорметане, бутилацетате и толуоле для исследованных эксиплексов $z < 0.9$ и заметно меняется с температурой (рис. 3г). Так, для эксиплекса CP с 123TMB в толуоле z возрастает с 0.80 до 0.83 при понижении температуры с 300 до 200 K. Для эксиплексов с частичным переносом заряда не удается представить $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex} в виде функции температуры в явном виде и приходится использовать численное моделирование по (4)–(6). В дихлорметане и бутилацетате моделированные температурные зависимости $h\Delta\nu$ и ΔG^*_{Ex} вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Некоторый, не зависящий от температуры сдвиг между экспериментальными и расчетными значениями $h\Delta\nu$, наблюдающийся для эксиплексов CP-123TMB в дихлорметане и CP-135TMB в бутилацетате связан с существующим разбросом значений $h\Delta\nu$ в их экспериментальной зависимости от $f(\varepsilon)$, используемой для определения параметров ($H^\circ_{22} - H^\circ_{11}$), H_{12}, и m (рис. 2). Иная картина наблюдается в толуоле. Для толуола $f(\varepsilon)$ и $f(n^2)$ почти идентичны, и моделирование дает практически независимую от температуры величину $h\Delta\nu$. Напротив, экспериментальный наклон зависимости $h\Delta\nu$ от температуры даже несколько превышает тот, который наблюдается в более полярных растворителях.

Аналогичный аномальный эффект для спектров перенос заряда в бензоле отмечен в [20]. По своему влиянию на спектральные свойства некоторые неполярные или слабополярные растворители с малой величиной диэлектрической

проницаемости, молекулы которых имеют малые дипольные моменты, тем не менее оказываются ближе к растворителям средней полярности, чем к алканам, имеющим сходные значения диэлектрической проницаемости. Авторы [20, 21] относят этот эффект к влиянию квадрупольного момента растворителей, но, по нашему мнению, нельзя исключать и важной роли в сольватации состояний с переносом заряда донорно-акцепторных взаимодействий с растворителем. Известно, что при больших концентрациях тушителей могут образовываться тройные эксиплексы, которые обычно проявляются в виде длинноволнового плеча (сдвинутого на 1000–3000 $см^{-1}$) на спектре испускания обычного бинарного эксиплекса [22–24]. Константы равновесия образования таких тройных эксиплексов составляют примерно 1–10 $дм^3$/моль.

Аналогичным образом в бензоле, толуоле и других ароматических растворителях (также как и в простых эфирах), являющихся слабыми донорами электрона, следует ожидать образования тройных комплексов состава донор–акцептор–растворитель. В пользу этого говорит и изменение с понижением температуры эффективной полуширины спектра испускания эксиплексов в толуоле (с 5500 до 4500 $см^{-1}$), в отличие от ее постоянства в остальных использованных нами растворителях. Вероятно с понижением температуры возрастает относительный вклад тройного комплекса донор–акцептор–растворитель в суммарный спектр испускания вследствие повышения его стабильности по сравнению с бинарным комплексом донор–акцептор. Интересно, что аналогичное сильное различие в сольватации полярных продуктов реакции ароматическими и алифатическими углеводородами наблюдали и при совершенно ином типе реакций: в реакциях фотопереноса протона в толуоле образуются ионные пары, а в алканах реакция останавливается на образовании слабополярных комплексов с водородной связью [25, 26].

Следует отметить, что для всех исследованных эксиплексов значения ΔG^*_{Ex} близки между собой, несмотря на различия в величинах ΔG^*_{et} и полярности растворителя. Энтропия образования эксиплексов (ΔS^*_{Ex}) варьирует, в основном, в пределах –(40–70) Дж/(моль К). Исходя из величин m_{293}, полученных из зависимости $h\Delta\nu$ от полярности растворителей при температуре ~20°C (табл. 1, 2), и температурной зависимости $f(\varepsilon_T)d_T/d_{293} = (A_1 - B_1T)$ для использованных растворителей (табл. 3) получаем для энтропии полной электростатической поляризации среды (как ориентации, так и электронной поляризации растворителя) ~–60 Дж/(моль К) $\Delta S_{ES} = -m_{293}B_1$. Энтропия образования эксиплексов $\Delta S^*_{Ex} = \Delta S_{ES} + \Delta S_{Ass}$, где $\Delta S_{Ass} = -12 \pm 3$ Дж/(моль К). При этом энтропия вносит весьма существенный вклад (равный $-T\Delta S_{ES}$) в энергию Гиббса образования эксиплексов, снижая абсолютную величину этой энергии при температуре ~20°C на 0.1–0.2 эВ (10–20 кДж/моль), что составляет почти половину энтальпии электростатической поляризации среды $\Delta H_{ES} = -m_{293}A_1$. При этом для всех изученных эксиплексов зависимость ΔG^*_{Ex} от температуры в интервале 200–400 K практически не отличается от линейной и, таким образом, достаточно правомерным оказывается разделение ΔG^*_{Ex} на энтальпию и энтропию и для эксиплексов с частичным переносом заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере эксиплексов СР показано, что не только энергия Гиббса образования эксиплексов, но и их спектры испускания и степень переноса заряда зависят от температуры. Практически линейная зависимость ΔG^*_{Ex} и $h\Delta\nu$ от температуры позволяет выделить энтальпийную и энтропийную составляющие как для энергии Гиббса, так и для спектрального сдвига. Для корректного анализа спектральных и термодинамических данных необходимо соотносить между собой спектральный сдвиг $h\Delta\nu$ и энергию Гиббса ΔG^*_{Ex}, а не энтальпию образования эксиплексов ΔH^*_{Ex}, как это делалось до сих пор [27–29]. При этом величина энергии дестабилизации a, представляющая собой сумму энергий межмолекулярного отталкивания и конформационных изменений молекул реагентов (внутренней реорганизации реагентов) при образовании эксиплекса, оказывается равной 0.3–0.6 эВ.

В том случае, если экспериментальные данные по температурной зависимости отношения квантовых выходов испускания эксиплекса и флуорофора позволяют определить только ΔH^*_{Ex}, но не ΔS^*_{Ex}, необходимо сравнить ΔH^*_{Ex} не с суммарным спектральным сдвигом, а только с его энтальпийной составляющей, равной $h\Delta\nu - m_{293}B_2T$.

Основной вклад в энтропию образования эксиплексов дает электростатическая составляющая $\Delta S_{ES} = -m_{293}B_1$, значительно превышающая ΔS_{Ass}. Энтальпия образования эксиплексов складывается из четырех составляющих: энергии переноса электрона в вакууме ($H^\circ_{22} - H^\circ_{11}$), энергии дестабилизации a, энтальпии поляризации среды $-z(2 - z)m_{293}A_1$, и энергии смешивания состояний $-H_{12}(1/z - 1)^{1/2}$. Последняя дает существенный вклад в ΔH^*_{Ex} только при $z < 0.9$, и именно она

обеспечивает возможность существования эксиплексов с частичным переносом заряда даже в сильно полярных средах, в отличие от эксиплексов с полным переносом заряда, диссоциирующих в полярных средах на ион-радикалы.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЭКСИПЛЕКСОВ

Усовершенствованная модель взаимосогласованной поляризации эксиплекса и среды рассматривает, в отличие от предыдущего варианта [6–8], энергию межмолекулярного отталкивания в контактной паре и проводит разделение энергии сольватации Гиббса эксиплекса на энтальпийную и энтропийную составляющие. Это позволяет корректно анализировать совместно спектры испускания эксиплексов и энергетику их образования. Для более рационального изложения одновременно изменены некоторые исходные обозначения, вследствие чего ряд формул и получаемых значений параметров в настоящем варианте несколько отличаются от приведенных в более ранних публикациях.

Электронную волновую функцию эксиплексов Ψ в простейшем случае представляют в виде линейной комбинации волновых функций Ψ_1 локально возбужденного состояния (*LE*, A*D) и Ψ_2 состояния с полным переносом заряда (*CT*, A^-D^+) [28, 30, 31]:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2,$$

где $c_1^2 + c_2^2 = 1$. В этом приближении энергия эксиплекса U_{Ex} может быть выражена как

$$U_{Ex} = (H_{11} + H_{22})/2 - [(H_{11} - H_{22})^2/4 + H_{12}^2]^{1/2},$$

где H_{12} – электронный матричный элемент взаимодействия *LE*- и *CT*-состояний. При этом

$$H_{11} - H_{22} = (H_{11} - U_{Ex}) - H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex}),$$

а степень переноса заряда в эксиплексе

$$z = c_2^2 = 1/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex})^2].$$

Дипольный момент эксиплекса $\mu' = z\mu_0$, где μ_0 – дипольный момент контактной ионной пары (13 ± 2 D) [28, 32–35].

Рис. 4 показывает, как меняются уровни энергии основного (*G*), *LE*- и *CT*-состояний в диэлектрических средах. Здесь H_{00}°, H_{11}° и H_{22}° – энергии *G*-, *LE*- и *CT*-состояний контактной пары реагентов в вакууме, а H_{00}, H_{11} и H_{22} – энергии этих состояний в сольватной оболочке, соответствующей равновесной поляризации среды диполем μ' эксиплекса со степенью переноса заряда z. Энергия *LE*-состояния H_{11}° выше энергии разделенной пары молекул донора и акцептора (одна из которых находится в электронно-возбужденном состоянии) на величину энергии дестабилизации a, включающей энергии отталкивания между молекулами реагентов на расстоянии, соответствующем равновесному расстоянию в ион-радикальной паре, изменения конформации реагентов, происходящей при образовании эксиплекса и т.п. Кроме того, необходимо учесть вклад энтропии ассоциации молекул $-T\Delta S_{Ass}$, где $\Delta S_{Ass} = -12 \pm 3$ Дж/(моль K). Поляризация сольватной оболочки требует затраты энергии U_S (>0) и приводит к дополнительному повышению уровня *LE*-состояния и одновременному понижению уровня *CT* на величину энергии U_μ (<0) взаимодействия диполя эксиплекса $\mu' = z\mu_0$ с электрическим полем сольватной оболочки:

$$H_{11} = H_{11}^\circ + U_S,$$

$$H_{22} = H_{22}^\circ + U_S - U_\mu.$$

Энергия эксиплекса U_{Ex} и степень переноса заряда z могут быть выражены в неявном виде как функции U_S, U_μ, a и двух параметров, характеризующих данный эксиплекс: разности энергий *LE*- и *CT*-состояний в вакууме ($H_{11}^\circ - H_{22}^\circ$) и энергии H_{12} электронного взаимодействия этих состояний

$$H_{22}^\circ - H_{11}^\circ = H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex}) - (H_{11} - U_{Ex}) - U_\mu,$$

или

$$H_{11}^\circ - H_{22}^\circ = H_{12}[1/(1/z - 1)^{1/2} - (1/z - 1)^{1/2}] - U_\mu.$$

При этом разность частот испускания A* и эксиплекса $h\Delta\nu = h(\nu - \nu')$ и энергия Гиббса образования эксиплекса $\Delta G_{Ex}^* = U_{Ex} - (H_{11}^\circ - a + T\Delta S_{Ass})$ выражаются следующим образом:

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} - U_S(z, n^2),$$

$$\Delta G_{Ex}^* = -H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} + U_S(z, \varepsilon) + a - T\Delta S_{Ass},$$

где $U_S(z, \varepsilon)$ – энергия поляризации сольватной оболочки, зависящая от степени переноса заряда в эксиплексе z и от диэлектрической проницаемости среды ε, а $U_S(z, n^2)$ – составная часть этой энергии, связанная с высокочастотной составляющей диэлектрической проницаемости, равной квадрату показателя преломления n.

Для аналитического описания зависимости H_{00}, H_{11}, и H_{22} от μ' и полярности среды необходимо конкретизировать вид зависимости $U_S(z, \varepsilon)$, $U_S(z, n^2)$ и U_μ от ε, n^2 и z. В простейшем случае можно использовать континуальную диэлектрическую модель в линейном приближении в виде уравнения Кирквуда [36]. В такой модели энергия поляризации среды диполем $\mu' = z\mu_0$ пропорциональна

квадрату дипольного момента $U_S = z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon)$ (где ρ – радиус полости среды, в которой находится рассматриваемый диполь $\mu' = z\mu_0$), а энергия диполя μ_0 в реактивном поле среды $E = -2z(\mu_0/\rho^3)f(\varepsilon)$, т.е. линейно зависит от вклада *CT*-состояния в электронную структуру эксиплекса. Тогда

$$H_{00} = H_{00}^\circ + z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon),$$

$$H_{11} = H_{11}^\circ + z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon),$$

$$H_{22} = H_{22}^\circ - z(2-z)(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon),$$

$$H_{11} - H_{22} = H_{11}^\circ - H_{22}^\circ + 2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon).$$

Энергия эксиплекса U_{Ex} и степень переноса заряда z могут быть выражены в неявном виде как функции диэлектрической проницаемости среды и трех параметров, характеризующих данный эксиплекс: разности энергий *LE*- и *CT*-состояний в вакууме $(H_{11}^\circ - H_{22}^\circ)$, энергии H_{12} электронного взаимодействия *LE*- и *CT*-состояний и параметра $m = (\mu_0^2/\rho^3)$, имеющего размерность энергии и равного удвоенной энергии ионной пары в среде с бесконечной диэлектрической проницаемостью $(f(\varepsilon) = 0.5)$:

$$(H_{22}^\circ - H_{11}^\circ) = H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex}) - (H_{11} - U_{Ex}) + 2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon)/[1 + H_{12}^2/(H_{11} - U_{Ex})^2]$$

или

$$(H_{22}^\circ - H_{11}^\circ) = H_{12}[(1/z-1)^{1/2} - 1/(1/z-1)^{1/2}] + 2z(\mu_0^2/\rho^3)/f(\varepsilon).$$

Спектральный сдвиг

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z-1)^{1/2} - z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(n^2),$$

в отличие от U_{Ex} и ΔG_{Ex}^*:

$$U_{Ex} = \Delta G_{Ex}^* = -H_{12}/(1/z-1)^{1/2} + z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\varepsilon) + a - T\Delta S_{Ass},$$

не зависит от величины параметра a.

Именно взаимная зависимость вклада *CT*-состояния в электронную структуру эксиплекса и энергетической щели между *LE*- и *CT*-состояниями в диэлектрической среде и является причиной взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса и обеспечивают своего рода обратную связь между ними. При увеличении полярности среды возрастают коэффициент пропорциональности между E и μ' и поляризации среды, уменьшается энергетическая щель между *LE*- и *CT*-состояниями и увеличивается вклад *CT*-состояния (z) в электронную структуру эксиплекса, что в свою очередь вызывает возрастание E. Это приводит к нелинейной зависимости U_{Ex} от энергетической щели $(H_{22}^\circ - H_{11}^\circ)$ и функции полярности среды $f(\varepsilon)$. Важным условием для появления таких эффектов является достаточно большая величина электронного матричного элемента взаимодействия *LE*- и *CT*-состояний $H_{12} > 0.1$ эВ [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzmin M.G.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1653.
2. *Kuzmin M.G.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 102. P. 51.
3. *Кузьмин М.Г., Садовский Н.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. С. 169.
4. *Hubig S.M., Kochi J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 1688.
5. *Кузьмин М.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 3. С. 181.
6. *Кузьмин М.Г.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1809.
7. *Кузьмин М.Г., Соболева И.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 474.
8. *Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 130.
9. *Соболева И.В., Долотова Е.В., Кузьмин М.Г.* // Там же. 2001. Т. 35. № 6. С. 456.
10. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во Иностр. лит. 1958. С. 518.
11. *Sakurai H., Kiro M.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 17. P. 4879.
12. *Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Farid S.* // Ibid. 1994. V. 116. № 18. P. 8176.
13. *Kakitani T., Mataga N.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6277.
14. *Marcus R.A.* // Ibid. 1989. V. 93. P. 3078.
15. *Basilevsky M.V., Parsons D.F., Vener M.V.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 1103.
16. *Matyushov D.V., Ladanyi B.M.* // Ibid. 1997. V. 107. P. 1375.
17. *Young R.H.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 97. P. 8261.
18. Landolt–Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. B.: Springer-Verlag, 1967. B. 2. T. 6. S. 669.
19. Landolt–Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. B.: Springer-Verlag, 1967. B. 2. T. 2a. S. 197.
20. *Vath P., Zimmt M.B.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. A. P. 2626.
21. *Vath P., Zimmt M.B., Matyushov D.V., Voth G.A.* // Ibid. 1999. V. 103. B. P. 9130.
22. *Beens H., Weller A.* // Chem. Phys. Lett. 1968. V. 2. P. 140.
23. *Mimura T., Itoh M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. P. 1739.

24. *Saltiel J., Townsend D.E., Watson B.D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 884.

25. *Мартынов И.Ю., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 3.

26. *Мартынов И.Ю., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.* // Журн. прикл. спектр. 1974. Т. 20. С. 495.

27. *Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 4. С. 281.

28. *Beens H., Weller A.* // Organic Molecular Photophysics / Ed. by J.B. Birks. London: Wiley, 1975. V. 2. P. 159.

29. The Exciplex / Ed. by M. Gordon, W.R. Ware. N.Y.: Acad. Press, 1979. P. 372.

30. *Mataga N., Okada T., Yamamoto N.* // Chem. Phys. Lett. 1967. V. 1. P. 119.

31. *Chow Y.L., Johansson C.I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17558. 17566.

32. *Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Farid S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 18. P. 8176.

33. *Knibbe H., Rollig K., Schafer F.P., Weller A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1183.

34. *Mataga N., Okada T., Yamamoto N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. P. 2562.

35. *Smirnov S.N., Brown C.L.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 217. P. 167.

36. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1246–1254

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+541.123.2

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ZnSe–CdSe

© 2002 г. И. А. Кировская, Е. М. Буданова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакция 26.04.2001 г.

Изучены адсорбционные свойства твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ и их бинарных компонентов (ZnSe, CdSe) по отношению к аммиаку и диоксиду углерода, молекулы которых выполняли также роль зондов на кислотные (NH_3) и основные (CO_2) центры поверхности. Сделано заключение о природе активных центров, механизме адсорбции. Установлены закономерности в изменении адсорбционной активности компонентов системы ZnSe–CdSe.

Настоящая работа является составной частью систематических исследований физико-химических свойств реальной поверхности бинарных и более сложных алмазоподобных полупроводников: структуры, химического состава, кислотно-основных адсорбционных, каталитических, электронных [1–3]. Нарастающая актуальность таких исследований определяется перспективностью использования названного типа объектов в различных областях новой техники, полупроводниковом катализе и при этом ограниченностью или отсутствием необходимой информации об их поверхности.

Сформированная за многие годы методология исследований поверхности алмазоподобных полупроводников включает в себя несколько составляющих: расширение арсенала объектов исследований, т.е. включение в него новых, неизученных систем; приготовление объектов исследований с различным габитусом (в форме порошков, пленок, монокристаллов) и разработка соответствующих технологий; комплексное исследование физико-химических свойств поверхности; их регулирование путем различных воздействий (термической обработки, ИК-, γ-облучений, легирования и др.); получение и исследование твердых растворов (тройных, четверных и более сложных систем).

Изучение сложных полупроводниковых систем, представителем которых является рассматриваемая в работе система ZnSe–CdSe, установление характера изменения поверхностных свойств с составом, обнаружение неожиданных свойств (например, экстремальных эффектов) открывает ориентиры к поиску новых материалов, адсорбентов, катализаторов, что подтверждается практическими результатами [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения адсорбции были использованы прямой и косвенные методы: объемный, термодесорбционной спектроскопии (ТДС) с манометрическим и масс-спектрометрическим анализом продуктов десорбции, ИК-спектроскопии с преобразователем Фурье (ИКС ФП), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Они, как и основные операции эксперимента, получение адсорбатов (NH_3, CO_2), определение удельной поверхности адсорбентов ($S_{уд}$), описаны в [1, 5]. Спектры ИКС ФП (пропускания и разностные) снимали на спектрометре JFS-113 фирмы Bruker с МСТ-детектором в области 800–4000 $см^{-1}$.

Адсорбенты (ZnSe, CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$) представляли собой порошки ($S_{уд}$ = 0.91–1.40 $м^2/г$) и монокристаллы с ориентацией граней (111), (0001), выращенные из газовой фазы [6, 7]. Твердые растворы получали методом изотермической диффузии в эвакуированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре ниже температуры плавления бинарных компонентов [3]. Их состав изменялся с шагом в 10 и 25 мол. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина адсорбции аммиака (α_{NH_3}) на образцах исследуемой системы достигает 2×10^{-3} ммоль/$м^2$, величина адсорбции диоксида углерода (α_{CO_2}) на 1–2 порядка ниже.

Типичные опытные зависимости адсорбции газов $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$ представлены на рис. 1, 2. Такие опытные зависимости, как и результаты термодинамического анализа адсорбционных систем (расчеты теплот адсорбции), послужили основанием для выяснения механизма. Нисходящий характер кривых $\alpha_{pNH_3} = f(T)$ и наличие "ад-

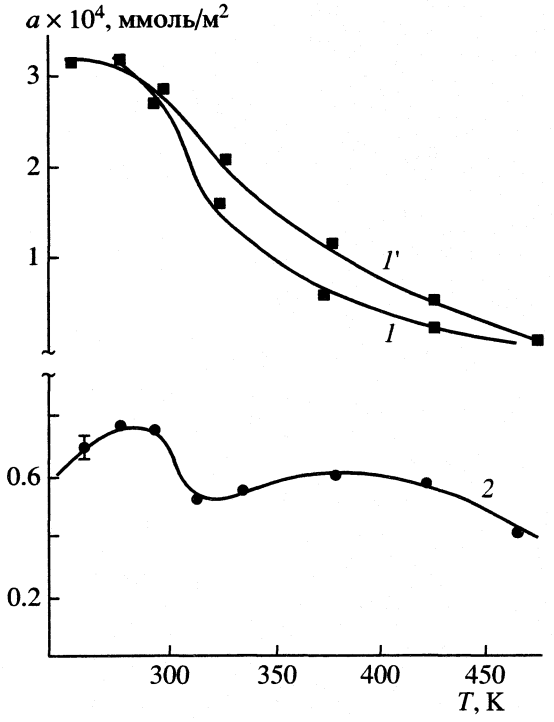


Рис. 1. Температурные зависимости величин адсорбции (a) NH_3 (*1* – прямой ход, *1'* – обратный ход) и CO_2 (*2*) на твердом растворе $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Se$ при начальном давлении p_0 = 115–121 Па.

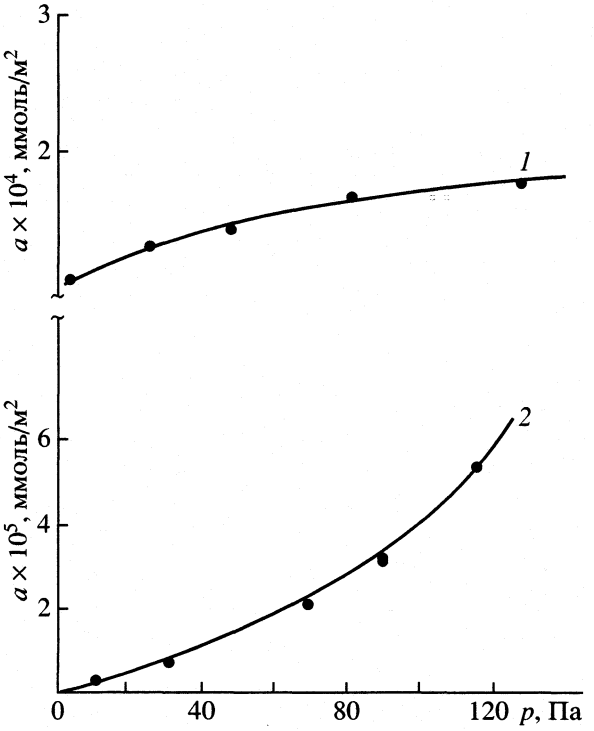


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции NH_3 (*1*) и CO_2 (*2*) на твердом растворе $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Se$ при 323 K.

сорбционного гистерезиса" (рис. 1) указывают на протекание преимущественно обратимой адсорбции аммиака с некоторым вкладом необратимой формы. Внешний вид изобар адсорбции CO_2, содержащих два максимума, позволяет предположить наличие, по крайней мере, двух форм его химической активированной адсорбции в интервалах температур 233–323 K и 323–473 K.

В пользу химической природы адсорбционного взаимодействия газов говорят и величины адсорбции (q_{NH_3}, q_{CO_2}). Рассчитанные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков кривых $\alpha_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному одним из авторов [5], для всего исследованного интервала температур, они при различных T и α составляют: q_{NH_3} = 9–100, q_{CO_2} = 1–70 кДж/моль.

Обратимся к результатам термодесорбционных, ИК- и радиоспектроскопических исследований, фрагменты которых представлены на рис. 3–6 и в табл. 1, 2. Отметим удовлетворительную согласованность между собой и с изложенными выше соображениями о характере и формах адсорбции данных ТДС (экспериментальных и расчетных), полученных при различном габитусе исследуемых образцов и различных методиках анализа десорбированной фазы. Так, приведенные на рис. 3 термодесорбционные спектры свидетельствуют о наличии двух десорбционных фаз (и соответственно двух форм химической адсорбции NH_3, CO_2, отличающихся температурными условиями протекания и прочностью связи): низкотемпературной с $T_{max} \sim 400$ K, E_d = 58–66 кДж/моль и высокотемпературной, начинающейся при $T \sim 500$ K, с E_d = 70–96 кДж/моль.

Согласно кинетическому анализу адсорбционных систем с использованием метода компьютерной оптимизации ([8], табл. 1, 2), десорбция низко- и высокотемпературных фаз протекает по первому порядку, свидетельствуя о недиссоциативном характере адсорбции. При десорбции CO_2 с поверхности селенида кадмия обнаружена в небольших количествах (~20% суммарной площади пиков) дополнительная низкотемпературная фаза (рис. 3), которая хорошо аппроксимируется парциальным комплексом с максимумом пика при 350 K. Значения ее кинетических параметров ($\nu \sim 10^{13}$ с$^{-1}$, E_d = 98.5 кДж/моль, n = 1) указывают на прочное молекулярное взаимодействие.

Сравнительные величины десорбции газов позволяют говорить, как и при прямых адсорбционных измерениях, о большей адсорбируемости NH_3, нежели CO_2, а низкие значения частотных

Таблица 1. Кинетические параметры десорбции газов с поверхности монокристалических образцов системы ZnSe–SdSe (n = 1)

Образец	Комплекс	ν, c^{-1}	E_d, кДж/моль	ν_p, c^{-1}	E_p, кДж/моль	$\theta_0 \times 10^3$		
						1	2	3
				Десорбция NH_3				
ZnSe	I	5.0×10^{-6}	66.0	5.0×10^6	45.0	36	20	–
	II	1.1×10^4	70.0	–	–	20	1	–
CdSe	I	1.0×10^6	61.0	5.0×10^6	44.0	–	5.5	5.5
	II	1.1×10^4	70.0	–	–	–	2.5	1.8
				Десорбция CO_2				
ZnSe	I	5.0×10^5	58.0	3.0×10^6	42.7	2.0	1.4	
	II	5.0×10^3	70.0	–	–	0.15	0.12	
CdSe	I	3.3×10^6	66.0	3.2×10^8	54.9	2.97	2.40	
	II	3.3×10^6	96.0	–	–	0.011	0.06	
	III	1.0×10^{13}	98.5	1.0×10^{13}	82.7	0.60	0.42	

Обозначения: θ_0 – начальное покрытие при экспозициях: 1 – 26 Па × 7200 с (NH_3) и 20 Па × 6000 с (CO_2), 2 – 20 Па × 7200 с (NH_3) и 15 Па × 6000 с (CO_2), 3 – 18 Па × 7200 с (NH_3).

Таблица 2. Кинетические параметры десорбции газов с поверхности поликристаллических образцов системы ZnSe–CdSe (n = 1)

Образец	Комплекс	ν, c^{-1}	E_d, кДж/моль	ν, c^{-1}	E_d, кДж/моль	$\theta_0 \times 10^3$	
						1	2
				NH_3			
ZnSe	I	1.0×10^6	66.0	1.0×10^2	8.8	86	45
	II	1.0×10^6	84.0	1.0×10^6	28	28	23
CdSe	I	1.0×10^6	61.0	1.0×10^3	51.5	20.5	4.3
	II	1.1×10^4	64.0	1.1×10^4	23.5	–	5.5
$Zn_{0.4}$	I	5.0×10^3	48.3	5.0×10^3	25.2	12.0	5.7
$Cd_{0.6}Se$	II	5.0×10^3	69.0	–	–	0.3	1.1
				CO_2			
ZnSe	I	5.05×10^5	69.0	5.1×10^5	41.0	0.06	
	II	5.05×10^6	123.0	–	–	2.8	
CdSe	I	3.3×10^6	63.0	3.3×10^6	40.0		<0.001
	II	1.1×10^{13}	162.0	–	–		3.5
	III	1.1×10^{13}	103.0	1.1×10^{13}	84.5		0.15
$Zn_{0.4}$	I	3.3×10^6	66.0	3.3×10^6	42.5	0.37	0.06
$Cd_{0.6}Se$	II	3.3×10^6	123.0	–	–	2.00	1.80

Обозначения: θ_0 – начальное покрытие при экспозициях: 1 – (15 – 20) Па × 7200 с (NH_3, CO_2); 2 – (15 – 20) Па × 7200 с (NH_3) и (10 – 20) Па × 7200 с (CO_2).

факторов (от 5×10^3 до 5×10^6 c^{-1}) – о замедленности десорбционных процессов.

В пользу отмеченной выше согласованности данных ТДС при использовании как моно-, так и поликристаллов, различных методик анализа десорбированной фазы следует назвать и такие моменты. При внешнем различии спектров термодесорбции газов с поверхности моно- и поликристаллов (форма кривых, температурное положение максимумов), обусловленном диффузионными процессами в последних, различной скоростью нагрева, каждой фазе десорбции с поликристаллов соответствуют парциальные комплексы с примерно теми же параметрами, что и для монокристаллов (табл. 1, 2). Имеющее при этом место неодинако-

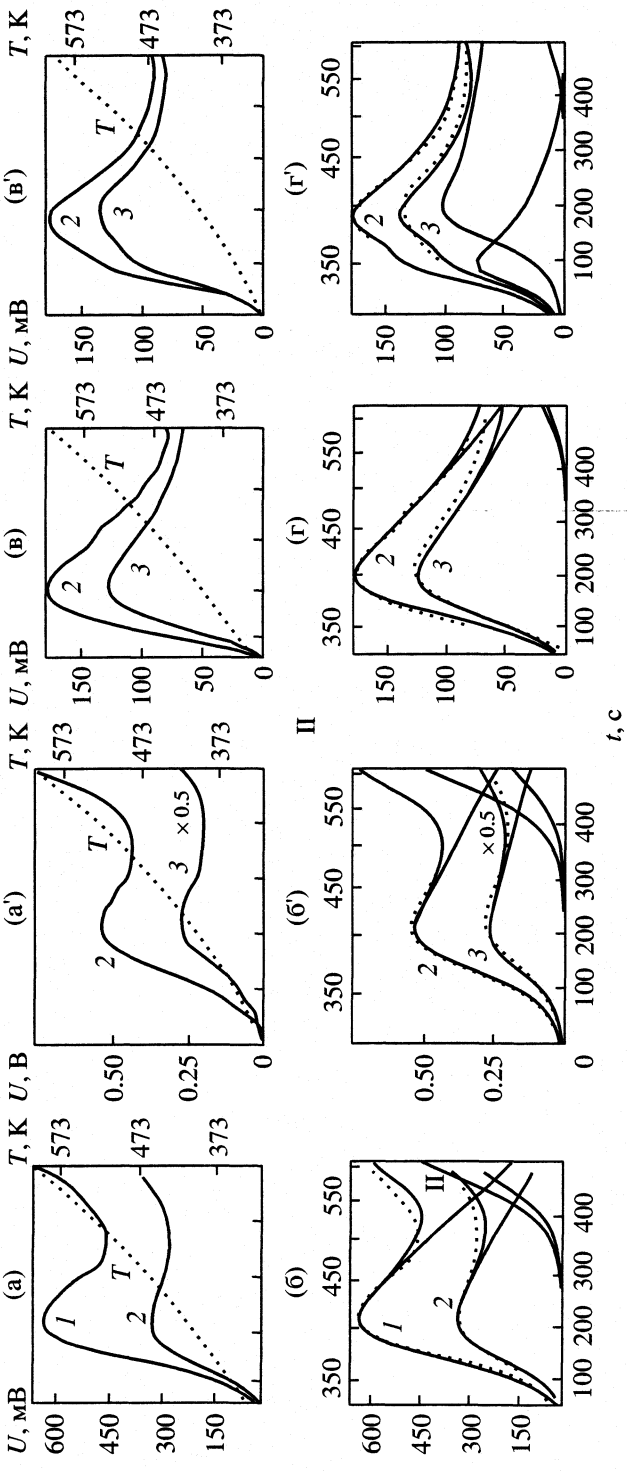


Рис. 3. Спектры термодесорбции аммиака (а, а', б, б') и диоксида углерода (в, в', г, г') на монокристаллах ZnSe (а–г), CdSe (а'–г') при экспозициях: *1* – 26 Па × 7200 с, *2* – 20 Па × × (6000–7200 с), *3* – (15–18 Па) × (6000–7200 с); I – экспериментальные, II – расчетные (включающие парциональные десорбционные комплексы).

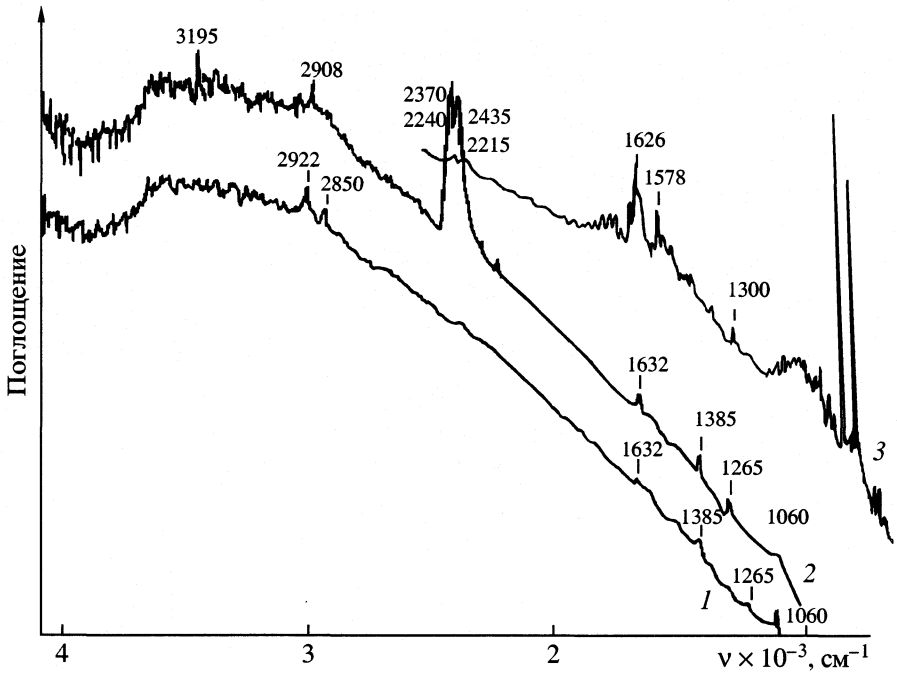


Рис. 4. ИК-спектры ФП поверхности $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, экспонированной в вакууме (t = 2 ч) при 653 K (*1*) и после адсорбции CO_2 (*2*), NH_3 (*3*) при $p_0 = 2.5 \times 10^3$ Па.

вое соотношение начальных заполнение θ_0 для низко- и высокотемпературных фаз десорбции может быть обусловлено наличием в поликристаллах различно ориентированных граней, отличающихся количественным соотношением активных центров.

Независимо от габитуса образца сохраняются соотношения энергий активации десорбции и, соответственно, прочностей связей для различных газов и различных адсорбентов. Близость кинетических параметров десорбции на моно- и поликристаллах подтверждает сделанный ранее [2] вывод о независимости природы локальных активных центров и основных закономерностей адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности алмазоподобных полупроводников от их габитуса.

Обращает на себя внимание экстремальный характер зависимостей адсорбционных (α, q) и некоторых термодесорбционных ($\theta_{0сум} = \theta_{01} + \theta_{02}$, E_d) характеристик от состава системы ZnSe–CdSe (см., например, рис. 5) при близости для различных образцов таких кинетических характеристик, как частотный фактор, порядок десорбции.

ИК-спектры адсорбированных молекул проанализированы на примере систем "газ–твердый раствор $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$" (рис. 4). После напуска аммиака в ИК-спектрах появляются полосы поглощения газообразного аммиака: 3336 (ν_{asN-H}), 1626 (δ_{NH_3}), 1300 см$^{-1}$ (δ_{sNH_3}) и двух его адсорбционных форм. Первая из них наиболее заметно проявляется при больших давлениях адсорбата (~1.5×10^4 Па) и характеризуется набором полос поглощения с максимумами при 3425, 3330 и 1632 см$^{-1}$. Ее можно отнести к молекулярно-адсорбированному аммиаку с образованием водородной связи [9], что подтверждается значительным возмущением поверхностных гидроксильных групп в области 3520–4000 см$^{-1}$. Вторая, более прочная форма адсорбции аммиака, преобладает при малых давлениях (~ до 2×10^3 Па): ей соответствуют полосы поглощения 3365, 3280, 1578 см$^{-1}$, ответственные за координационную связь молекул NH_3 с электроноакцепторными центрами поверхности [1, 10, 11]. Полосы 2215, 2240 см$^{-1}$ (дублет), отсутствующие в ИК-спектре термовакуумированной поверхности, вероятно, являются обертонами маятниковых колебаний газообразного аммиака ρ_{rNH_3} [12].

После напуска CO_2 ($p = 2 \times 10^3$ Па) в ИК-спектрах проявляются две интенсивные полосы поглощения в виде дублета с максимумами при 2345 и 2370 см$^{-1}$, а также малоинтенсивные полосы поглощения (1632, 1385, 1265 см$^{-1}$). Согласно [2], первая из них принадлежит газовой фазе (ν_{asCO_2}) и исчезает сразу же в процессе вакуумирования уже при температуре ~20°C. Вторая полоса может быть отнесена к линейной структуре без свободного вращения молекул на поверхности адсорбента. Она исчезает постепенно при высокотемпературном вакуумировании (653 K). При этом

молекулы CO_2 проявляют донорные свойства. Полоса 1265 $см^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям молекул адсорбированного диоксида углерода, полосы 1632 и 1385 $см^{-1}$ – антисимметричному и симметричному валентным колебаниям линейной карбоксилатной структуры, при образовании которой молекулы CO_2 выступают акцепторами электронной пары по отношению к активному центру.

Спектры ЭПР образцов системы ZnSe–CdSe, как термовакуумированных, так и после адсорбции NH_3, CO_2, представляют собой симметричные синглеты. Форма сигналов (близкая к лоренцевой), значения спектроскопического фактора расщепления (q-фактора), укладывающиеся для всех образцов и выбранных условий эксперимента в интервале 2.011–2.017, позволяют считать, что, как и на других алмазоподобных полупроводниках [2], за сигналы ЭПР ответственны неспаренные электроны (так называемые F-центры). Наибольшей концентрацией парамагнитных центров ($c_{ПМЦ}$) среди термовакуумированных образцов системы обладает селенид кадмия (3.53 отн. ед.), наименьшей – твердые растворы с избыточным содержанием ZnSe и CdSe и, таким образом, в целом зависимость $c_{ПМЦ}$ от состава как в условиях вакуума, так и в условиях адсорбции газов, носит экстремальный характер (рис. 5, 6).

Детализируя механизм изученных адсорбционных процессов, отметим: аммиак при малых степенях заполнения адсорбируется, в первую очередь, на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах (А) с образованием донорно-акцепторной связи за счет неподеленной пары электронов атома азота. На прочность связи влияют эффективный заряд поверхностных атомов, их ближайшее координационное окружение (поверхностные ОН-группы, оксидная фаза, соседние дефекты и, прежде всего, вакансии халькогена). Вместе с тем, рост интенсивности сигнала ЭПР (соответственно рост количества парамагнитных центров) при адсорбции аммиака по сравнению с вакуумом, четкая корреляция между количеством ПМЦ и величиной адсорбции NH_3 во всей области составов адсорбентов (рис. 5) дают основание считать ответственными за его адсорбцию не только поверхностные атомы (А), но и вакансии (В).

Об упрочнении связи за счет переноса заряда свидетельствуют также результаты расчета кинетических параметров десорбции: очень низкие величины частотных факторов десорбции (от $5 \times \times 10^3$ до 5×10^6 $с^{-1}$) по сравнению с частотным фактором распада поверхностного активированного комплекса "адсорбент–адсорбат", $\sim 10^{13}$ $с^{-1}$. Замедленность десорбционного процесса позволяет предположить его многостадийность, а в качестве лимитирующей стадии – электронный обмен адсорбата с поверхностью адсорбента. На некоторую степень "связанности" свободных электронов F-центров указывает также небольшое уширение сигналов ЭПР под влиянием адсорбированного аммиака. При больших степенях заполнения адсорбция молекул NH_3 может осуществляться за счет двух типов водородной связи различной проч-

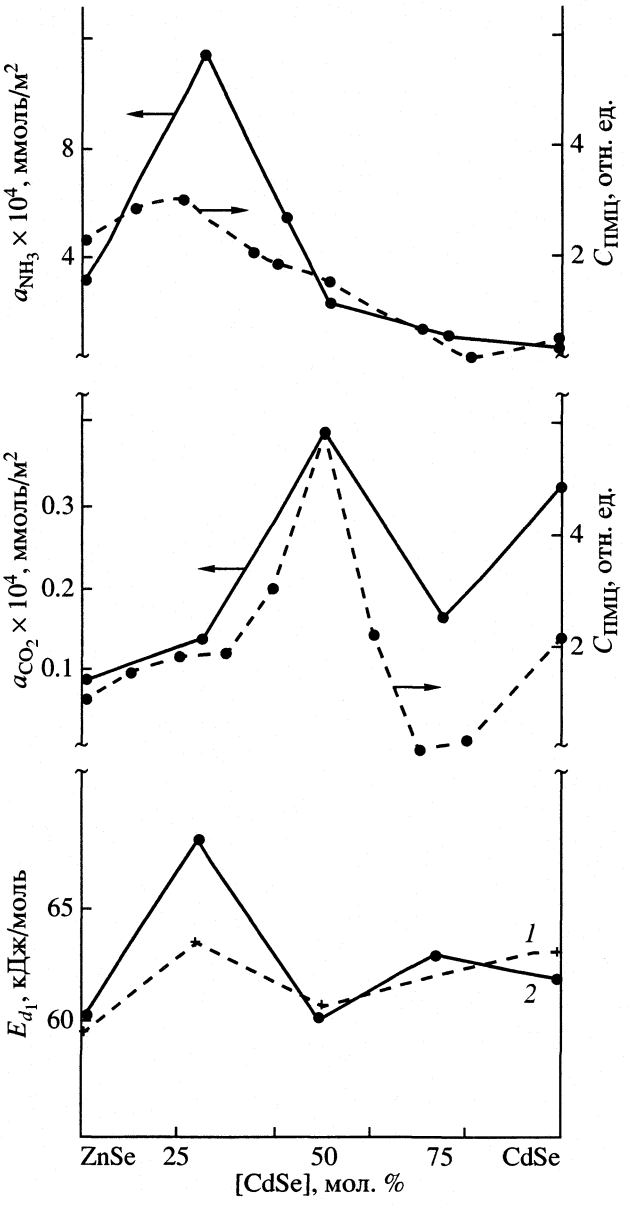


Рис. 5. Диаграммы "поверхностное свойство–состав" системы ZnSe–CdSe: a – величина адсорбции при 295 K и $p \sim 60$ Па, $c_{ПМЦ}$ – концентрация парамагнитных центров при 295 Па, E_{d_1} – энергия активации десорбции NH_3 (*1*) и CO_2 (*2*), кДж/моль.

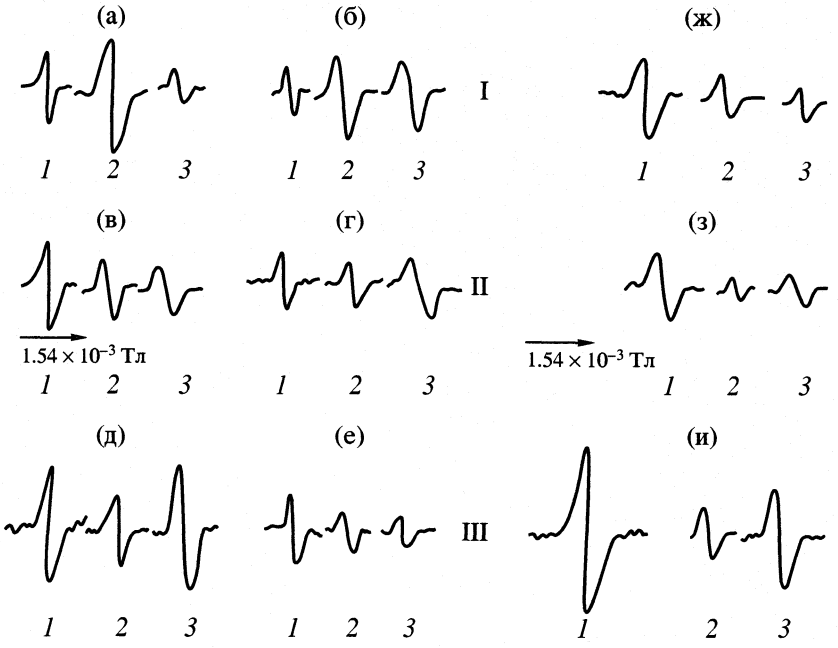
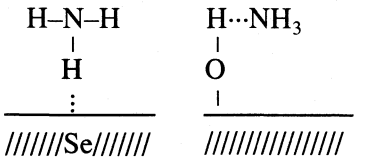


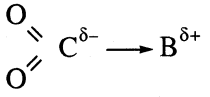
Рис. 6. Спектры ЭПР образцов системы ZnSe–CdSe, вакуумированных (*1*), после адсорбции NH_3 (*2*) и CO_2 (*3*): x_{ZnSe} = 1 (а), 0.9 (б), 0.7 (в), 0.6 (г), 0.5 (д), 0.4 (е), 0.3 (ж), 0.2 (з), 0 (и).

ности (с участием поверхностных атомов селена и ОН-групп):



В ИК-спектре им отвечают полосы поглощения с максимумами при 3425 и 3330 $см^{-1}$.

Молекулы CO_2, в силу двойственной электронной природы, проявляют и двойственный характер адсорбции: в ИК-спектрах обнаружены две серии полос поглощения, относящиеся к линейной молекулярной (2370 и 1265 $см^{-1}$) и карбоксилатной (1632 и 1385 $см^{-1}$) структурам. При образовании первой из них молекула CO_2 ведет себя как основание, образуя донорно-акцепторные комплексы типа $O{=}C{=}O^{\delta+} \longrightarrow A^{\delta-}$ за счет смещения электронной пары атома кислорода на свободные орбитали поверхностных кислотных центров. В качестве таких центров, как и при адсорбции аммиака, наиболее вероятны координационно-ненасыщенные поверхностные атомы металла (А) или анионные вакансии [2, 5]. За образование второй структуры ответственны кислотные (электронно-акцепторные) свойства молекулы CO_2, которая вступает в дативную связь с основными центрами поверхности В, обладающими избыточной электронной плотностью по схеме:



В роли основных центров могут выступать поверхностные атомы селена [2], а также структурные дефекты типа V_{Se^-}, $V_{Se^{2-}}$.

Как отмечено в [2], адсорбированная на поверхности частица способна локализовать решеточный электрон, если она обладает акцепторными свойствами, или дырку, если она донор. Степень локализации определяется сродством к электрону. При достаточном возбуждении молекулы электрон может полностью перейти в решетку (или обратно), образуя комплекс с переносом заряда (КПЗ) или ион-радикал. Появление таких донорно-акцепторных комплексов на или вблизи поверхностных дефектов неизбежно приведет к изменению их параметров. Так, при образовании линейной молекулярной структуры, в которой молекула CO_2 выступает донором электронов, нейтральная вакансия V_{Se} может превратиться в центр захвата электрона (парамагнитный *F*-центр).

При образовании карбоксилатной структуры, в которой молекула CO_2 является акцептором электронов, происходит перенос электрона, локализованного на ближайшей вакансии, на адсорбированную молекулу с образованием анион-радикала CO_2^- (см. ИК-спектры, рис. 4). Соответственно в первом случае должно наблюдаться возрастание, а во втором – уменьшение интенсивности сигнала ЭПР [2]. Количественное соотношение этих адсорбционных форм не может не сказаться на изменении количества ПМЦ в процессе адсорбции.

Все эти предположения подтверждают результаты исследований ЭПР (рис. 6). Так, на твердом растворе $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, для которого интенсивность ИК-спектров линейной структуры значительно выше, чем для карбоксилатной, отмечаем увеличение интенсивности сигнала ЭПР (и соответственно $c_{ПМЦ}$). Особенно резкое возрастание концентрации ПМЦ (более, чем в 2 раза) на твердом растворе эквимолярного состава, отличающимся наибольшей адсорбционной способностью по отношению к CO_2. На ZnSe, CdSe и твердых растворах, обогащенных одним из компонентов, на которых преобладает карбоксилатная структура (молекулы CO_2 адсорбируются на основных центрах), интенсивность сигнала и концентрация парамагнитных центров уменьшаются. Эта структура отличается повышенной прочностью и термоустойчивостью, что можно объяснить проявлением сильных электронно-акцепторных свойств CO_2. По данным термодесорбционных исследований ей отвечает и более высокотемпературная фаза десорбции с наиболее высокой энергией активации (E_d = 96–162 кДж/моль), по сравнению с линейной молекулярной структурой (E_d = 58–69 кДж/моль).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом *сравнительные величины адсорбции* и десорбции газов на образцах системы ZnSe–CdSe позволяют говорить о большей (на 1–2 порядка) адсорбируемости аммиака, нежели диоксида углерода. *Опытные зависимости адсорбции* (изобары, изотермы), результаты термодинамического и кинетического (с использованием метода компьютерной оптимизации) анализов адсорбционных систем свидетельствуют о наличии преимущественно двух недиссоциативных форм химической адсорбции NH_3, CO_2, отличающихся температурными условиями протекания и прочностью связи (E_d). При десорбции CO_2 с поверхности CdSe обнаружена в небольших количествах (~20% суммарной площади пиков) дополнительная низкотемпературная фаза, соответствующая прочной молекулярной адсорбции.

Анализ ИК- и ЭПР-спектров адсорбционных систем позволил выяснить природу активных центров, природу образующихся связей, поверхностных комплексов, механизм изученных процессов. *Адсорбция аммиака* при больших заполнениях сопровождается образованием двух типов водородной связи различной прочности с участием поверхностных атомов Se и ОН-групп. При малых заполнениях аммиак адсорбируется преимущественно на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах с образованием донорно-акцепторной связи за счет неподеленной пары электронов атома азота. Прочность такой связи зависит от эффективного заряда поверхностных атомов, их ближайшего координационного окружения (поверхностные ОН-группы, оксидная фаза, соседние дефекты и прежде всего, вакансии атомов).

На определенную ответственность за адсорбцию аммиака вакансий атомов V_{Se}, наряду с поверхностными атомами, на упрочнение связи за счет переноса заряда (электронного обмена адсорбата с поверхностью) указывают рост интенсивности (соответственно $c_{ПМЦ}$) и небольшое уширение сигнала ЭПР при адсорбции NH_3, четкая корреляция между $c_{ПМЦ}$ и α_{NH_3} во всем интервале составов адсорбентов, результаты расчета кинетических параметров десорбции.

При адсорбции диоксида углерода образуются линейная молекулярная структура без свободного вращения молекул на поверхности линейная карбоксилатная структура, переходящая в ион-радикал $B–CO_2^-$. В первом случае молекула CO_2 ведет себя как основание, образуя донорно-акцепторный комплекс за счет смещения электронной пары атома кислорода на свободные орбитали поверхностных кислотных центров, в роли которых, как и при адсорбции аммиака, выступают координационно-ненасыщенные поверхностные атома А с определенным участием вакансий атомов В. Во втором случае молекула CO_2 проявляет кислотные свойства, вступая в дативную связь с основными центрами поверхности, обладающими избыточной электронной плотностью. В роли таковых могут выступать поверхностные атомы В(Se), а также структурные дефекты.

В согласии с изложенными представлениями о механизме адсорбции CO_2, образование линейной молекулярной структуры сопровождается увеличением, а карбоксилатной структуры – уменьшением интенсивности сигнала ЭПР (рис. 6). Несомненный интерес представляет экстремальный характер изменения адсорбционных (a, q), некоторых термодесорбционных ($\theta_{0сум}$, E_d) и магнитных ($c_{ПМЦ}$) характеристик с составом системы ZnSe–CdSe, открывающий путь к поиску новых перспективных адсорбентов и катализаторов.

Вместе с тем, при переходе от бинарных полупроводниковых соединений к их твердым растворам, как и при переходе от монокристаллов к поликристаллам, сохраняются основные закономерности адсорбционно-десорбционного взаимодействия. Это можно объяснить близостью химической природы бинарных компонентов, замещающих друг друга атомов и сохранением локальных активных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав

поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.

2. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
3. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
4. *Кировская И.А.* // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1994. Т. 30. № 2. С. 147.
5. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
6. *Акимова И.В., Дубенкова А.В., Козловский В.И. и др.* // Квантовая электрон. 1982. Т. 9. № 10. С. 2099.
7. *Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин П.В. и др.* // Там же. 1985. Т. 12. № 5. С. 1113.
8. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1840.
9. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
10. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
11. *Кировская И.А., Сараев В.В., Юрьева А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1984. Т. 19. № 1. С. 162.
12. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1255–1260

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ В ЦЕОЛИТАХ

© 2002 г. В. А. Ермошин

Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ermoshin@photonics.phys.spbu.ru

Поступила в редакцию 30.07.2001 г.

Построена поверхность потенциальной энергии в параметризации Леннард-Джонса для молекулярно-динамических расчетов адсорбции инертных газов и метана в деалюминированных цеолитах. Расчет параметров потенциальной функции основан на атомных свойствах адсорбированных частиц и кислорода решетки. Проведено сравнение экспериментальных и теоретических данных по взаимодействию между атомами инертных газов, которое указывает на непренебрежимость вклада от дисперсионных членов высокого порядка. Получено хорошее согласие расчетов изостерической теплоты адсорбции и коэффициентов диффузии Ar, Kr, Xe и метана в силикалите с экспериментальными данными.

Цеолиты представляют собой микропористые кристаллические материалы с решеткой, состоящей из тетраэдрически координированных атомов Si и Al, соединенных кислородными мостиками. Цеолиты являются важным классом катализаторов в нефтехимической промышленности, поэтому подвижность частиц, адсорбированных в порах этих материалов представляет значительный практический интерес. В дополнение к экспериментальным исследованиям, молекулярное моделирование предоставляет полезную микроскопическую информацию о динамике адсорбированных частиц. Как один из методов моделирования, молекулярная динамика широко используется для исследования адсорбции в цеолитах [1]. Важной чертой молекулярно-динамических расчетов является возможность оценивать автокорреляционные функции и с помощью фурье-преобразования вычислять спектры [2], которые могут непосредственно сравниваться с результатами эксперимента.

При моделировании динамики систем, состоящих из многих атомов, определяющей функцией является поверхность потенциальной энергии. Полномасштабная модель поверхности потенциальной энергии для описания взаимодействия между адсорбированными атомами (молекулами) и решеткой цеолитов, включающая в себя двух- и трехчастичные дисперсионные взаимодействия, индукционные и электростатические вклады [3], с трудом применима в молекулярно-динамических расчетах, которые требуют простых и быстро вычисляемых выражений для энергии и ее производных по атомным смещениям. Поэтому в литературе, посвященной молекулярно-динамическому моделированию адсорбции в цеолитах, общепринятыми являются модельные потенциалы Леннард-Джонса, параметры которых подбираются таким образом, чтобы лучше воспроизвести экспериментальные данные. Предложено большое количество способов выбора параметров функции Леннард-Джонса, в основном базирующихся на моделях Рутвена [4] и Киселева [5], однако до сих пор не существует убедительных аргументов в пользу того или иного набора параметров, различие между которыми может быть значительным [6–10].

В предыдущей работе мы провели систематическое исследование потенциалов взаимодействия между метаном и решеткой высококремнистых цеолитов [6]. В частности, было показано, что вклады от электростатического и индукционного взаимодействий малы по сравнению с дисперсионным и отталкивательным взаимодействием благодаря эффектам компенсации электрического поля в порах цеолитов в отсутствие обменных катионов. Целью настоящей работы является дальнейшая разработка функции потенциальной энергии для молекулярно-динамических расчетов адсорбции метана в высококремнистых цеолитах и ее обобщение на более широкий класс адсорбатов, включающий атомы инертных газов. Применяя теорию межмолекулярных сил, мы используем хорошо изученные данные о взаимодействии между атомами инертных газов для описания взаимодействия в системе адсорбат–цеолит.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пренебрегая электростатическим и индукционным взаимодействием [6], рассмотрим диспер-

сионные и отталкивательные вклады в энергию взаимодействия между адсорбированной частицей и решеткой цеолитов. Нестационарная теория возмущений приводит к следующему выражению для дисперсионной энергии между сферически-симметричными частицами A и B, находящимися на расстоянии r друг от друга [11]:

$$U_D^{AB}(r) = -\left[\frac{C_6^{AB}}{r^6} + \frac{C_8^{AB}}{r^8} + \frac{C_{10}^{AB}}{r^{10}} + \ldots\right], \qquad (1)$$

где C_6^{AB} – диполь-дипольный дисперсионный коэффициент; мультипольные вклады более высоких порядков описываются параметрами C_8^{AB} и C_{10}^{AB}. Отталкивательное взаимодействие обычно параметризуется формулой Борна–Майера [11]

$$A\exp(-br),$$

более простое выражение для отталкивательного взаимодействия Ar^{-12} используется в параметризации Леннард-Джонса.

Остановимся подробнее на соотношении между свойствами взаимодействующих атомов и дисперсионными коэффициентами. Величина диполь-дипольного дисперсионного коэффициента может быть оценена с помощью формулы Слейтера–Кирквуда [11]:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2}\frac{\alpha_1^A\alpha_1^B}{(\alpha_1^A/n^A)^{1/2} + (\alpha_1^B/n^B)^{1/2}}, \qquad (2)$$

где α_1 – статическая дипольная поляризуемость, n соответствует числу поляризуемых электронов внешних оболочек. Этому числу можно приписать эффективное значение, если существуют независимые оценки дипольной поляризуемости и постоянной диполь-дипольного дисперсионного взаимодействия для атомов одного сорта [11]

$$n^A = 16(C_6^{AA})^2/9(\alpha_1^A)^3. \qquad (3)$$

Параметризация Леннард-Джонса широко используется в молекулярно-динамических расчетах благодаря своей простоте, дающей возможность применять быстрые компьютерные алгоритмы. Потенциальная энергия в этой модели записывается как

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right];$$
$$\sigma = \frac{R_{AB}}{2^{1/6}}; \quad \varepsilon = \frac{C_6^{AB}}{2(R_{AB})^6}, \qquad (4)$$

где R_{AB} – равновесное расстояние, при котором $dU(r)/dr = 0$, а ε – энергия при R_{AB} (глубина потенциальной ямы). Хотя при моделировании инертных газов обычно используются сложные формы потенциальной энергии, для гетерогенных систем применение простой параметризации является оправданным. Ввиду того, что приходится использовать ряд дополнительных приближений, увеличение числа параметров для воспроизведения тонких характеристик поверхности потенциальной энергии уже не дает выигрыша в точности описания таких систем.

Для теоретической оценки диполь-дипольного дисперсионного коэффициента C_6^{AB} (2), необходимо знать дипольную поляризуемость α_1 и эффективное число электронов n для обоих взаимодействующих атомов. Теоретическое значение глубины потенциальной ямы тогда можно получить из (4), используя экспериментально определенные равновесные межатомные расстояния R_{AB}. Однако использование только диполь-дипольных дисперсионных коэффициентов C_6^{AB} для определения глубины потенциальной ямы (ε) приводит к значительной недооценке энергии взаимодействия из-за пренебрежения дисперсионными членами высоких порядков (порядка 80%, как будет показано ниже).

Простейшим подходом для решения этой проблемы является масштабирование C_6 к эффективному значению, которое соответствует экспериментальному значению ε [12]. Коэффициенты масштабирования могут быть найдены сравнением теоретических и экспериментальных значений глубины потенциальной ямы и перенесены на системы, для которых не существует надежных экспериментальных данных. В качестве реперной системы для определения коэффициентов масштабирования нами использованы парные взаимодействия между атомами инертных газов.

В табл. 1 сравниваются теоретические и экспериментальные (в скобках) значения межатомных расстояний $R_{AB} = 1/2(R_{AA} + R_{BB})$ и глубин потенциальных ям (ε). Теоретические значения ε были рассчитаны с помощью (2), (4) при использовании параметров α_1 и n_{eff}, приведенных в [11], и экспериментальных значений для равновесных расстояний. При сравнении равновесных расстояний следует отметить, что простое суммирование ван-дер-ваальсовских радиусов, определенных как $R_A = 0.5R_{AA}$, дает хорошее согласие с экспериментом для взаимодействий между атомами Ar, Kr и Xe, однако теоретические значения получаются несколько меньше для Ne, где следует применять более сложные комбинационные правила [13]. Отношение экспериментальных и теоретических величин глубины потенциальной ямы $\gamma = \varepsilon_{exp}/\varepsilon_{th}$ приведено в четвертой колонке табл. 1, что отражает величину расхождения между теорией, осно-

ванной на диполь-дипольном дисперсионном взаимодействии и экспериментальными данными.

Для взаимодействий, в которых принимает участие кислород решетки цеолитов, прямые экспериментальные данные отсутствуют. Поэтому в качестве коэффициента масштабирования, характеризующего взаимодействие между атомами кислорода и инертных газов, мы берем среднюю величину по взаимодействиям Ne–Ar, Ne–Kr и Ne–Xe ($\gamma = 1.77$), учитывая, что решеточный кислород расположен в том же самом ряду периодической таблицы, что и Ne. Для описания взаимодействия между атомами инертных газов можно использовать непосредственно экспериментальные значения, приведенные в табл. 1, где также добавлены данные по взаимодействию между молекулами метана. Здесь и далее CH_4 рассматривается как единое целое и характеризуется одним центром взаимодействия [11, 21], определенные из экспериментов параметры которого близки к параметрам Kr.

Потенциал Леннард-Джонса для взаимодействия между адсорбированной молекулой и решеткой высококремнистых цеолитов (поросилов) строится исходя из ряда предположений. Как и в других работах [1], мы пренебрегаем взаимодействием с атомами Si, так как они спрятаны за большими анионами кислорода и недоступны для прямых столкновений. Кроме того, параметры для атома кремния трудно оценить с достаточной точностью. Включение Si в модельный потенциал Пелленка и Николсона привело к 12%-ному увеличению энергии дисперсионного взаимодействия между адсорбатом и цеолитным каркасом [3], что лежит в пределах погрешности нашей модели. Мы также пренебрегаем вкладами электростатического и индукционного взаимодействий, так как они малы по сравнению с вкладами дисперсионного и индукционного взаимодействий благодаря эффектам компенсации электрического поля в порах цеолитов, не содержащих зарядокомпенсирующих катионов [6].

Обратимся к оценке параметров кислорода, находящегося в решетке высококремнистых цеолитов. По зарядовому состоянию решеточный кислород можно рассматривать как O^- (как следует из квантово-химических расчетов [22]). В [6] мы оценили дипольную поляризуемость решеточного кислорода O^- с помощью метода констант отражения как 1.29 Å^3. Это значение попадает в область значений для алюмосиликатов 1.10–1.33 Å^3, определенных из данных Оже-спектроскопии [23]. В дальнейших вычислениях мы используем экспериментальное значение для силикалита $\alpha_1^{O^-} = 1.19$Å^3 [23]. В [24] было показано, что эффективное число электронов в серии изоэлектронных атомов не зависит от заряда иона Z.

Таблица 1. Равновесные межатомные расстояния R_{AB} и глубины потенциальных ям (ε), рассчитанные с помощью (2), (4) при использовании параметров, приведенных в [11]. В скобках приведены экспериментальные значения соответствующих величин

Атомы	R_{AB}, Å	ε, см$^{-1}$	$\varepsilon_{exp}/\varepsilon_{th}$	Ссылка
Ne–Ne	3.09	17.6 (29.4)	1.67	[14]
Ne–Ar	3.43 (3.49)	26.0 (47.0)	1.81	[15]
Ne–Kr	3.55 (3.62)	29.1 (49.7)	1.71	[13]
Ne–Xe	3.73 (3.86)	28.5 (51.5)	1.81	[13]
Ar–Ar	3.76	54.8(99.5)	1.81	[16]
Ar–Kr	3.88 (3.88)	64.3(116.2)	1.81	[17]
Ar–Xe	4.06 (4.07)	71.1(131.0)	1.84	[18]
Kr–Kr	4.01	75.1(139.8)	1.86	[19]
Kr–Xe	4.18 (4.17)	87.9(162.2)	1.85	[18]
Xe–Xe	4.36	100.3(196.1)	1.95	[20]
CH_4–CH_4	4.02	74.0(139.0)	1.88	[21]

Таблица 2. Параметры Леннард-Джонса, описывающие взаимодействия в высококремнистых цеолитах

A–B	σ, Å	ε, кДж/моль
O–Ar	3.23	1.00
O–CH_4	3.35	1.15
O–Kr	3.35	1.16
O–Xe	3.50	1.30

В нашем случае это означает, что эффективное число электронов n для O^- то же самое, что и для нейтрального атома фтора F. Значение n_F было определено интерполяцией с использованием опорных данных для атомов s-оболочки [3] и оказалось равным 3.494.

Важнейшим параметром в потенциальной модели Леннард-Джонса является ван-дер-ваальсовский радиус R. Из экспериментальных данных по рассеянию между атомами кислорода и инертных газов [25] следует, что ван-дер-ваальсовский радиус кислорода $R_O = 1.75$ Å. Следует отметить, что вышеприведенное значение заметно превышает часто используемые оценки Полинга и Бонди, которые соответственно составляют 1.4 и 1.52 Å. Дополнительные аргументы в пользу большего ван-дер-ваальсовского радиуса решеточного кислорода предоставляют недавние квантово-химические расчеты комплекса CH_4–H_2O [26].

Используя параметры решеточного кислорода: $R = 1.75$ Å , $\alpha_1 = 1.19$ Å^3, $n = 3.494$, а также параметры инертных газов и метана, приведенные в [11] и табл. 1 и применяя коэффициент масштабирования $\gamma = 1.77$, мы получили параметры Леннард-Джонса (ε и σ) для описания взаимодействия между решеткой кремниевых цеолитов и адсор-

Таблица 3. Сравнение рассчитанных (I) и экспериментальных (II) изостерических теплот адсорбции в силикалите (Q_{st}, кДж/моль)

A–B	T, K	I	II
Ar	77	16.0	14.4
Ar	306	16.6	16.0
CH_4	300	21.5	20.5
Kr	77	21.3	17.4
Xe	121	28.4	26.6

бированными частицами, которые приведены в табл. 2. Обсуждение других параметризаций приведено в [3, 6].

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ CH_4, Ar, Kr, Xe В СИЛИКАЛИТЕ

Потенциальная функция Леннард-Джонса для взаимодействия между адсорбированными частицами и решеткой цеолитов (табл. 2) была опробована в молекулярно-динамических расчетах адсорбции метана и инертных газов в силикалите. Силикалит представляет собой высококремнистый цеолит ZSM-5 со структурой типа MFI. Элементарная ячейка обладает орторомбической кристаллической группой симметрии *Pnma* и характеризуется решеточными постоянными a = 20.078 Å, b = 19.894 Å и c = 13.372 Å [27] (из этой же работы взяты координаты атомов решетки). Рассчитываемая гетерогенная система состоит из 3456 атомов решетки (2 × 2 × 3 элементарных ячеек) и 96 молекул метана (атомов инертного газа), изначально расположенных в пересечениях прямых и синусоидальных каналов.

На систему были наложены периодические граничные условия. При расчете термодинамических характеристик радиус обрезания для потенциалов, модифицированных согласно методу смещенных сил для сглаживания потенциала и сил на границах области взаимодействия [2], был взят достаточно большим R_{cut} = 19 Å. Влияние обрезания потенциалов на процессы диффузии менее значительно, поэтому для более ресурсоемких расчетов коэффициента диффузии радиус обрезания R_{cut} = 10 Å. При исследовании движения адсорбированных атомов мы пренебрегли колебаниями решетки. Уравнения движения атомов интегрировались при помощи скоростного алгоритма Верле с временным шагом 2 фс. В течение первых 20 пс система приводилась в состояние термодинамического равновесия масштабированием скоростей атомов [2], после этого расчет проводился в микроканоническом (NVE) ансамбле. Изостерическая теплота адсорбции Q_{st} рассчитывалась как [28]

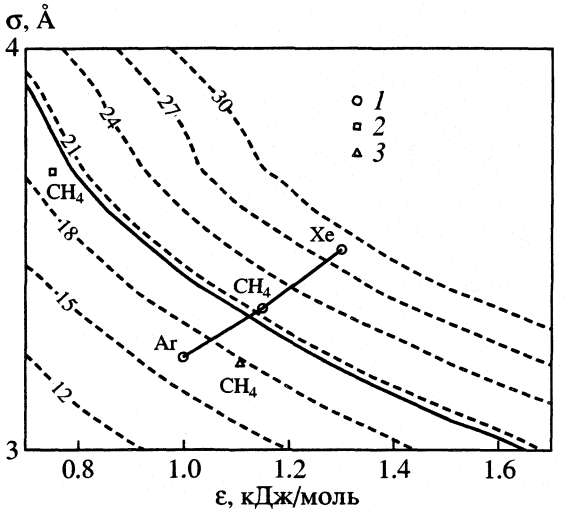
$$Q_{st} = -\langle U\rangle + RT, \quad (5)$$

где $\langle U\rangle$ определялась в молекулярно-динамическом расчете как среднее значение потенциальной энергии взаимодействия адсорбат–решетка, а RT = 2.5 кДж/моль при T = 300 K. При вычислении коэффициента диффузии были использованы 16 статистически независимых расчетов длительностью 100 пс, при этом конечные координаты и скорости атомов из предыдущего расчета брались в качестве начальных условий для нового расчета. Усредненный по направлению коэффициент диффузии рассчитывался через среднеквадратичные смещения молекул:

$$D = \frac{1}{6t}\langle|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2\rangle. \quad (6)$$

Изостерическая теплота адсорбции рассчитана для различных газов с использованием полученных выше параметров и сравнена с экспериментальными данными (табл. 3). Обнаружено общее хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями, взятыми из [3, 9]. Более интересным, чем простой проверочный расчет, нам представляется систематическое исследование зависимости теплоты адсорбции от леннард-джонсовских параметров. Результаты расчетов Q_{st} как функции ε- и σ-параметров представлены на рисунке в виде контуров, обозначенных прерывистой линией. Там же сплошной линией обозначено множество значений леннард-джонсовских параметров, которое приводит к экспериментальному значению теплоты адсорбции для метана, равному 20.5 кДж/моль. С этой линией (рисунок) можно сопоставить различные теоретические значения леннард-джонсовских параметров для метана. На рисунке показано, что существует целое множество параметров Леннард-Джонса, которые дают теплоту адсорбции, соответствующую экспериментально измеренной. Это объясняет большой разброс в параметрах, использованных в молекулярно-динамических расчетах разными авторами [6,7,8]. Так как масса адсорбированного атома не входит в выражение для изостерической теплоты адсорбции (5), то рисунок также может быть использован для сравнения параметров атомов инертных газов.

Нами был также рассчитан коэффициент диффузии метана и ксенона в силикалите и сравнен с экспериментальными данными [7]. Измерение коэффициента диффузии метана в силикалите составляет D = 0.5 Å^2/пс при 293 K и концентрации – восемь молекул на элементарную ячейку [7]. Расчет с вышеописанной параметризацией, дополнительно включающий взаимодействие между молекулами метана, дает значение коэффициента



Зависимости изостерической теплоты адсорбции при 300 K от леннард-джонсовских параметров ε и σ : *1* – предложенных в данной работе, *2* – в [9], *3* – в [8]. Прерывистые линии – рассчитанные теплоты адсорбции (кДж/моль), сплошная – экспериментальное значение Q_{st} = 20.5 кДж/моль, полученное для метана.

диффузии D = 0.68 Å^2/пс. (Все рассчитанные коэффициенты диффузии имеют погрешность 10%, тогда как погрешность измерений в [7] составляет 20%). Теоретическое значение коэффициента диффузии близко к результату молекулярно-динамического расчета D = 0.6 Å^2/пс, представленному совместно с экспериментом в [7] (который использует потенциал Гудбоди). Так как данная параметризация близка к нашей, согласие двух молекулярно-динамических расчетов закономерно. При температуре 152 K, наши расчеты приводят к D = 0.21 Å^2/пс – для метана и D = 0.04 Å^2/пс – для ксенона, экспериментальные значения коэффициентов диффузии – 0.14 и 0.03 Å^2/пс, соответственно).

Таким образом, параметризация, представленная в настоящей работе, несколько переоценивает подвижность частиц, адсорбированных в силикалите, однако следует делать скидки на простоту модели и большую погрешность экспериментальных измерений. Возможное направление систематического улучшения модели поверхности потенциальной энергии состоит во включении индукционной энергии, вклад которой мал, но в то же время неоднороден в каналах силикалита [6]. Благодаря этой неоднородности, индукционное взаимодействие может изменить внутренние барьеры и воздействовать на подвижность адсорбированных частиц.

Таким образом представлена модель Леннард-Джонса для потенциальной энергии взаимодействия между физически адсорбированными атомами инертных газов и метана и решеткой высококремнистых цеолитов. Одним из основных результатов работы является учет вклада дисперсионных членов высоких порядков, который проведен при помощи масштабирования постоянной диполь-дипольного дисперсионного взаимодействия. Принимая во внимание, что в настоящее время отсутствует единая физическая модель адсорбции в цеолитах, пригодная для молекулярно-динамических расчетов, представленное в настоящей работе систематическое рассмотрение ван-дерваальсовского взаимодействия на основе общих принципов описания межмолекулярных сил является необходимым шагом на пути объединения теории, моделирования и эксперимента. Так как предложенное определение потенциала основывается на атомных характеристиках взаимодействующих частиц, оно предполагает явный способ построения потенциалов взаимодействия в различных системах адсорбат-цеолит.

Автор благодарен А. А. Цыганенко за критическое обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demontis P., Suffritti G. B.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2845.
2. *Allen M.P., Tildesley D.J.*// Computer Simulation of Liquids, Clarendon, Oxford. 1989.
3. *Pellenq R. J.-M., Nicholson D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 13339.
4. *Ruthven D.M., Derrah R.I.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972. V. 68. I. P. 2332.
5. *Bezus A.G., Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Du P.Q.* // Ibid. 1978. II. V. 74. P. 367.
6. *Ermoshin V.A., Engel V.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. A. P. 5116.
7. *Jost S., Bär N.-K., Fritzsche S., Haberlandt R., Kärger J.* // Ibid. 1998, V. 102. B. P. 6375.
8. *Goodbody S.J., Watanabe K., MacGowan D. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 1951.
9. *Smit B.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 5597.
10. *Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Shulga A.A.* // Zeolites. 1985. V. 5. P. 261.
11. *Buckingham A.D., Fowler P.W., Hutson J.M.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 963.
12. *Cambi R., Cappelletti D., Liuti G., Pirani F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 1852.
13. *Barrow D.A., Slaman M.J., Aziz R.A.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 5555.
14. *Aziz R.A., Slaman M.J.* // Chem. Phys. 1989. V. 130. P. 187.
15. *Barrow D.A., Aziz R.A.* // J. Chem. Phys. 1988 V. 89. P. 6189.

16. *Aziz R.A.* // Ibid. 1993. V. 99. P. 4518.
17. *Aziz R.A., van Dalen A.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 2413.
18. *Aziz R.A., van Dalen A.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 2402.
19. *Dham A.K., Allnatt A.R., Meath W.J., Aziz R.A.*// Mol. Phys. 1989. V. 67. P. 1291.
20. *Aziz R.A., Slaman M.J.* // Ebid. 1986. V. 57. P. 825.
21. *Reid B.P., O'Loughlin M.J., Sparks R.K.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5656.
22. *Teppen B.J., Miller D.M., Newton S.Q., Schäfer L.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12545.
23. *Pellenq R.J.-M., Nicholson D.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 2499.
24. *Koutselos A.D., Mason E.A.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 2154.
25. *Aquilanti V., Candori R., Pirani F.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 6157.
26. *Szczesniak M.M., Chalasinski G., Cybulski S.M., Cieplak P.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 3078.
27. *van Koningsveld H.* // Acta Cryst. B. 1990. V. 46. P. 731.
28. *June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1508.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1261–1267

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ АРГОН–РУТИЛ

© 2002 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

На основании данных Дрейна и Моррисона по адсорбции аргона на рутиле вычислены функция распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции, а также три параметра локальной изотермы адсорбции: энтропийный фактор, параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий, и параметр, характеризующий зависимость емкости монослоя от температуры. В качестве исходных данных использованы изотерма адсорбции и изотерма интегральной теплоты адсорбции, соответствующие температуре 85 K. Наилучшее описание экспериментальных данных достигнуто при использовании в качестве локальной изотермы адсорбции изотермы квазихимического приближения. Отклонение расчетных кривых от экспериментальных не превысило величины экспериментальной погрешности. Установлено, что расчетная функция распределения, а также расчетное значение двумерной критической температуры слабо зависят от вида использованной в расчетах модели адсорбции.

Важной характеристикой адсорбционных систем с неоднородным адсорбентом является функция распределения адсорбционных центров (ФРЦ) по энергиям адсорбции [1, 2]. При вычислении этой функции из экспериментальных данных необходимо использовать какую-либо модель адсорбции. Поскольку модели адсорбции содержат параметры, которые не могут быть найдены теоретически, в расчетах кроме ФРЦ приходится определять также и значения этих параметров. Обычно ФРЦ определяют, используя в качестве исходных данных одну изотерму адсорбции. При этом такие параметры модели адсорбции, как энтропийный фактор или параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий, задают, полагаясь на те или иные рекомендации. Поскольку подобные рекомендации не имеют под собой серьезного теоретического обоснования, они позволяют получить только грубые оценки параметров.

Таким образом в ядро интегрального уравнения вносится дополнительная погрешность, которая приводит к увеличению погрешности определения ФРЦ. Для того, чтобы исключить этот источник погрешности, можно вместо одной изотермы использовать в качестве исходных данных одновременно несколько изотерм адсорбции или совместно использовать изотермы адсорбции и изотермы интегральных теплот адсорбции. При таком подходе параметры модели адсорбции могут определяться на основе экспериментальных данных одновременно с ФРЦ. Но, как показали попытки одновременного описания данных, снятых при нескольких температурах [3], традиционно используемые при решении обратных задач модели адсорбции не позволяют одновременно описать в пределах экспериментальной погрешности и изотермы адсорбции и изотермы интегральных теплот адсорбции, снятые при нескольких температурах. В данной работе в качестве исходных данных используются изотерма адсорбции и изотерма интегральной теплоты адсорбции, снятые при одной температуре. Тем самым требования к модели адсорбции снижаются. Как показали результаты проведенных расчетов, модели адсорбции позволяют описать одновременно и изотерму адсорбции и изотерму интегральной теплоты адсорбции, снятые при одной и той же температуре, в пределах погрешности экспериментальных данных.

В качестве локальной изотермы адсорбции в данной работе используются изотерма Фаулера–Гуггенгейма, изотерма Хилла–де Бура и изотерма квазихимического приближения. Наилучшее описание экспериментальных данных достигается при использовании в качестве локальной изотермы адсорбции изотермы квазихимического приближения. Так же, как и в случае системы азот–рутил [3], расчетная функция распределения и расчетное значение двумерной критической температуры оказались слабо зависящими от вида использованной в расчетах модели адсорбции.

В литературе отсутствует вывод выражения для интегральной теплоты адсорбции в рамках модели, которая учитывает латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами в квазихимическом приближении и одновременно учитывает вклад полимолекулярной адсорбции. В связи с этим в первой части работы приводится вывод выражения для интегральной теплоты адсорбции, подходящий к этому случаю.

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ

Выведем выражение для интегральной теплоты адсорбции, соответствующее изотермам полимолекулярной адсорбции специфического вида, а именно, изотермам, получающимся в результате преобразования монослойных изотерм адсорбции. Известным примером такого преобразования является преобразование изотермы Ленгмюра в изотерму БЭТ. Изотерма БЭТ может быть получена путем подстановки в уравнение Ленгмюра вместо степени заполнения монослоя (h) выражения $\theta u(x)$ и одновременной подстановки вместо давления (p) выражения $p_0 g(x)$, где θ – степень заполнения всего полимолекулярного слоя, x ($x = p/p_0$) – относительное давление, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата, $u(x) = 1 - x$, $g(x) = x/(1 - x)$ [4]. Аналогично, и другие изотермы монослойной адсорбации могут быть преобразованы в изотермы полимолекулярной адсорбции путем замены h а $\theta u(x)$, а p – на $p_0 g(x)$ [5].

Другим примером подобного преобразования является преобразование изотермы Ленгмюра в модифицированную изотерму Арановича [6]. В этом случае $u(x) = (1 - x)^{0.5}$, а $g(x) = 4(1 - u)/(1 + u)$. Так же, как и первое преобразование, это преобразование может применяться не только к изотерме Ленгмюра, но и к другим изотермам мономолекулярной адсорбции.

Если в изотерме мономолекулярной адсорбции, которая подвергается преобразованию, латеральные взаимодействия учитываются в приближении молекулярного поля, то интегральная теплота адсорбции, соответствующая изотерме полимолекулярной адсорбции полученной в результате преобразования, равна сумме двух членов [6]. Первый член представляет собой интегральную теплоту адсорбции, выделяющуюся в первом адсорбционном слое, а второй – теплоту адсорбции, выделяющуюся в высших адсорбционных слоях. Первый член может быть вычислен на основе уравнения исходной изотермы мономолекулярной адсорбции, а второй оказывается равным произведению количества адсорбата, находящегося в высших адсорбционных слоях, на теплоту конденсации адсорбата. Таким образом, в том случае, когда латеральные взаимодействия описываются в приближении молекулярного поля, интегральная теплота адсорбции, соответствующая изотерме полимолекулярной адсорбции, полученной в результате преобразования, может быть вычислена, если вычисляется интегральная теплота адсорбции, соответствующая исходной изотерме мономолекулярной адсорбции. Теперь нашей целью является доказательство того, что то же самое справедливо и для изотерм мономолекулярной адсорбции любого вида, в том числе и для изотермы квазихимического приближения.

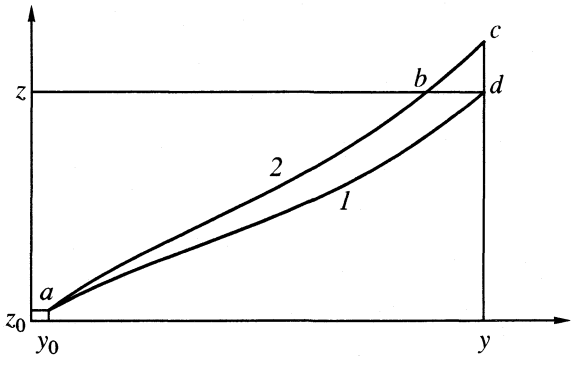


Рис. 1. К доказательству формулы (1): *1* – $z = f(y, \alpha)$, *2* – $z = f(y, \alpha + d\alpha)$.

В ходе доказательства используется следующее соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\Big|_y\left(\int_{y_0}^{y} z\,dy\right) = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\Big|_z\left(\int_{z_0}^{z} y\,dz\right). \qquad (1)$$

Предполагается, что переменные z и y связаны друг с другом функциональной зависимостью $z = f(y, \alpha)$, где α – параметр, причем кривые $z = f(y, \alpha)$ при всех значениях параметра α проходят через точку (y_0, z_0) (рис. 1).

Производная, стоящая в левой части формулы (1), равна пределу отношения

$$s_{acd}/d\alpha \qquad (2)$$

при значении $d\alpha$, стремящемся к нулю, а производная, стоящая в правой части – пределу отношения

$$s_{abd}/d\alpha, \qquad (3)$$

где s_{acd} и s_{abd} – площади криволинейных треугольников acd и abd. Если производная dz/dy отлична от нуля и от бесконечности, то при $d\alpha$ стремящемся к нулю, отрезки bd и cd являются величинами первого порядка малости, а площадь криволинейного треугольника bcd – величиной второго порядка малости. Следовательно, при $d\alpha$ стремящемся к нулю, разность выражений (2) и (3) стремится к нулю, т.е. левая и правая части формулы (1) равны друг другу.

В случае адсорбции идеального газа интегральная теплота адсорбции может быть вычислена по формуле [7]

$$Q = RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_A\left(\int_0^A \ln p\,dA\right), \qquad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, A – величина адсорбции. Переходя в этом выражении

вместо переменной p к переменной x ($x = p/p_0$), перепишем его следующим образом:

$$Q = AE_L + RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_A \left(\int_0^A \ln x dA \right), \quad (5)$$

где E_L ($E_L = RT^2 \partial \ln p_0/\partial T$) – теплота конденсации адсорбата.

Используя (1) выражение (5) можно переписать следующим образом:

$$Q = AE_L - RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_x \left(\int_0^x A d\ln x \right). \quad (6)$$

Далее от переменной x перейдем к переменной g, где g – функция от x, использующаяся при преобразовании монослойной изотермы адсорбции в изотерму полимолекулярной адсорбции. Дифференциал логарифма этой функции как в модели БЭТ, так и в модели Арановича может быть записан следующим образом:

$$d\ln g = d\ln x/u. \quad (7)$$

Обозначая количество адсорбата, находящегося в первом адсорбционном слое, через Γ ($\Gamma = Au$), получим следующее выражение для интегральной теплоты адсорбции:

$$Q = AE_L - RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_g \left(\int_0^g \Gamma d\ln g \right). \quad (8)$$

Снова используя соотношение (1), получим

$$Q = AE_L + RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_\Gamma \left(\int_0^\Gamma \ln g d\Gamma \right) \quad (9)$$

и после преобразования окончательное выражение для интегральной теплоты адсорбции имеет вид

$$Q = (A - \Gamma)E_L + RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\Big|_\Gamma \left(\int_0^\Gamma \ln(p_0 g) d\Gamma \right). \quad (10)$$

Если на изотерме адсорбции $\ln(p) = f(A)$ имеется горизонтальный участок, т.е., если происходит двумерное фазовое превращение, и при этом величина адсорбции заключена в пределах от A_1 до A_2, где A_1 и A_2 – величина адсорбции для разреженной и плотной фаз, то предложенный вывод формулы (10) не проходит, т.к. в этом случае соотношение (1) не выполняется. Чтобы получить (10) в этом случае необходимо теплоту фазового перехода записать в виде отдельного слагаемого

$$Q_v = (A - A_1)RT^2 \frac{\partial \ln p_v}{\partial T}, \quad (11)$$

а затем от переменной p_v последовательно перейти к переменным x_v, g_v, $p_0 g_v$, где p_v – давление насыщения двумерной разреженной фазы, $x_v = p_v/p_0$, $g_v = g(x_v)$.

Первый член в правой части формулы (10) равен произведению количества адсорбата, находящегося в высших адсорбционных слоях, на теплоту конденсации адсорбата. Он определяет теплоту адсорбции, выделяющуюся в высших адсорбционных слоях. Поскольку изотерма полимолекулярной адсорбции получена из изотермы монослойной адсорбции путем замены p на $p_0 g$, подинтегральное выражение во втором члене правой части формулы (10), равное $\ln(p_0 g)$, будет зависеть от Γ точно так же, как $\ln(p)$ зависит от адсорбции в соответствии с исходным уравнением монослойной адсорбции. Таким образом, второй член в правой части (10) представляет собой теплоту адсорбции, выделяющуюся в первом адсорбционном слое, и может быть вычислен с использованием исходной изотермы монослойной адсорбции.

Уравнение изотермы квазихимического приближения может быть записано следующим образом [8]:

$$\ln p = \ln\frac{h}{1-h} + \frac{z}{2}\ln\left(\frac{\beta - 1 + 2h}{\beta + 1 - 2h}\frac{1-h}{h}\frac{1}{x}\right) - \frac{\varepsilon}{RT} - \ln b_0, \quad (12)$$

где h ($h = \Gamma/\Gamma_m$) – степень заполнения монослоя, Γ_m – емкость монослоя, z – координационное число решетки, $\beta = [1 + 4h(1 - h)(x - 1)]^{0.5}$, $x = \exp(\omega/RT)$, ω – параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий, ε – энергия адсорбции, b_0 – энтропийный фактор, являющийся функцией температуры (при решении обратных задач часто предполагается постоянным). Соответствующее данному уравнению монослойной адсорбции уравнение полимолекулярной адсорбции будет отличаться от него тем, что вместо p в нем будет фигурировать $p_0 g$ и, кроме того, заполнение монослоя будет выражаться через заполнение всего слоя: $\Gamma = Au(x)$.

Подставляя правую часть уравнения (12) в (10), интегрируя по Γ и дифференцируя по T, получим следующее выражение для интегральной теплоты адсорбции, соответствующее изотерме квазихимического приближения:

$$Q = (A - \Gamma)E_L + \Gamma\left(\varepsilon - RT^2 \frac{\partial \ln b_0}{\partial T}\right) + \frac{z\omega}{2}\left[\Gamma + \Gamma_m \frac{1-\beta}{2(x-1)}\right]. \quad (13)$$

Если емкость монослоя и параметр ω зависят от температуры, то к выражению (13) должны быть добавлены соответствующие члены:

$$RT^2\frac{\partial \ln \Gamma_m}{\partial T}\left[\ln(1-h)+\frac{z}{2}\ln\left(\frac{\beta+1-2h}{(\beta+1)(1-h)}\right)\right], \quad (14)$$

$$-T\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\frac{z\omega}{2}\left[\Gamma+\Gamma_m\frac{1-\beta}{2(x-1)}\right]. \quad (15)$$

В случае неоднородной поверхности с пятнистой структурой выражение (13) будет играть роль локальной интегральной теплоты адсорбции в уравнении:

$$Q_s(x, T) = \Gamma_m \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} Q(x, T, \varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (16)$$

где Q_s – суммарная интегральная теплота адсорбции, ε_{min}, ε_{max} – минимальное и максимальное значения энергии адсорбции.

В случае неоднородной поверхности с произвольной структурой второй член в правой части (10) может быть вычислен по формуле $Q = H^g - U^s$, где H^g – энтальпия газообразного адсорбата, а U^s – внутренняя энергия адсорбционного слоя, которая следующим образом выражается через энергию Гельмгольца [7]: $U^s = \partial(F^s/T)/\partial(1/T)$. Выражение для энергии Гельмгольца адсорбционного слоя на неоднородной поверхности в квазихимическом приближении приводится в [9, 10].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве исходных данных при вычислении параметров, характеризующих адсорбционное равновесие в системе аргон–рутил, использовались изотермы адсорбции и интегральной теплоты адсорбции, соответствующие 85 K. Таблица экспериментальных значений адсорбции при различных значениях давления приведена в [11]. В расчетах использовалась часть данных, соответствующая относительным давлениям, не превышающим 0.3 (25 экспериментальных точек). Экспериментальные значения интегральной теплоты адсорбции при значениях адсорбции, не превышающих 650 см^3, вычислены при помощи корреляционного уравнения [12]:

$$Q = 0.58754V - 1.2914\times10^{-4}V^2 + \Delta Q.$$

Значения поправочного члена ΔQ сняты с графика [12]. При величине адсорбции, превышающей 650 см^3, экспериментальные значения интегральной теплоты адсорбции восстановлены путем интегрирования зависимости изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции, график которой приведен в [11]. Погрешность в значениях интегральной теплоты адсорбции, появившаяся из-за того, что данные снимались с графика, по нашим оценкам, не превышает 1 Дж. При помощи таблицы значений адсорбции как функции давления составлена таблица значений интегральной теплоты адсорбции как функции давления при тех же 25 значениях давления.

Параметры модели адсорбции подобрали таким образом, чтобы значения расчетных значений адсорбции и интегральной теплоты адсорбции как можно меньше отличались от экспериментальных значений. Расчетные значения адсорбции вычисляли по формуле

$$A_s(x, T) = \Gamma_m \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} \theta(x, T, \varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (17)$$

а расчетные значения интегральной теплоты адсорбции – по (16).

В качестве локальной изотермы адсорбции использовали изотермы Фаулера–Гуггенгейма, Хилла–де Бура и квазихимического приближения (КХП). Выражение для локальной интегральной теплоты адсорбции, соответствующее изотермам Фаулера–Гуггенгейма и Хилла–де Бура, в случае пятнистой поверхности, имеет следующий вид [3]:

$$Q = (A-\Gamma)E_L + \Gamma\left(\varepsilon - RT^2\frac{\partial \ln b_0}{\partial T}\right) + \omega\frac{\Gamma h}{2}\left(1 - T\frac{\partial \ln(\omega/\Gamma_m)}{\partial T}\right) - RT^2\frac{\partial \Gamma_m}{\partial T}f(h). \quad (18)$$

Функция $f(h)$ равна $-\ln(1-h)$ в модели Фаулера–Гуггенгейма и $h/(l-h)$ – в модели Хилла–де Бура. Изотермы монослойной адсорбции преобразованы в изотермы полимолекулярной адсорбции при помощи функций $u(x)$ и $g(x)$, соответствующих модели БЭТ ($u(x) = 1-x$, $g(x) = x/(1-x)$).

Функция, подлежащая минимизации, имеет следующий вид:

$$r = \sum_i\left[A_s^i - \sum_j \theta(p^i, T^i, \varepsilon^j)\Gamma_m\rho^j H\right]^2 + \sum_i\left[Q_s^i - \sum_j Q(p^i, T^i, \varepsilon^j)\Gamma_m\rho^j H\right]^2, \quad (19)$$

где A_s^i – экспериментальное значение адсорбции при p^i, Q_s^i – экспериментальное значение интегральной теплоты адсорбции при p^i, ε^j – узлы квадратурной формулы, ρ^j – значения функции распределения в узлах квадратурной формулы, H – расстояние между узлами квадратурной формулы.

В качестве неизвестных рассматривали величины $\Gamma_m\rho^j$ и три параметра локальной изотермы ад-

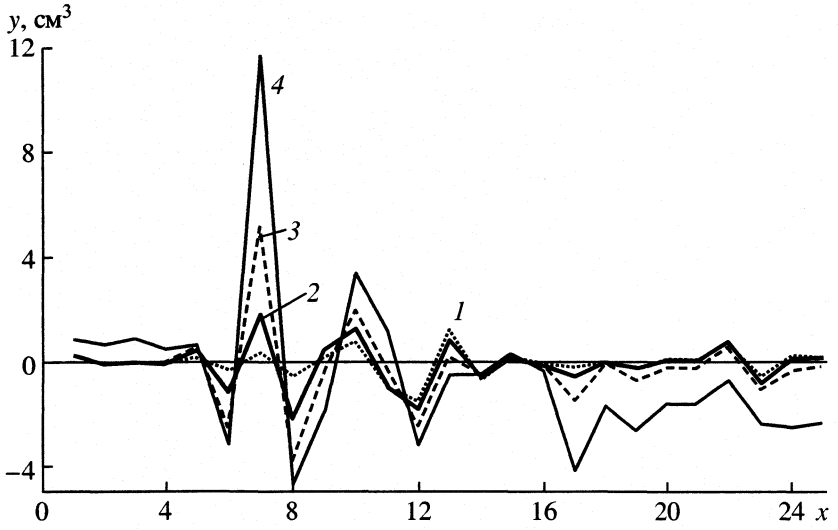


Рис. 2. Отклонение экспериментальных значений адсорбции от значений, рассчитанных в модели КХП при различных значениях параметра регуляризации $\alpha = 8 \times 10^3$ (*1*), 5.4×10^4 (*2*), 2.3×10^5 (*3*), 1.4×10^6 (*4*); *x* – номер экспериментальной точки, *y* – отклонение.

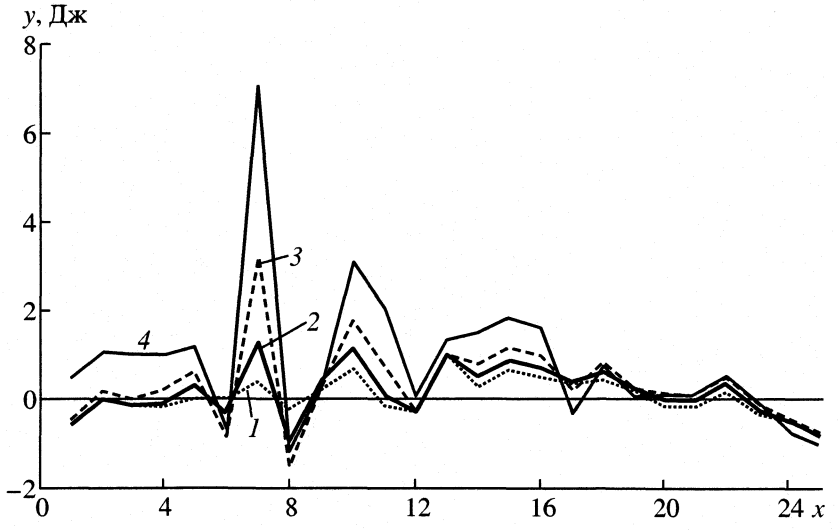


Рис. 3. Отклонение экспериментальных значений интегральной теплоты адсорбции от значений, рассчитанных в модели КХП при различных значениях параметра регуляризации. Обозначения см. рис. 2.

сорбции: энтропийный фактор, параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий, и производную $d(\ln\Gamma_m)/d(1/T)$. Предполагали, что производная $d(\ln\omega)/d(1/T)$ равна $d(\ln\Gamma_m)/d(1/T)$; это эквивалентно предположению о том, что отношение ω/Γ_m не зависит от температуры.

Регуляризацию задачи осуществляли путем прибавления к правой части (19) дополнительного члена

$$\alpha \sum_j [\Gamma_m \rho^j]^2 H, \qquad (20)$$

где α – параметр регуляризации [13]. Строго обоснованный выбор параметра регуляризации возможен только в том случае, если известны количественные характеристики погрешности экспериментальных данных и степени адекватности математической модели [14]. В нашем случае обе эти характеристики неизвестны, поэтому мы выбрали параметр α не вполне строго путем анализа отклонений расчетных значений адсорбции от экспериментальных значений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2, 3 показано, как меняются отклонения расчетных значений адсорбции и интегральной теплоты адсорбции от экспериментальных значений при изменении параметра регуляриза-

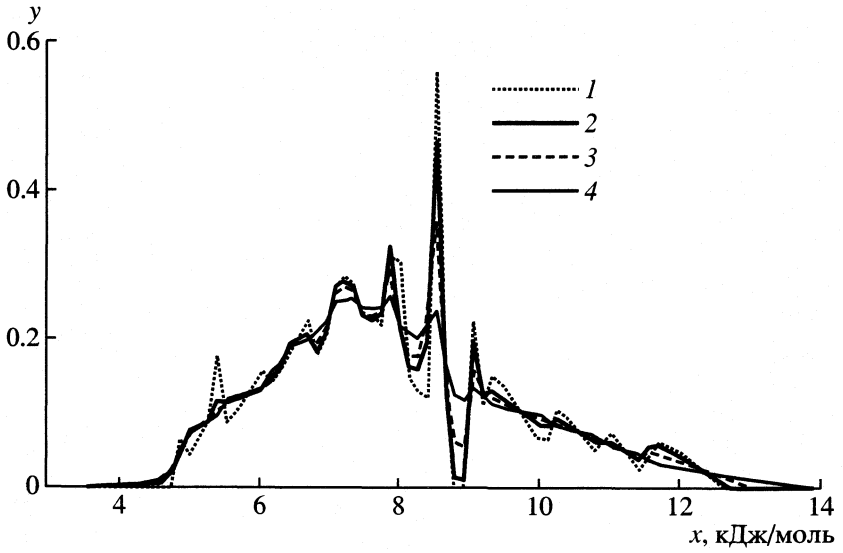


Рис. 4. Функции распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции, полученные с использованием изотермы КХП при различных значениях параметра регуляризации: x – энергия адсорбции, y – плотность распределения. Остальные обозначения см. рис. 2.

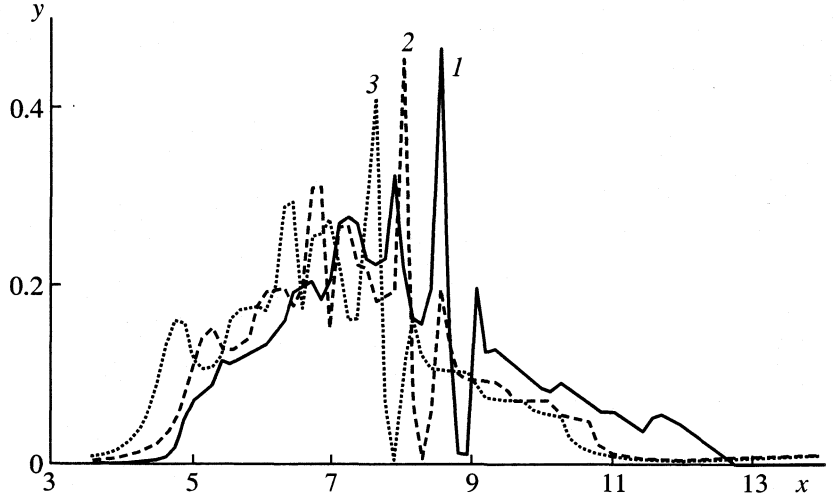


Рис. 5. Функции распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции, полученные с использованием различных локальных изотерм адсорбции: КХП (*1*) – изотерма Фаулера–Гуггенгейма (*2*), Хилла–де Бура (*3*). Обозначения осей см. рис. 4.

ции. При малых значениях параметра α отклонения адсорбции носят случайный характер (рис. 2, кривая *1*). При увеличении параметра α появляются систематические отклонения (рис. 2, кривая *3*). На кривой *4* отклонения имеют ярко выраженный систематический характер. В качестве оптимального значения параметра регуляризации мы выбрали то значение, при котором систематические

Оптимальные значения параметров b_0, ω, n для трех моделей адсорбции

Модель	$b_0 \times 10^7$,Торр$^{-1}$	$\omega \times 10^{-3}$, Дж/моль	n	Γ_m, см^3	$T_{кр}$, K
I	4.3×10^{-7}	0.94	25.5	748	82.0
II	9.8×10^{-7}	2.80	44.2	782	84.4
III	12×10^{-6}	4.66	34.8	962	83.4

Обозначение моделей: I – квазихимического приближения, II – Фаулера – Гуггенгейма, III – Хилла – де Бура.

отклонения только начинают появляться. Этому значению α соответствует кривая *2* на рис. 2.

Отклонения теплоты адсорбции, изображенные на рис. 3, имеют систематический характер даже при самых малых значениях параметра α. Причиной этого может быть либо наличие систематической погрешности в исходных данных, которая могла появиться при снятии данных с графика, либо неадекватность модели (она не совсем правильно воспроизводит зависимость адсорбции от температуры).

На рис. 4 изображены распределения, соответствующие тем же значениям параметра регуляризации, что и отклонения на рис. 2 и 3. Распределение, соответствующее оптимальному значению параметра α (рис. 4, кривая *2*), все еще имеет большое число максимумов и минимумов. Если исходить из того, что реальное распределение должно быть более гладким, то оптимальное значение параметра α следовало бы взять больше того, которое выбрано нами. Но полностью сгладить все мелкие максимумы и минимумы не удается даже при переходе к распределению, изображенному кривой *4* которое, как видно из рис. 2 и 3, описывает данные неудовлетворительно. Поэтому мы считаем распределение, изображенное кривой *2* оптимальным, несмотря на то, что оно недостаточно гладко.

Распределения, полученные при использовании изотерм Фаулера–Гуггенгейма и Хилла–де Бура, которые изображены на рис. 5, близки по форме к распределению, полученному с использованием изотермы КХП, но сдвинуты относительно него вдоль оси энергий на ~0.5 кДж и на ~1 кДж соответственно. В качестве оптимального было выбрано распределение, полученное с использованием изотермы КХП, так как эта модель описывает данные лучше. Минимальное значение невязки r, полученное по модели Фаулера–Гуггенгейма, в 2.5 раза, а полученное по модели Хилла–де Бура – в 6 раз превышают значение, полученное по модели КХП.

На рис. 6 изображены экспериментальные точки и расчетные кривые, полученные с использованием изотермы КХП при оптимальном значении параметра α. В таблице приведены оптимальные значения параметров b_0, ω, n ($n = d(\ln\Gamma_m)/d(1/T)$), а также емкость монослоя и двумерная критическая температура аргона для трех моделей адсорбции. При вычислении двумерной критической температуры предполагалось, что в диапазоне от $T_{кр}$ до 85 K параметр ω зависит от температуры по линейному закону. Координационное число решетки, фигурирующее в модели КХП, было принято равным 4, поэтому суммарная энергия взаимодействия адсорбированных молекул аргона с соседями по модели КХП равна значению ω, приведенному в таблице, умноженному на 4, т.е. 3.76 кДж/моль.

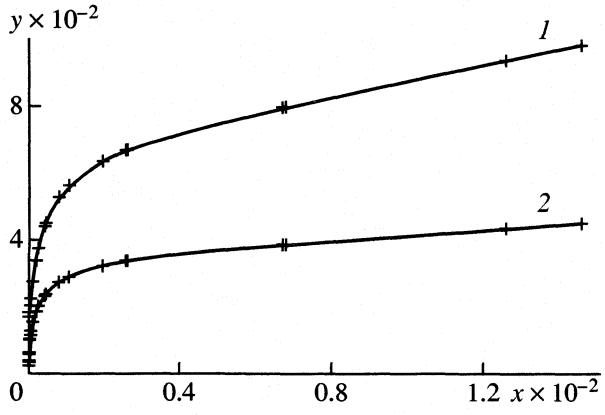


Рис. 6. Изотермы адсорбции (*1*) и интегральной теплоты адсорбции (*2*). Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет; x – давление в мм рт. ст., y – адсорбция в см^3, приведенных к нормальным условиям, и интегральная теплота адсорбции в джоулях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption on Heterogeneous Surfaces. L.: Acad. Press, 1991.
2. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Изд-во Наука, 1989. 288 с.
3. *Шкилев В.П.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Heuchel M., Jaroniec M., Gilpin R.K., Brauer P. et al.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2537.
5. *Биби Р.А., Киселев А.В., Ковалева Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 708.
6. *Шкилев В.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 328.
7. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
8. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. 486 с.
9. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1395.
10. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1995. Т. 6. № 7. С. 127.
11. *Drain L.E., Morrison J.A.* // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 840.
12. *Morrison J.A., Los J.A., Drain L.E.* // Ibid. 1951. V. 47. P. 1023.
13. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
14. *Леонов А.С., Ягола А.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1995. Т. 36. № 4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1268–1273

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64:536.7:678.19

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТАЦИИ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНОГО КАТИОНИТА КРС-8п

© 2002 г. Е. А. Крылов, А. В. Макаров, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, С. В. Буровцева

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 17.10.2001 г.

Двумя экспериментальными методами проведено раздельное определение гидратационной и "свободной" воды в равновесно набухшем катионите КРС-8п (в H- и Na-формах): 1) калориметрическим – по разности всей массы воды, введенной в безводный ионит, и массы закристаллизовавшейся в нем воды при 273 K; 2) по результатам анализа изотерм сорбции пара воды ионитом в интервале 270–333 K. Приведено найденное указанными методами равновесное содержание гидратационной и "свободной" воды в указанных формах катионита в зависимости от температуры. Предложено обоснование двухфазности равновесно набухшего в воде изученного катионита. По экспериментально полученным изотермам сорбции пара воды ионитом рассчитаны термодинамические функции процесса гидратации H- и Na-форм катионита КРС-8п.

Изучению взаимодействия ионитов с водой посвящено большое количество работ (например, [1–7]). Однако до последнего времени, хотя и признано существование в набухшем ионите гидратационной ("связанной") и "свободной" воды, не было методов, позволяющих четко разделить их количества в набухшем ионите. В большинстве исследований приводится лишь суммарное содержание воды в них. Более того, даже термодинамические характеристики процессов гидратации ионитов в ряде указанных работ рассчитаны с учетом суммарного содержания воды в изучавшихся объектах, тогда как "свободная" вода в гидратации не участвовала. В частности, в [1, 2] для вычисления термодинамической активности безводного ионита в системах ионит–вода по активности воды применялось уравнение Гиббса–Дюгема, применимое только к однофазным системам (растворам). Так что с проблемой раздельного определения гидратационной и "свободной" воды в ионитах непосредственно связана проблема их фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионит КРС-8п представляет собой сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % *п*-дивинилбензола. Полная обменная емкость катионита 5.1×10^{-3} кг-экв/кг. Предварительно катионит тщательно очищали от примесей мономеров и металлов по методике [8, 9]. Катионит в Na-форме получали динамическим методом, пропуская 0.5 н. водный раствор хлорида натрия через водородную форму катионита до установления равновесия (равенства концентраций вводимых ионов на входе и выходе колонки). Отмывку катионита от необменно-сорбированного металла проводили деионизированной водой, а остаток отсасывали. Суммарное количество воды, поглощенное указанными формами КРС-8п определяли по разности масс соответствующих набухших и безводных образцов. Смеси образцов катионита с различными количествами воды готовили путем выдерживания их в эксикаторе в парах воды в течение различного времени.

Равновесное содержание гидратационной воды в ионите (растворимость ее в ионите), определяли калориметрическим методом [10, 11], основанным на определении массы воды, кристаллизующейся в полимере (ионите) при данной температуре (273 K), по энтальпии плавления массы предварительно образовавшихся кристаллов "свободной" воды. Для этого образец набухшего в деионизированной воде катионита помещали в калориметрическую ампулу вакуумной адиабатической установки для измерения теплоемкости [10, 12, 13] и охлаждали его до 80 K (12 K). При этом вся "свободная" вода (не растворившаяся в катионите) закристаллизовывалась. В последующем процессе ввода энергии в калориметр при 273 K проявлялся скачок теплоемкости (C_p) и разрыв графика $C_p = f(T)$, соответствующий плавлению закристаллизовавшейся "свободной" воды (рис. 1). По отношению найденной энтальпии плавления массы "свободной" воды в образце ионита к удельной энтальпии плавления индивидуальной воды (332.4 Дж/г при 101.3 кПа) определяли количество "свободной" воды в образце (табл. 1), а разность всего количества воды, введенной в безводный образец ионита, и найденного количества "свободной" воды в нем представляла собой количество гидратационной воды (гидратационная

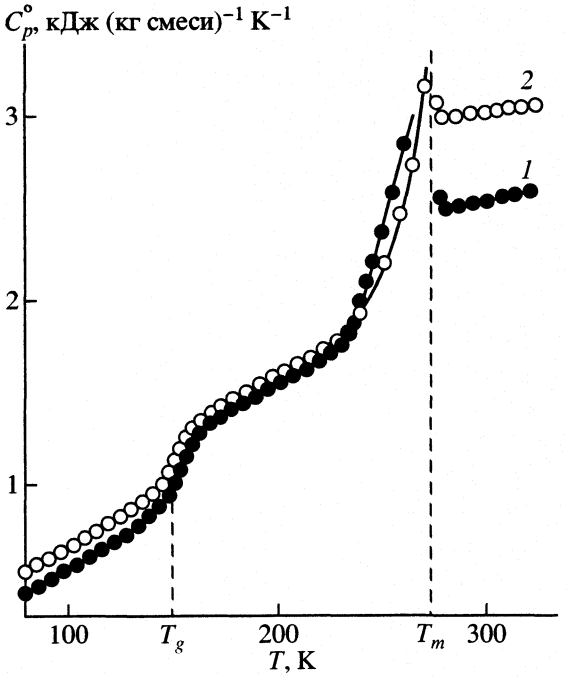


Рис. 1. Теплоемкости смесей водородной формы катионита КРС-8п с водой; *1* – 30.1, *2* – 49.8 мас. % воды.

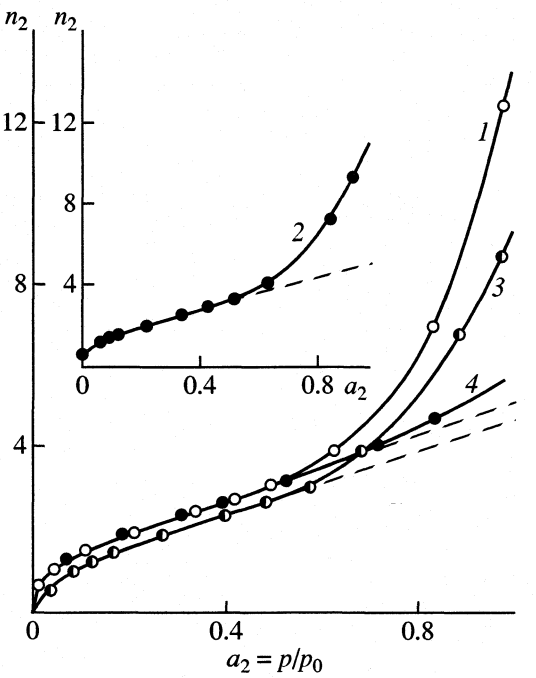


Рис. 2. Изотермы сорбции воды с натриевой формой катионита КРС-8п при 298 (*1*), 313 (*2*), 333 (*3*) и 270 K (*4*); n_2 – число кг-молей воды на условный кг-экв. ионита, p – давление пара воды над образцом катионита, p_0 – давление пара индивидуальной воды.

вода в ионите не кристаллизуется и, следовательно, к плавлению отношения не имеет).

Второй примененный нами метод раздельного определения гидратационной и "свободной" воды в ионите основан на детальном анализе экспериментальных изотерм сорбции воды, т.е. концентрационной зависимости давления пара воды над ионитом. Именно построение соответствующих изотерм использовали для изучения гидратации ионитов в работах [1–6], в которых, как уже отмечено выше, за массу гидратационной воды принимали суммарную массу гидратационной и "свободной" воды в ионите вследствие отсутствия метода их раздельного определения.

Наш вариант метода изотерм сорбции воды ионитом [10, 11] отличается способом обработки соответствующих экспериментальных данных. Указанные изотермы мы строили по 10–15 экспериментальным точкам, каждая из которых представляла результат самостоятельного эксперимента – измерения равновесного давления пара воды над образцом ионита с определенным содержанием воды при заданной температуре. В экспериментах по изучению изотерм сорбции измеряли давление пара тензиметрическим вариантом статического метода в области 270–333 K с точностью 5 Па [11, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования изотерм сорбции воды H- и Na-формами катионита представлены на рис. 2 и 3 и в табл. 2 и 3. Детальный анализ полученных изотерм сорбции (рис. 2, 3) позволил обнаружить следующую закономерность. Оказалось, что на каждой изотерме можно выделить три характерных участка: первый относится к области активности воды от 0 до 0.2–0.3 и характеризуется сравнительно сильным подъемом изотермы, обусловленым присоединением к катиониту первых молей воды, энергетически наиболее

Таблица 1. Калориметрические данные о равновесном количестве гидратационной воды в катионите КРС-8п при 273 K

Форма	m, г	m_1, г	$\Delta H_{пл}$, кДж	m_2, г	c	n_2
H	7.5425	3.7759	0.786, 0.787	2.360	27.4	4.1
Na	5.2459	2.3111	0.393, 0.389	1.172	28.0	4.8

Обозначения: m – масса образца, m_1 – суммарная масса воды в образце, m_2 – масса кристаллов воды, c (мас. %) и n_2 (кг-моль воды/условный кг-экв. катионита) – равновесное количество гидратационной воды, $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления кристаллов воды.

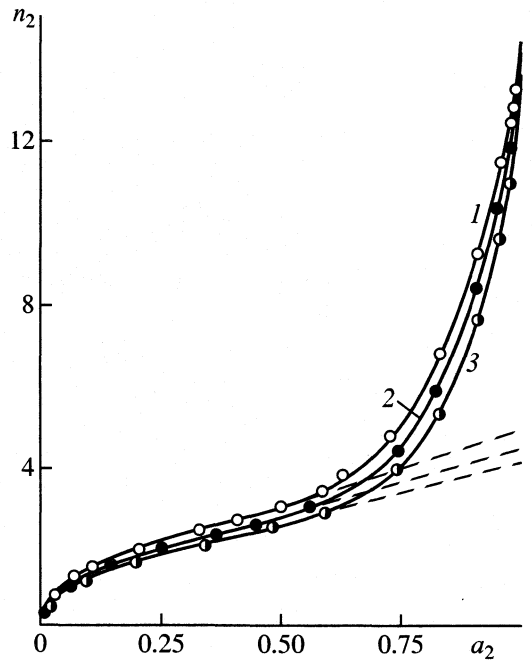


Рис. 3. Изотермы сорбции воды с катионитом КРС-8п с разной степенью замещения ионов водорода сульфоксильных ионогенных групп катионита ионами натрия: *1* – 100, *2* – 48, *3* – 0%; 298 K.

прочно связанных с ионогенными группами его; второй представляет собой практически линейную зависимость активности сорбированной воды (a_2) от ее концентрации (n_2): $a_2 = p/p_0 = f(n_2)$, в области p/p_0 от 0.2–0.3 до 0.7–0.8; третий характеризуется выпуклой по отношению к абсциссе кривой, резко поднимающейся в области p/p_0 от 0.7–0.8 до 1.

Прямолинейную часть изотермы мы отнесли к сорбции ионитом гидратационной воды, а выпуклую – к сорбции "свободной" воды. Это соответствует тому, что изотермы сорбции воды ионитами, полученные при 270 K, когда "свободная" вода вымерзает, практически линейны (рис. 2). Так что интерполяция линейной части изотермы до пересечения с правой ординатой определяет равновесное количество гидратационной воды в ионите, а пересечение экстраполированной экспериментальной изотермы с той же ординатой указывает суммарное количество воды, сорбированное ионитом. Таким образом, равновесное количество "свободной" воды в ионите является разностью суммарного количества воды и количества гидратационной воды в нем.

Итак, описанный выше вариант метода изотерм сорбции воды ионитом позволил раздельно определить равновесные количества гидратационной и "свободной" воды в нем. Нечто подобное делали авторы [15] при изучении взаимодействия воды с целлюлозой. Однако с целью выделения из изотермы сорбции части, обусловленной собственно гидратацией, они применили метод линеаризации изотермы, построив ее в координатах $\lg n_2 - p/p_0$. При этом авторы [15] считают, что если экстраполировать прямолинейную часть изотермы до $p/p_0 = 1$, то можно получить значение истинной сорбции воды целлюлозой, т.е. исключить капиллярную конденсацию.

В табл. 2 также сравниваются результаты определения содержания гидратационной воды в ряде катионитов двумя описанными выше методами. Различие соответствующих данных для одной и той же формы катионита, полученных калориметрически при 273 K и по изотерме сорбции пара при 270 K, находится в пределах суммарной погрешности этих методов (5%), что подтверждает принципиальную надежность их. Как видно из табл. 2, равновесное содержание гидратационной воды в H- и Na-формах катионита КРС-8п в интервале 270–333 K слабо изменяется с ростом температуры, в отличие от равновесного количества "свободной" воды (табл. 3). Повышение температуры катионита ослабляет адсорбцию им микрокапель "свободной" воды. Это должно приводить к понижению содержания "свободной" воды в ионите, что и наблюдается (табл. 3).

Интересно было изучить, как влияет степень замещения водорода ионогенных групп на ионы натрия в катионите КРС-8п на равновесное содержание гидратационной и "свободной" воды в нем. Интересно также было сравнить полученные эффекты для сильнокислотного сульфоксильного катионита КРС-8п и слабокислотного карбоксильного катионита СГ-1 [9]. Из полученных данных (табл. 2, 3) следует, что увеличение степени замещения ионогенного водорода на натрий в СГ-1 приводит к существенному росту равновесных количеств гидратационной и "свободной" воды в нем, тогда как для КРС-8п этот эффект проявляется слабо. Указанная зависимость в том и другом случаях аддитивна относительно степени замещения. Сильное различие H- и Na-форм СГ-1 по содержанию в них равновесных количеств гидратационной и "свободной" воды обусловлено тем, что набухшая в воде H-форма СГ-1 диссоциирована очень слабо, тогда как Na-форма диссоциирована практически нацело. Такого сильного различия не наблюдается в случае сильнокислотного катионита КРС-8п, так как обе его формы диссоциированы практически полностью [8, 9].

Из изложенного выше экспериментального материала ясно, что находящиеся в равновесно набухшем ионите гидратационная и "свободная" вода различаются по следующим свойствам.

1. Гидратационная воды распределена в системе ионит–вода молекулярно (растворена) и образует с ионогенными группами ионита ион-дипольные и другие межмолекулярные связи. "Свободная" же

Таблица 2. Зависимость равновесного содержания гидратационной воды в ионитах КРС-8п и СГ-1 от эквивалентной доли натрия в них

α	273 K	270 K	298 K	313 K	333 K
катионит КРС-8п					
0.0	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0
0.19	–	4.3	4.4	4.2	4.1
0.48	–	4.5	4.5	4.4	4.3
0.77	–	4.7	4.6	4.6	4.5
1.0	4.8	5.1	5.0	4.8	4.6
катионит СГ-1					
0.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0
0.24	3.8	3.6	3.5	3.5	3.3
0.53	5.4	5.2	5.1	5.1	5.0
0.71	5.7	5.5	5.5	5.4	5.3
0.86	6.7	6.3	6.5	6.3	6.2
1.0	7.0	6.6	7.2	7.1	6.7

Примечание. Эквивалентная доля натрия в ионите α – доля замещения натрием водорода ионогенных групп КРС-8п и СГ-1. Значения α = 0.0 и 1.0 соответствуют H- и Na-формам. При 273 K данные (кг-моль воды/условный к-экв. ионита) получены по энтальпии плавления "свободной" воды, для других температур – по концентрационной зависимости активности воды в ионите. За условный кг-экв. ионита принята его масса, содержащая 1 кг-экв. ионогенных групп.

вода распределена в такой системе микрокапельно или в виде очень тонких пленок. Она адсорбирована в "свободном" объеме ионита – капиллярах, меж- и внутримолекулярных порах.

2. Гидратационная вода в ионите не кристаллизуется, "свободная" же вода в нем закристаллизовывается при $T \leq 273$ K.

3. Равновесное содержание гидратационной воды в ионите слабо понижается, тогда как равновесное содержание "свободной" воды в ионите значительно уменьшается с ростом температуры.

Исходя из описанных выше экспериментальных данных о свойствах равновесно набухшего в воде органического ионита и сравнительного анализа свойств и роли гидратационной и "свободной" воды в нем, мы полагаем, что набухший в воде ионит является двухфазной системой, состоящей из фазы гидратированного ионита и фазы "свободной" воды (микрокапель и (или) очень тонких пленок ее), адсорбированной в микропорах и капиллярах ионита. Следует отметить, что в этом случае равновесно набухший в воде ионит представляет собой указанный А.И. Русановым [16] тип двухфазных систем, в которых одна из фаз является адсорбентом другой. Это предположение хорошо иллюстрируют полученные на основе экспериментальных данных диаграммы физических состояний систем Na-форма катионита КРС-8п – вода и H-форма катионита КРС-8п – вода (в качестве иллюстрации на рис. 4 приведена диаграмма системы Na-форма КРС-8п – вода). Кривая *akb* описывает зависимость температуры стеклования катионита (T_g) от концентрации воды в нем. При этом прямолинейность и параллельность отрезка *kb* оси абсцисс указывают, что концентрация, отвечающая точке *k* – это равновесная концентрация гидратационной воды в катионите, так как при дальнейшем увеличении со-

Таблица 3. Зависимость равновесного содержания "свободной" воды в катионитах КРС-8п и СГ-1 от эквивалентной доли натрия в них

α	270 K	298 K	313 K	333 K
катионит КРС-8п				
0.0	5.2	7.2	6.2	4.3
0.19	–	7.3	6.3	4.4
0.48	–	7.4	6.3	4.5
0.77	–	7.6	6.4	4.6
1.0	0.8	7.7	6.5	4.7
катионит СГ-1				
0.0	0.3	3.3	3.1	3.8
0.24	–	6.4	6.0	3.8
0.53	0.6	8.2	7.3	4.9
0.71	–	11.4	9.7	6.4
0.86	–	12.1	10.2	7.2
1.0	0.8	13.9	11.6	8.0

Таблица 4. Термодинамические характеристики (±0.5 кДж/условный кг-экв. катионита) процесса гидратации водородной и натриевой форм катионита КРС-8п при 298 K

n_2	$-\Delta G°$	$-\Delta H°$	$-T\Delta S°$
Na-форма			
0.5	6.5	8.5	2.0
1	11.5	14.0	2.5
2	17.5	22.0	4.5
3	19.5	26.0	6.5
4	20.5	27.5	7.0
4.8	21.5	28.0	6.9
H-форма			
0.5	6.0	7.5	1.5
1	10.5	13.0	2.5
2	16.0	20.2	4.0
3	18.0	24.0	6.0
4	19.0	25.5	6.5
4.1	19.5	25.5	6.0

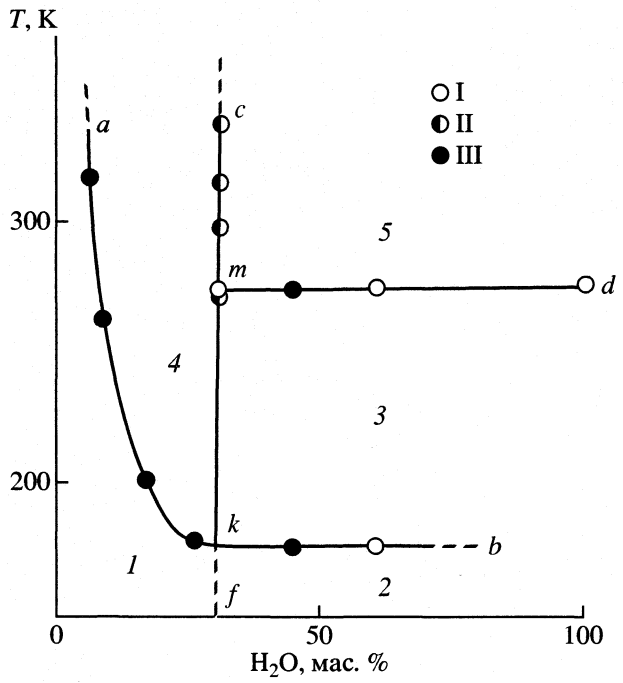


Рис. 4. Диаграмма физических состояний системы натриевая форма катионита КРС-8п–вода по калориметрическим данным (I), по давлению пара (II) и по данным ДТА (III), остальные обозначения в тексте.

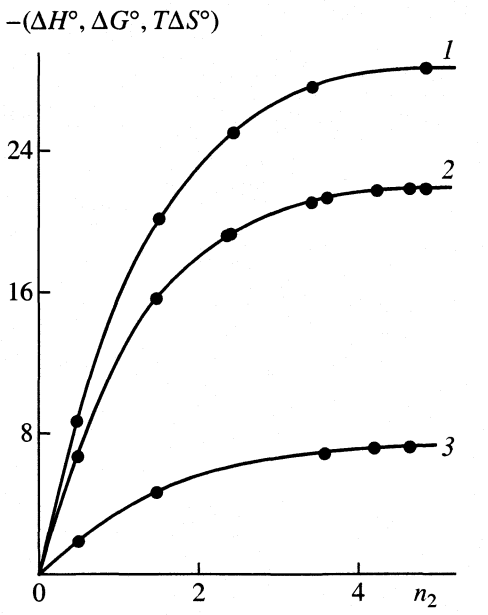


Рис. 5. Термодинамические функции процесса гидратации натриевой формы катионита КРС-8п при 298 K: *1* – $\Delta H°$, *2* – $\Delta G°$, *3* – $\Delta S°$, кДж/условный кг-экв. ионита.

держания воды в системе величина T_g катионита не изменяется (от содержания "свободной" воды значение T_g не зависит). Так что линия *cmkf* отделяет однофазные области (*1*, *4*) системы (гидратированный катионит без "свободной" воды) от двухфазных областей (смесей гидратированного катионита с микрокапельно распределенной в его каркасе "свободной" водой). Линия *md* разделяет области, в которых "свободная" вода катионита находится в жидком (область *5*) и кристаллическом (области *2* и *3*) состояниях.

Таким образом, на диаграммах области *1* и *4* относятся к гидратированному катиониту в стеклообразном (*1*) и высокоэластическом (*4*) состояниях; области *2* и *3* – к смеси кристаллической воды с гидратированным катионитом в стеклообразном (*2*) и высокоэластическом (*3*) состояниях; область *5* – смеси высокоэластического гидратированного катионита с жидкой водой.

Из экспериментально полученной зависимости активности воды в H- и Na-формах (рис. 1, 2) катионита КРС-8п в интервале 270–333 K определены термодинамические характеристики процессов их гидратации по следующим уравнениям:

$$\ln\frac{a_1}{x_1} = -\int_0^{x_2}\frac{x_2}{x_1}d\ln\frac{a_2}{x_2}, \qquad (1)$$

$$\Delta\mu_1^\circ = RT\ln a_1, \quad \Delta\mu_2^\circ = RT\ln a_2, \qquad (2)$$

$$\Delta G^\circ = x_1\Delta\mu_1^\circ + x_2\Delta\mu_2^\circ, \qquad (3)$$

$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ, \qquad (4)$$

где a_1 и a_2 – активности катионита и воды в набухшем катионите; x_1 и x_2 – мольные доли катионита и воды; μ_1° и μ_2° – химические потенциалы катионита и воды. Решение уравнения (1) осуществляли путем графического интегрирования зависимости $x_2/x_1 = f(\ln(a_2/x_2))$ с помощью персонального компьютера (по специальной программе). Энтальпию процесса определяли непосредственно в микрокалориметрах ДАК-1-1 и ДМК-1 по методике [10].

Некоторые полученные результаты представлены в табл. 4 и на рис. 5. Видно, что зависимости как энтальпии гидратации ($\Delta H°$), так и изменения функции Гиббса ($\Delta G°$) процесса гидратации от содержания воды в катионите графически представляют собой кривые с насыщением (рис. 5), которое относится к равновесному содержанию гидратационной воды в ионите. Так что получение указанной зависимости термодинамических функций может быть еще одним методом определения равновесного количества гидратационной воды в ионите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gregor H.P.* Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.H. // J. Colloid. Sci. 1952. № 1. P. 511.
2. *Gregor H.P.* Sundheim B.R., Waxman M.H. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
3. *Japanse S., Dolar D.* // J. Phys. Chem. (BRD). 1959. B. 21. № 5–6. S. 376.
4. *Covindan R.A.* // Indian J. Technol. 1964. V. 2. № 11. P. 361.
5. *Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д., Думанский А.В.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 3. С. 161.
6. *Новицкая Л.В., Солдатов В.С., Сосинович З.И.* // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 3. С. 583.
7. *Манк В.В., Лещенко В.П., Куриленко О.Д., Зубенко Н.Ф.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 377.
8. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
9. *Крылов Е.А.* Термодинамика гидратации органических катионообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: НГТУ, 1997.
10. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya. et al.* // Acta Polym. 1983. V. 34. № 8. P. 482.
11. *Крылов Е.А., Рабинович И.Б.,* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 720.
12. *Скуратов М.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ 1964. Ч. 1; 1966.Ч. 2.
13. *Колесов В.П.* Основы термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1996.
14. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
15. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 96–102.
16. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 9–10.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1274–1276

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.54:54-386:547.294+546.666

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУТИРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2002 г. В. Т. Панюшкин, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленов, М. М. Арутюнян

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 13.11.2001 г.

Методом калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта определены тепловые эффекты взаимодействия растворов хлорида эрбия и масляной кислоты при ионной силе 0.5 и 298.15 K. Из полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования $ErAn^{2+}$, $ErAn_2^+$ и $ErAn_3$ в водных растворах при 298.15 K и ионной силе 0.5.

Информация о термодинамических характеристиках комплексообразования редкоземельных элементов РЗЭ с масляной кислотой (HAn) немногочисленна и противоречива. Так в работе [1] приводятся константы устойчивости $NdAn^{2+}$($\lg K$ = = 1.29) и $YbAn^{2+}$($\lg K$ = 1.23), определенные кинетическим методом. Авторами [2] методом ЯМР ^1H спектроскопии получена константа устойчивости $NdAn^{2+}$($\lg K$ = 2.04) при 20°C и ионной силе μ = 0.20. Из результатов потенциометрического изучения взаимодействия Er^{3+} с масляной кислотой в водных растворах получена константа устойчивости $ErAn^{2+}$ при μ = 1 ($\lg K$ = 1.29) [3]. Энергетические характеристики комплексов РЗЭ с масляной кислотой в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали хлорид эрбия "х.ч." и *n*-масляную кислоту "ч.". Масляную кислоту очищали перегонкой (т. кип. 436.6 K, показатель преломления n_D = 1.3966). Концентрацию масляной кислоты устанавливали кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. Содержание эрбия в рабочих растворах определяли комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым. Значения pH регулировали добавлением к растворам масляной кислоты бескарбонатного раствора KOH, измеряли иономером ЭВ-74 при 298.15 K с точностью ±0.05 единиц pH, до и после каждого калориметрического опыта. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord UV ViS, в области нахождения полосы спектральных частот поглощения (СЧП) иона Er^{3+} (переход $^2H_{1/2}$ + + $^4S_{3/2} \leftarrow\!\!- {}^4I_{15/2}$).

Энтальпии взаимодействия определяли на установке калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта и автоматической записью кривой температура–время. Калориметром служил сосуд Дьюара рабочей емкостью 25 мл с термисторным датчиком температуры. Изменение температуры регистрировали электрической мостовой схемой (чувствительность схемы 5×10^4 K/мм шкалы выходного прибора). Температуру оболочки поддерживали равной 298.15 ± 0.005 K. Градуировку калориметра проводили по электрическому току с точностью не ниже 0.01%. Для проверки надежности калориметрической системы использовали реакцию нейтрализации соляной кислоты (0.0194 моль/л) раствором гидроксида калия (0.9609 моль/л). Величина энтальпии нейтрализации (–56.7 ± 0.5 кДж/моль) в пределах точности измерений совпадает с литературными данными [4]. Погрешность измерений оценивали доверительным интервалом с вероятностью 95%.

В качестве калориметрической жидкости использовали растворы масляной кислоты 0.1–0.15 моль/кг H_2O, с ионной силой 0.5 (KCl) при трех значениях pH (4.0, 5.0 и 5.7). Титрантом служил раствор хлорида эрбия (1.0–1.5 моль/кг H_2O). В ходе опыта титрант подавали в калориметр из термостатированной емкости с помощью микронасоса со скоростью ~0.004 г/с и точностью не менее ±0.1%. Масса добавленного в ходе каждого опыта титранта не превышала 0.5 г.

Обработку получаемых термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков [5]. Для отдельных (j) участков главного периода термограммы, отвечающих определенным количествам добавленного $ErCl_3$, определяли теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}). Дополнительно измеряли теплоты взаимодействия раствора хлорида эрбия с раствором фонового электролита с соответствующими значениями pH (Q_{dil}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для предварительной оценки состава соединений образующихся в системе эрбий(III) – масляная кислота использовали зависимость увеличения интенсивности полос поглощения СЧП в электронных спектрах Er(III) при комплексообразовании в растворе [6]. На кривой, полученной при разных концентрациях Er^{3+}, имеются четко выраженные плато, соответствующие соотношениям металл : лиганд, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3.

Термограммы калориметрического титрования растворов масляной кислоты раствором хлорида эрбия носили знакопеременный характер. Добавление первых порций титранта сопровождалось эндоэффектами, которые уменьшались и переходили в экзоэффекты после достижения соотношения металл : лиганд = 1 : 3. Эндотермичность взаимодействия повышалась по мере увеличения pH исходных растворов, что можно объяснить как увеличением вклада гидролитических процессов, так и увеличением степени комплексообразования за счет повышения концентрации An^-. Графический анализ формы термограмм свидетельствовал также о многоступенчатом взаимодействии компонентов, что в соответствии со спектрофотометрическими данными позволило описать изменения, происходящие в реакционной системе схемой трехступенчатого комплексообразования:

$$Er^{3+} + An^- \longleftrightarrow ErAn^{2+}, \quad (1)$$

$$Er^{3+} + 2An^- \longleftrightarrow ErAn_2^+, \quad (2)$$

$$Er^{3+} + 3An^- \longleftrightarrow ErAn_3. \quad (3)$$

Измерения показали понижение pH раствора в реакционном сосуде в ходе калориметрического опыта на 0.5–0.7 единиц, что можно объяснить протеканием наряду с реакциями (1)–(3) и реакции:

$$Er^{3+} + iHAn^- \longleftrightarrow ErAn_i^{3-i} + iH^+ (i = 1\text{–}3). \quad (4)$$

Сумму теплот реакций (1)–(3) для отдельных (j) участков термограммы (Q_{sum}) рассчитывали как разность теплот смешения (Q_{mix}) растворов масляной кислоты ($\mu = 0.5$) и хлорида эрбия, теплот разведения (Q_{dil}) раствора хлорида эрбия и доли теплоты диссоциации масляной кислоты (Q_{dis}), вносящей вклад в теплоту реакции (4). Для расчета $Q_{dis}(j)$ использовали результаты измерений pH реакционной системы, и значение ΔH_{dis} масляной кислоты при $\mu = 0.5$ определенное нами ранее [7]:

$$Q_{sum}(j) = Q_{mix}(j) - Q_{dil}(j) - Q_{dis}(j), \quad (5)$$

$$Q_{dis}(j) = \Delta H_{dis}([H^+]_{нач} - [H^+]_j)V. \quad (6)$$

Здесь V – объем реакционной системы, $[H^+]_{нач}$ – концентрация H^+ до проведения опыта, $[H^+]_j$ – концентрация H^+ после добавления j-й порции титранта. Вычитание Q_{dil} позволило исключить вклад в Q_{sum} теплот возможных гидролитических процессов. Полученные данные при pH 4 представлены в табл. 1.

После выделения из суммарной теплоты взаимодействия Q_{sum} теплот Q_i, относящихся непосредственно к процессам образования в растворе комплексов $ErAn^{2+}$, $ErAn_2^+$ и $ErAn_3$, равновесия (1)–(3) могут быть описаны следующими уравнениями:

$$Q_i = \Delta_r H_i [ErAn_i^{3-i}]V, \quad (7)$$

$$\beta_1 = [ErAn^{2+}]/[Er^{3+}][An^-], \quad (8)$$

$$\beta_2 = [ErAn_2^+]/[Er^{3+}][An^-]^2, \quad (9)$$

$$\beta_3 = [ErAn_3]/[Er^{3+}][An^-]^3, \quad (10)$$

$$c_{An} = [HAn] + [An^-] + [ErAn^{2+}] + 2[ErAn_2^+] + 3[ErAn_3], \quad (11)$$

$$c_{Er} = [Er^{3+}] + [ErAn^{2+}] + [ErAn_2^+] + [ErAn_3]. \quad (12)$$

Здесь $\Delta_r H_i$ – энтальпия образования i-го комплекса в растворе, β_1, β_2, β_3 – константы равновесий (1)–(3), c_{An}, c_{Er} – общие концентрации лиганда и комплексообразователя.

Для нахождения термодинамических характеристик реакций комплексообразования (1)–(3) использовали статистический принцип максимального правдоподобия [8], позволяющий отыскать такой набор параметров $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$, β_1, β_2,

Таблица 1. Теплоты взаимодействия 0.1 моль/л раствора масляной кислоты с раствором хлорида эрбия при $\mu = 0.5$ и 298.15 K

j	$n_{Er} \times 10^4$, моль	$-Q_{mix}$, Дж	$-Q_{dil}$, Дж	Q_{sum}, Дж
1	1.43	0.62	2.03	1.41
2	2.86	1.63	4.06	2.43
3	4.79	3.18	6.79	3.60
4	5.72	4.02	8.11	4.08
5	6.31	4.56	8.95	4.38
6	7.24	5.44	10.27	4.82
7	8.17	6.32	11.58	5.25
8	9.10	7.20	12.90	5.69
9	10.03	8.08	14.22	6.13
10	11.33	9.31	16.06	6.74

Таблица 2. Термодинамические характеристики комплексообразования эрбия с масляной кислотой при $\mu = 0.5$ и 298.15K

Реакция	lgβ	$\Delta_r H$, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)
(1)	2.88 ± 0.25	12.1 ± 1.8	−16.4 ± 1.4	95.7 ± 7.7
(2)	4.26 ± 0.35	15.3 ± 2.1	−24.3 ± 2.0	132.8 ± 9.6
(3)	5.81 ± 0.20	30.7 ± 0.8	−33.2 ± 1.1	214.2 ± 4.7

β_3, при котором сумма квадратов ошибок F, характеризуемая уравнением:

$$F = \sum_{j=1}^{m} (Q_э - Q_р)^2 \qquad (13)$$

становилась минимальной. В (13) j и m – номер и количество экспериментальных точек термограммы, $Q_э$ и $Q_р$ – экспериментальная и расчетная величина Q_{sum}.

В качестве первого приближения задавали значения соответствующих термодинамических параметров, рассчитанные сравнительным методом [9, 10], исходя из известных данных по комплексообразованию редкоземельных элементов с монокарбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной). Для каждого из выбранных условий обработаны результаты шести–семи параллельных опытов. Рассчитанные термодинамические характеристики реакций образования бутиратных комплексов эрбия в водном растворе хлорида калия представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И., Гусева Н.Н., Котенко Г.А.* // "XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии." М.: Наука, 1975. 128с.
2. *Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 3. P. 3011.
3. *Ващук А.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 9. С. 719.
4. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
5. *Becker F., Barthel J., Schmahl N.G.* // Z. phys. Chem. F. 1961. B. 29. № 1/2. S. 58.
6. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшкина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1989. 754 с.
7. *Панюшкин В.Т., Стороженко Т.П., Сухно И.В., Арутюнян М.М.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 719.
8. *Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 12. С. 2134.
9. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
10. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1978. Вып. XIII. 536 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1277–1282

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

МЕТОД ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2002 г. Г. Л. Громова, Ю. А. Васильева, Н. А. Клещева, Л. М. Тимофеева, В. Г. Березкин, Д. А. Топчиев

Российская академии наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: TIPS@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.07.2001 г.

Метод ГЖХ развит в приложении к решению физико-химических задач полимерной химии. Разработана методология ГЖХ-исследования механизмов реакций полимеризации. Путем обобщения информации, полученной авторами, сопоставлены хроматографические характеристики С-замещенных этилениминов и триметиленимина, их полимеризационных систем при разных степенях конверсии и получена количественная оценка параметров исследуемых реакций катионной ступенчатой полимеризации с выявлением особенностей механизма в каждом случае. В рамках описанной методологии проведено кинетическое ГЖХ-исследование нового полимеризационного процесса – радикальной полимеризации мономерной соли N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацета. В результате установлен бимолекулярный механизм реакции обрыва макроцепей, что позволило сделать принципиальный для мономеров ряда диаллиламина вывод об отсутствии реакции деградационной передачи цепи на мономер в рассмотренной полимеризационной системе.

Исследование начальной кинетики реакций радикальной полимеризации, как известно, во многих случаях осуществляется методом дилатометрии [1]. При этом достаточная степень точности измерений достигается в гомогенных полимеризационных средах обычно при 30–50°С и величинах начальной скорости 10^{-4}–10^{-6} моль/(л с). При исследовании же процессов, прогнозируемые начальные скорости которых ниже указанной, а также в случае относительно высокой начальной вязкости полимеризационной системы и при переходе к глубокофазной полимеризации применение метода дилатометрии становится недостаточно эффективным [1].

Анализ литературных данных о полимеризации аллильных и диаллильных мономеров [2, 3], в том числе четвертичных солей ряда диалкилдиаллиламмония [4], позволил предположить, что процесс радикальной полимеризации нового мономера – эквимолекулярной соли N,N-диаллил-N-метиламина (А) и трифторуксусной кислоты – N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацета (АТФА) может характеризоваться значениями скоростей $v < 10^{-6}$ моль/(л с) [5]. В связи с этим естественно возникает вопрос о выборе метода, позволяющего получать достаточно достоверную и воспроизводимую кинетическую количественную информацию.

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в исследовании катионной ступенчатой полимеризации азотсодержащих мономеров ранее был использован в работах [6, 7] и нами при полимеризации этиленимина (ЭИ) [8–10], его С-замещенных производных [11] и триметиленимина [12]. Мы полагали, что в случае исследования полимеризации нового мономера АТФА метод ГЖХ также позволит количественно оценить расходование этого мономера и изучить кинетику его радикальной полимеризации в широком интервале значений скоростей и конверсий. Очевидно, что возможное в течение процесса полимеризации появление областей негомогенности не сможет повлиять на точность измерений.

Основная задача приложения газохроматографического метода к исследованию механизмов реакций полимеризации состояла в развитии разработанного нами методологического подхода, в рамках которого можно будет сопоставить хроматографические характеристики различных мономеров, их полимеризационных систем при различных степенях конверсии и перейти к количественной оценке параметров исследуемых реакций полимеризации (проведению кинетических измерений).

Настоящая работа посвящена обобщению результатов газохроматографического исследования механизмов катионной ступенчатой полимеризации С-замещенных циклических иминов – 2-метилэтиленимина (2-МЭИ), 2-аминометилэтиленимина (2-АМЭИ)- и триметиленимина (ТМИ).

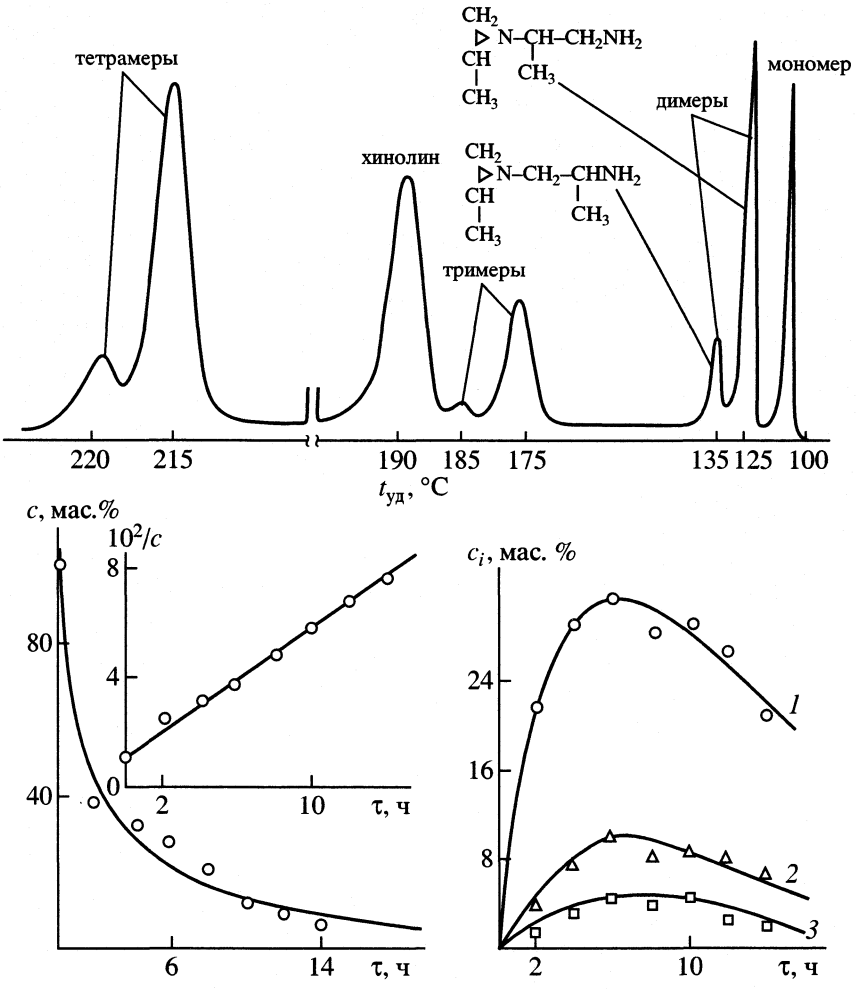


Рис. 1. Типичная хроматограмма и основные закономерности полимеризации 2-метилэтиленимина; c – концентрация мономера, c_i – концентрация ди-(*1*), три-(*2*) и тетрамера (*3*).

Изложены также основные результаты газохроматографического исследования кинетики нового процесса – радикальной полимеризации мономерной соли N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацетата (АТФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера 2-МЭИ осуществляли по методике [11]. Продукт имел $t_{кип}$ = 67°C, n_D^{20} = = 1.4136, что соответствовало литературным данным. Мономер АМЭИ, синтезированный в работе [11] по схеме Венкера (циклизацией сернокислого эфира 1,3-диаминопропанола), имел $t_{кип}$ = 55–56°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.4778, d_4^{20} = 0.9831. Мономеры 2-МЭИ и 2-АМЭИ полимеризовали в присутствии перхлората аммония (0.5 мол. %) при 70°C. Триметиленимин, степень чистоты которого соответствовала литературным данным [12], полимеризовали в присутствии 1 мол. % перхлората аммония при 70°C.

Мономерную соль АТФА получали по методике [5], полимеризовали с последующим исследованием основных кинетических закономерностей методом ГЖХ с программированием температуры [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм полимеризации С-замещенных этилениминов и триметиленимина

Рассмотрим данные газожидкостной хроматографии с программированием температуры (ГХПТ) и в изотермическом режиме (ГЖХ), полученные при исследовании особенностей раскрытия несимметрично замещенных этилениминных циклов на примере полимеризации 2-МЭИ и 2-АМЭИ [11]. На рис. 1 представлена хроматограмма продуктов полимеризации 2-МЭИ в присутствии внутреннего стандарта – хинолина.

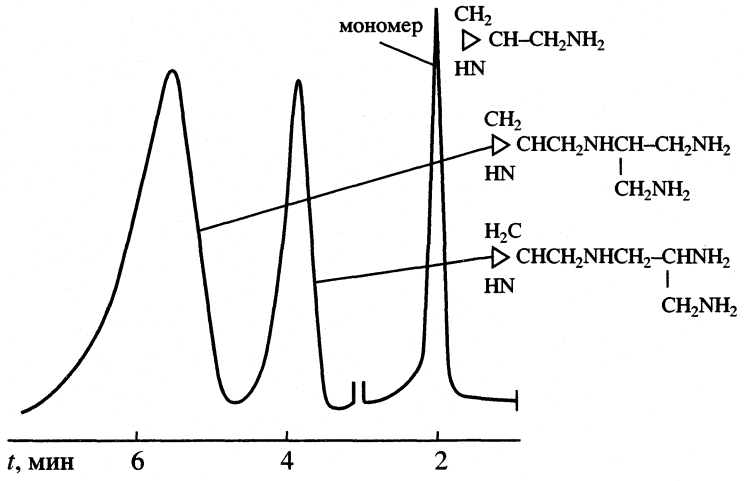


Рис. 2. Хроматограмма начальных этапов полимеризации 2-аминометилэтиленимина.

Количество непрореагировавшего мономера, т.е. степень его конверсии в процессе полимеризации, оценивали методом ГХПТ путем сопоставления текущей концентрации мономера с исходной. На рис. 1 представлены график и кинетическая кривая расходования 2-МЭИ в течение полимеризационного процесса. Одновременно также методом ГХПТ было установлено, что полимеризационные смеси 2-МЭИ вплоть до 60–70%-ной конверсии состоят из олигомеров. Так, температуры удерживания ($t_{уд}$) хроматографических зон (рис. 1) линейно зависели от числа мономерных звеньев в молекуле олигомера. Эта зависимость послужила основанием для идентификации изомеров димера 2-МЭИ ($t_{уд}$ = 125 и 135°C), изомеров тримера 2-МЭИ ($t_{уд}$ = 175° и 185°C) и изомеров тетрамера 2-МЭИ ($t_{уд}$ = 215 и 220°C). Кривые накопления и расходования олигомеров 2-МЭИ в ходе полимеризационного процесса получены также методом ГХПТ с хинолином в качестве внутреннего стандарта и представлены на рис. 1. Исследование методом ГЖХ полимеризации 2-АМЭИ показало, что на начальных этапах реакции полимеризации образуется заметное количество изомеров димера 2-АМЭИ. Хроматограмма продуктов полимеризации представлена на рис. 2.

Таким образом, методами ГХПТ и ГЖХ нами показано, что процесс полимеризации С-замещенных этилениминов как незамещенного этиленимина) протекает по ступенчатому механизму. Следует заметить, что в используемых нами условиях ГХПТ- и ГЖХ-анализа достаточно полно разделяются изомеры димеров 2-МЭИ и 2-АМЭИ. Структурная идентификация их, представленная на рис. 1, была проведена методом хромато-масс-спектрометрии [11].

Первыми членами ряда циклических иминов являются ЭИ и триметиленимин (ТМИ). Полимеризация обоих мономеров приводит к полиаминам с интересными физическими, химическими и биологическими свойствами. При сравнительной оценке свойств указанных мономеров характерным является то, что ЭИ в силу своего электронного строения имеет аномально низкую основность в ряду вторичных аминов и циклических иминов [13, 14], а ТМИ – напротив, характеризуется одним из наиболее высоких значений основности в ряду иминов – выше основности вторичных аминов [14]. Полимеризация этих мономеров инициируется протонизацией и приводит к образованию полиаминов различной степени разветвленности. Так, сравнительная оценка показывает, что количество линейных участков в макромолекуле политриметиленимина (ПТМИ) возрастает в 3 раза [12] по сравнению с разветвленным полиэтиленимином (РПИ) [6, 7]. Очевидно, что сравнительная оценка течения таких полимеризационных процессов представляет интерес. Она была проведена нами методом ГХПТ.

Известно, что полимеризация ЭИ всегда развивается по катионному ступенчатому механизму [6, 7, 15]. Исследование полимеризации ТМИ с использованием, в частности, метода ГЖХ привело авторов [12] к выводу, что она развивается по отличному от ступенчатого механизму, который можно представить следующей схемой: мономер ⟶ ⟶ димер ⟶ полимер. Такой механизм, по мнению авторов [12], возможен вследствие большей основности ТМИ по сравнению с димером ТМИ. Благодаря этому протон мигрирует от образовавшегося димера к мономеру с тем, чтобы вновь образовать димер. Образовавшийся димер превращается в полимер.

Наше исследование полимеризации ТМИ методом ГХПТ показало, что, вопреки данным [12], полимеризация ТМИ так же, как и полимеризация ЭИ, развивается по ступенчатому механизму. Об этом свидетельствуют наличие в полимериза-

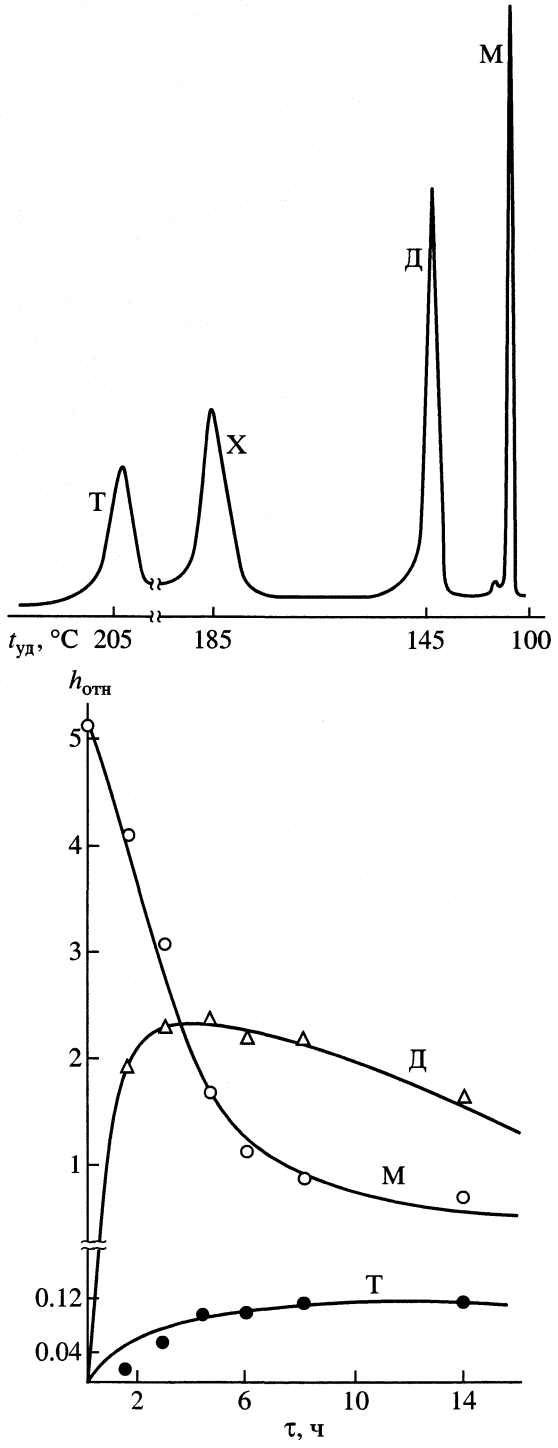


Рис. 3. Типичная хроматограмма и характер накопления ди-(Д) и тримера (Т) при полимеризации триметиленимина; М – мономер, Х – хинолин; $h_{отн}$ – отношение высот пиков олигомера и хинолина.

ционной смеси тримера ТМИ, а также характер накопления и расходования ТМИ, ди- и тримера ТМИ в ходе полимеризационного процесса (рис. 3). Данные, полученные нами методом ГХПТ, показывают, что ступенчатый процесс полимеризации ТМИ характеризуется двумя особенностями: 1) кривая расходования ТМИ не описывается кинетической кривой второго порядка, 2) отношение максимального количества образующихся ди- и тримера ТМИ составляет ≈19 (см. рис. 3), в то время как при полимеризации ЭИ – ≈3 [6]. Высокое значение этого отношения в первом случае, вероятно, обусловлено тем, что в связи с большей основностью ТМИ по сравнению с его димером в полимеризационной системе остается относительно небольшое количество молекул протонированного димера ТМИ, и соответственно образуется мало тримера ТМИ.

Таким образом, обнаруженные нами особенности полимеризации ТМИ по сравнению с полимеризацией ЭИ обусловлены, по-видимому, тем, что в ходе полимеризации ЭИ основность образующейся полимерной системы в целом растет, а в ходе полимеризации ТМИ – падает, что и находит свое отражение в структуре ПТМИ.

Кинетические закономерности радикальной полимеризации соли диаллилметиламмонийтрифторацетата

Известно, что полимеризация аллильных и диаллильных мономеров в значительной степени контролируется конкурирующей реакцией деградационной передачи цепи на мономер с образованием малореакционноспособного аллильного радикала передачи цепи. Это обусловливает низкие скорости процессов, приводит к кинетическому обрыву цепи и получению только низкомолекулярных олигомеров [2, 3]. Установлено, что скорость указанных процессов заметно возрастает в кислых средах [3]; в случае полимеризации протонированной формы мономера, в частности А, энергия активации реакции передачи должна заметно увеличиваться, уменьшая вклад этого деградационного процесса [16].

Радикальной полимеризацией предложенной нами новой мономерной системы – синтезированной соли АТФА, в растворе которой молекулы А находятся в протонированной форме, впервые удалось получить сравнительно высокомолекулярный продукт (степень полимеризации ~300) [5]. Ответ на вопрос о механизме обрыва цепи в данной системе и возможной трансформации реакции деградационной передачи цепи на мономер можно дать, измерив кинетические порядки скорости полимеризации по инициатору и мономеру.

Были определены зависимости начальной скорости (v) реакции полимеризации от исходной концентрации инициатора (рис. 4, б) и мономера (рис. 4, в, г). Полученный порядок реакции по инициатору, равный ~0.5, свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей. Зависимость v от концентрации мономера линейна в области

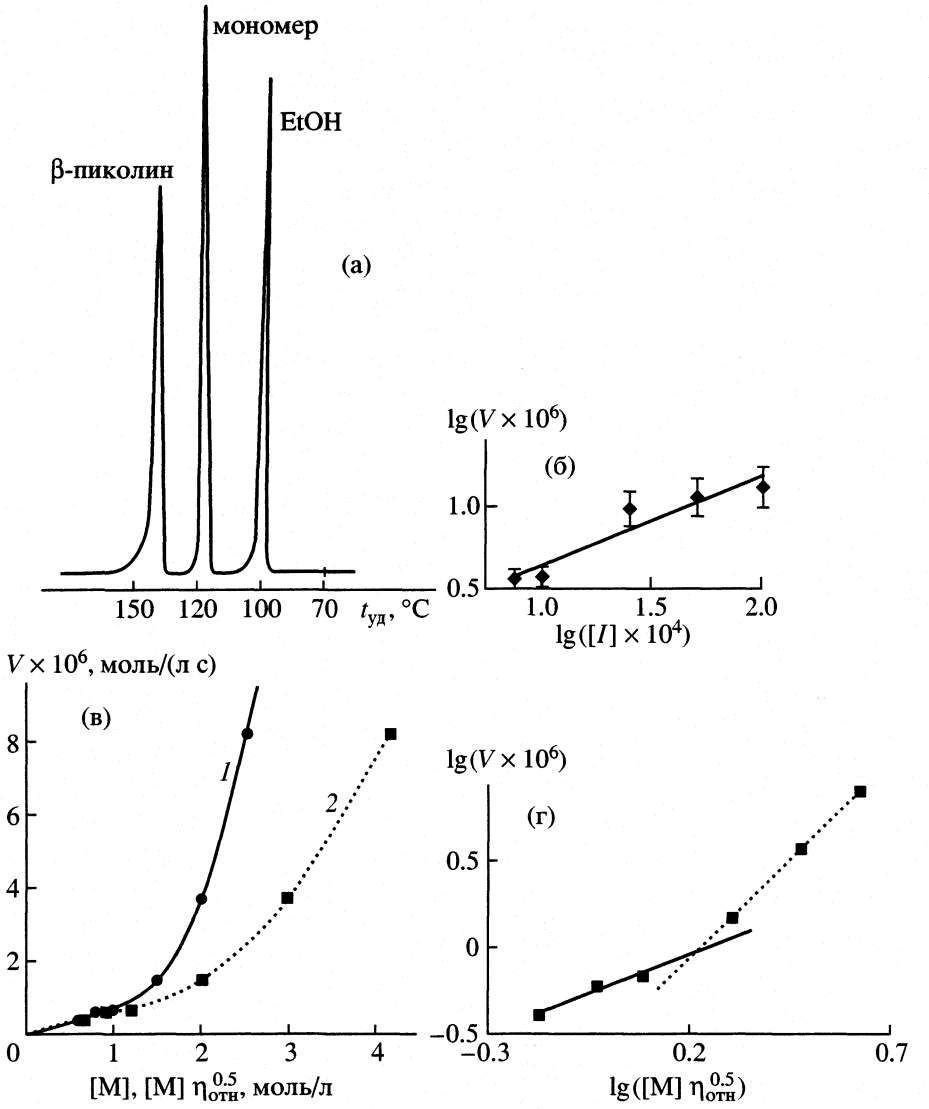


Рис. 4. Типичная хроматограмма (а) и зависимости начальной скорости (v) полимеризации (50°C) мономерной соли N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацета от концентрации инициатора I (б), мономера M (в, г); *1* – без учета, *2* – с учетом поправки на относительную вязкость начальной полимеризационной смеси ($\eta_{отн}$) [17]; г – кривая *2* в логарифмических координатах.

разбавленных растворов АТФА ([M] < 1 моль/л), а при более высоких концентрациях мономера носит степенной характер (см. рис. 4, в, кривая *1*). Отметим, что с учетом поправки на относительную вязкость начальной полимеризационной смеси (рис. 4, в, кривая *2*), используемой для оценки зависимостей v от [M] в процессах радикальной полимеризации [17], исследуемая функция остается степенной. Механизм этого явления выходит за рамки данной статьи. В целом полученный порядок реакции по мономеру (см. рис. 4, г), равный и превышающий 1, подтверждает отсутствие вырожденной передачи цепи в рассматриваемом процессе полимеризации. Отсюда следует принципиальный вывод о том, что в данной системе акты деградационной передачи цепи на мономер, присущие аллильным мономерам, не обнаруживаются, т.е. передача цепи на мономер становится эффективной.

Таким образом, с помощью ГЖХ-анализа установлен бимолекулярный механизм реакции обрыва макроцепей нового радикального процесса, что свидетельствует о полной трансформации радикалов передачи цепи в радикалы роста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гладышев Г.П.* Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: АН Каз. ССР, 1964. 322 с.

2. *Litt M., Eirich F.R.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 379.

3. *Zubov V. P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A.* // J. Macromol. Sci.-Chem. 1979. V. A13. P. 111.
4. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 675.
5. *Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Громова Г.Л. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 3. С. 430.
6. *Dick G.R., Ham G.E.* // Polymer Preprints. 1969. V. 10. P. 729.
7. *Dick G.R., Ham G.E.* // J. Macromol. Sci. 1970. V. A-4. P. 1301.
8. *Громова Г.Л., Березкин В.Г., Гембицкий П.А., Жук Д.С.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1976. Т. 18А. С. 240.
9. *Громова Г.Л., Тимофеева Л.М., Лебедева Т.Л., Жук Д.С.* // Там же. 1989. Т. 31А. С. 30.
10. *Тимофеева Л.М., Громова Г.Л., Жук Д.С.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 337.
11. *Авакян В.Г., Громова Г.Л., Тимофеева Л.М., Жук Д.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 7. С. 1498.
12. *Schacht E.H., Goethals E.J.* // Macromol. Chem. 1974. B. 175. S. 3447.
13. *Cremer D., Kraka E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3800.
14. *Arnett E.M.* Proton Transfer reaction / Ed. by E. Galdin and V. Gold. L.: Chapman and Hall, 1975. Ch. 3.
15. *Гембицкий П.А., Чмарин А.И., Жук Д.С.* // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14Б. С. 599.
16. *Тимофеева Л.М., Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Топчиев Д.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 865.
17. *Benson S., North A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 935.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1283–1288

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ БАРИЯ И ИТТЕРБИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2002 г. Э. А. Чувелева*, Л. А. Фирсова*, В. М. Гелис*, В. Н. Корноухов**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Государственный научный центр Российской Федерации "Институт теоретической и экспериментальной физики", Москва

Поступила в редакцию 25.10.2001 г.

Представлены результаты определения условий полного разделения бария и иттербия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с использованием в качестве элюентов растворов диэтилентриаминпентауксусной кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и смеси ЭДТА и ацетата аммония (NH_4Ac) в присутствии разделяющего иона кальция. Установлено, что полное разделение бария и иттербия осуществляется при использовании в качестве элюента смеси ЭДТА и NH_4Ac.

Эксперименты по детектированию солнечных нейтрино выдвигают высокие требования к чистоте материала детектора. Уран как одна из самых распространенных радиоактивных примесей ограничивает возможности многих действующих установок и делает маловероятным проведение некоторых предлагаемых экспериментов. Обычные стандартные методы анализа урана в образцах используют либо непосредственную регистрацию распадов урана с помощью низкофоновых германиевых детекторов, расположенных в подземных помещениях (чувствительность до 10^{-10} г U/г), либо нейтринно-активационный анализ (НАА), основанный на регистрации распадов ядер ^{239}Np, образующихся в результате активации ^{238}U тепловыми нейтронами (чувствительность до 10^{-11} U г/г). Применение современной спектрометрии позволяет достичь чувствительности на уровне 10^{-12} г U/г.

В работе [1] предложена улучшенная методика НАА, которая заключается в том, чтобы регистрировать не только единичные γ-кванты при распаде ^{239}Np, а задержанные по времени β–γ-совпадения. В этом случае фон будет определяться случайными (в наносекундном интервале) совпадениями, его величина на много порядков меньше фона от единичных γ-квантов. При времени облучения 100 ч, радиохимическом разделении облученных образцов (250 г) и использовании низкофоновой детектирующей системы для регистрации задержанных совпадений от распада ^{239}Np чувствительность при обнаружении ^{238}U составила 10^{-17} г U/г [2].

Однако существует ряд случаев, когда необходимо прямое измерение содержания ^{235}U, например, в проекте LENS по регистрации солнечных нейтрино низкой энергии [3]. В качестве рабочего вещества этого сцинтилляционного детектора предложено использовать редкоземельный элемент иттербий. При захвате нейтрино ядром ^{176}Yb образуются электрон и ядро ^{176}Lu в метастабильном состоянии (τ = 50 нс), снятие возбуждения с которого сопровождается вылетом γ-кванта с фиксированной энергией. Регистрация задержанных по времени β–γ-совпадений позволит подавить фон на 6 порядков. К сожалению, распад ^{235}U, присутствующего в виде примеси в веществе детектора, имитирует сигнатуру нейтринного события. Требования по чистоте материала относительно ^{235}U достигают величины 10^{-16} г/г, и соответственно необходим прямой метод контроля содержания ^{235}U в иттербийсодержащем сцинтилляторе.

Для прямого определения содержания ^{235}U недавно была предложена [3] методика изомерной спектроскопии активированных ядер. Она основана на делении атомов ^{235}U тепловыми нейтронами с последующей регистрацией распадов продуктов деления ^{140}Ba–^{140}La. При этом делении ^{238}U подавлено, так как сечение реакции деления тепловыми нейтронами ^{235}U и ^{238}U составляет величину 582 и 6×10^{-4} барн соответственно. Выход изотопов ^{140}Ba–^{140}La при делении максимальный и составляет 6.2% от выхода всех продуктов деления. Схема распада изотопа ^{140}Ba позволяет организовать тройные совпадения при регистрации распадов конечного продукта ^{140}La для существенного подавления фона. Кроме того, предварительное химическое отделение бариевой фракции делает маловероятным вклад двойных совпадений от распада ^{239}Np, образовавшегося в результате реакции ^{238}U(n, γ).

Для осуществления данной схемы необходимо решить задачу выделения из иттербиевого образца атомов бария (~1000 атомов), образовавшихся в результате облучения с эффективностью, близкой к 100%. Для решения поставленной задачи был выбран метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. Для разделения иттербия и бария в принципе возможно использование в качестве элюентов диэтилентриаминпентауксусной (L') или этилендиаминтетрауксусной (L) кислоты. Поскольку необходимо близкое к 100% выделение бария, следует использовать метод разделяющего иона, позволяющий полностью (без образования зон перекрывания) разделять элементы. В качестве разделяющего иона между иттербием и барием можно использовать ион кальция. При этом коэффициент разделения Ca и Ba (K_{Ca}/K_{Ba}) для указанных кислот составляет 93.3 и 64.7 соответственно.

Разделение щелочно-земельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии проведено в работах [4, 5]. Однако отсутствуют данные по разделению бария и тяжелых редкоземельных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение Yb, Ca, Ba проводили на серии стеклянных термостатированных колонок высотой 80 см с последовательно уменьшающимся сечением от 1.35 до 0.2 см^2, заполненных катионитом КУ-2 × 8М зернения 115 мкм. Для сорбции использовали смолу в H-форме, разделение проводили на смоле в Ni-форме (никель использовали в качестве удерживающего иона). Опыты проводили как при комнатной температуре (20°C), так и при 70°C. Сорбционную колонку заполняли разделяемыми катионами, при этом барий был помечен изотопом ^{133}Ba. В качестве элюентов использовали растворы диэтилентриаминпентауксусной кислоты (L'), этилендиаминтетрауксусной кислоты (L), а также раствор L, содержащий ацетат аммония (NH_4Ac). Скорость элюирования составляла 2 или 4 мл/(мин см^2). Концентрацию иттербия определяли с помощью арсеназо III. Концентрацию бария определяли радиометрически по измерению γ-излучения на приборе НРГ-603 (Чехия). Кальций определяли качественно с помощью $(NH_4)_2C_2O_4$. Значение pH растворов измеряли на приборе pH-673-М с точностью ±0.05 ед. pH. Число полос разделения ν определяли как отношение объема разделительного слоя катионита к объему сорбционного слоя ионита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а представлена картина элюирования 2 г неодима (имитирует иттербий), 1 г кальция и 0.5 г бария 0.05 М раствором L' (pH 7.45) при комнатной температуре, ν = 2.3. Как следует из рис. 1, после вымывания фракции неодима в объеме 461 мл с pH 2.95 и концентрацией 4.3 мг/мл наблюдается резкий подъем значения pH в фильтрате до 6.05. Объем фракции с pH 6.05 составил 526 мл, в этой фракции кальций не был обнаружен. Затем наблюдалось понижение pH до 5.22, объем фракции составил 1516 мл, в ней был определен кальций, концентрация которого составила 0.66 мг/мл (0.0165 М). После отбора фракции кальция наблюдался значительный подъем значений pH до 7.3. Измерение проб по γ-активности указало на присутствие в них бария. Фракция бария составила 4166 мл, концентрация бария в ней 0.12 мг/мл (0.00087 М). Значительное размывание полосы бария, очевидно, связано с вхождением в его зону ионов аммония за счет S-образности изотермы обмена как Ba^{2+}– NH_4^+, так и Ca^{2+}– NH_4^+. А зона с pH 6.05, по-видимому, принадлежит иону NH_4^+ в соответствии с S-образной изотермой.

Поскольку, как следует из рис. 1а, ион NH_4^+ при элюировании L' может служить разделяющим между Yb и Ba, в следующем эксперименте проводили разделение только иттербия (0.25 г) и бария (0.2 г) 0.05 М раствором L', ν = 1.3. Данные представлены на рис. 1б. Как следует из него, происходит значительное размывание зоны бария, как и в предыдущем эксперименте. Суммарный объем фракции бария составил 650 мл, усредненная концентрация бария 0.3 мг/мл (0.0022 М), что несколько выше, чем в предыдущем опыте. Отдельная зона NH_4^+ отсутствовала, очевидно, из-за недостатка числа полос разделения (ν = 1.3).

Поскольку при использовании в качестве элюента раствора L' происходит значительное размывание полосы бария, для разделения Yb и Ba в качестве элюента решено было использовать раствор L. На рис. 2 представлены данные по элюированию 0.5 г Yb, 0.2 г Ca и 0.2 г Ba с помощью 0.05 моль/л раствора L, pH 6.95 и t = 70°C, ν = 1.7, скорость фильтрования раствора 4 мл/(мин см^2). Как следует из рис. 2, иттербий вымывается при pH 2.45 в объеме 103.3 мл и с концентрацией 4.8 мг/мл (0.028 М). После окончания вымывания иттербия наблюдалось резкое возрастание значений pH до 4.6. Фракция с pH 4.6 составила 83.9 мл, в ней был определен кальций, общее количество которого оказалось меньше, чем в исходном растворе. На основании этого можно предположить, что кальций входит в зону иттербия, снижая его концентрацию до 4.8 мг/мл вместо обычных 8 мг/мл в этих условиях [6], вероятно, вследствие S-образной изотермы сорбции Yb–Ca. После вымывания кальция осуществляется элюирование бария, при этом значение pH возрастает до 6.7.

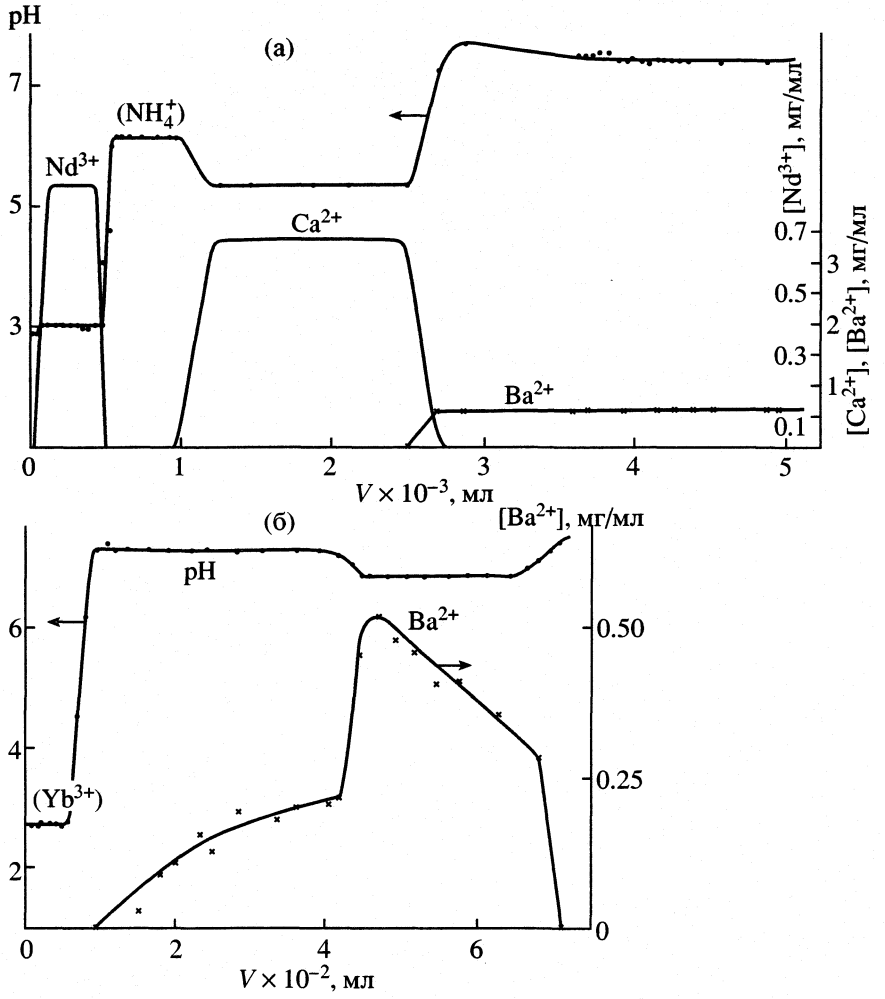


Рис. 1. Кривые элюирования Nd, Ca, Ba (а) и Yb, Ba (б) 0.05 М раствором L' при 20°C.

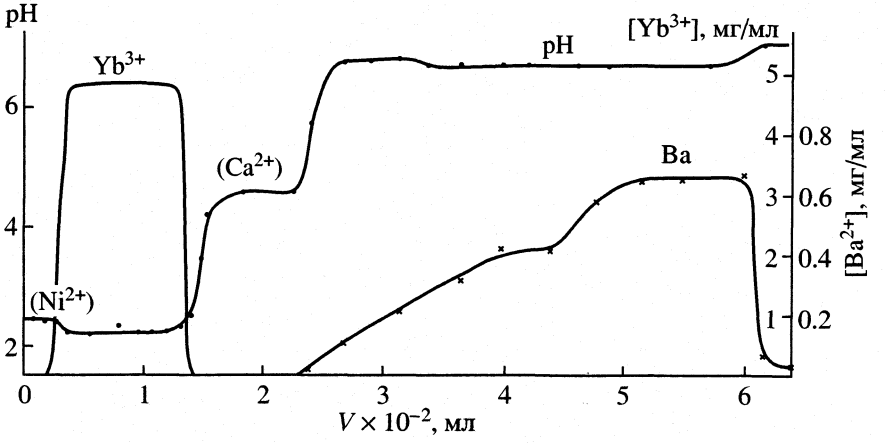


Рис. 2. Кривые элюирования Yb, Ca, Ba 0.05 М раствором L при 70°C.

Хотя на кривой pH при этом наблюдается плато, концентрация бария не остается постоянной, а постепенно увеличивается от 0 до 0.66 мг/мл и в конце опыта в объеме 135 мл остается постоянной, равной 0.66 мг/мл (0.0048 М). Такая картина вымывания бария, очевидно, связана с проникновением иона аммония в полосу бария, что определяется S-образностью изотермы обмена Ba^{2+}–

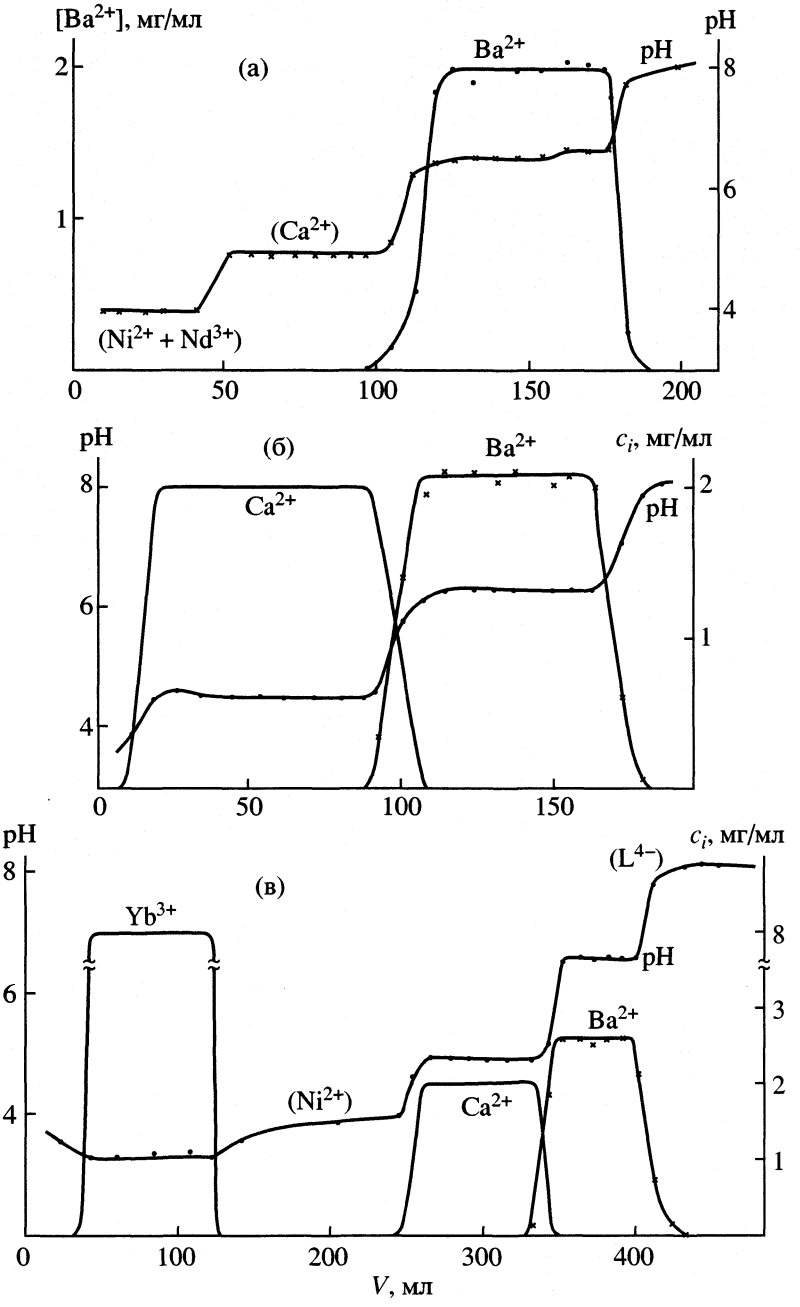


Рис. 3. Разделение Yb, Nd, Ca и Ba (а), Ca и Ba (б) и Yb, Ca и Ba (в) 0.05 M раствором L, содержащим 0.05 M NH_4Ac при комнатной температуре.

NH_4^+. Все количество бария вымывается в объеме 393 мл с усредненной концентрацией 0.5 мг/мл (0.0036 M).

Таким образом, при использовании в качестве элюента 0.05 M раствора L барий вымывается с непостоянной концентрацией и в достаточно большом объеме. Для повышения его концентрации и, следовательно, уменьшения объема вымывания бария, разделение проводили 0.05 M раствором L, содержащим ацетат аммония. В работе [4] приведены данные по разделению щелочноземельных элементов указанным составом элюента при 70°C. Поскольку при разделении бария и иттербия нежелательно использование повышенной температуры, мы проводили эксперимент при комнатной температуре. Для разделения использовали иттербий, неодим, кальций, барий (каждого по 0.2 г), $\nu = 1.7$, скорость элюирования составляла 2 мл/(мин $см^2$). Неодим добавляли в исходную смесь для удобного визуального наблюдения за ходом процесса разделения. Данные представ-

лены на рис. 3а. Было отмечено, что в начале эксперимента в течение 1 ч 15 мин не наблюдалось движения полосы никеля по колонке. Это указывает на то, что никель не является удерживающим ионом для иттербия. После того как весь иттербий перешел в фильтрат (25 мл), началось движение полосы никеля. Было отмечено также, что и неодим не удерживается никелем, но в отличие от иттербия, он не проскакивает через зону никеля, а входит в нее и вымывается на ее задней границе. Такое же поведение легких редкоземельных элементов отмечено в работе [4]. Первая ступенька на кривой pH (pH 3.95) относится к смеси Ni + Nd, вторая (pH 4.85) – к кальцию, количество которого во фракции оказалось меньше, чем в исходном растворе, что, по-видимому, связано с его вхождением в зону неодима. За кальцием вымывается барий "столиком" (с постоянной концентрации) с pH 6.6 в объеме 90 мл и концентрацией 2 мг/мл (0.0146 М).

Поскольку поведение кальция и бария в присутствии иттербия в проведенных опытах отличается от известного в литературе [4], проводили разделение только кальция и бария в аналогичных условиях. Исходный раствор содержал по 0.2 г кальция и бария. Разделение проводили на колонке сечением 0.22 $см^2$ и высотой 80 см, число полос разделения $\nu = 1.9$. Данные представлены на рис. 3б, из которого следует, что кальций вымывается с концентрацией 2 мг/мл (0.05 М), барий – с концентрацией 2.1 мг/мл (0.0153 М), значительно меньшей, чем в работах [4, 5]. Это, по-видимому, связано с размыванием зоны бария за счет вхождения большего количества ионов аммония вследствие увеличения числа полос разделения от 0.5 [4, 5] до 1.9 и уменьшения температуры от 70 [4, 5] до 20°С.

Таким образом, нами было установлено, что с увеличением числа полос разделения (ν) проникновение ионов аммония в зону бария увеличивается, приводя к размыванию полосы бария и, как следствие, к уменьшению его концентрации в элюате. Для снижения влияния этого фактора разделение Yb, Ca и Ba осуществили при меньшем числе полос разделения ($\nu = 1.08$) на одной колонке сечением 0.36 $см^2$ и высотой 75 см. Исходный раствор содержал 1 г иттербия и по 0.2 г кальция и бария. Скорость элюирования составляла 1.6 (мл/($см^2$ мин). Данные представлены на рис. 3в, из которого следует, что иттербий вымывается отдельной зоной впереди зоны никеля, т.е. никель не является удерживающим ионом для иттербия при элюировании смесью L + NH_4Ac при комнатной температуре. Отмечено, что во время прохождения иттербия сквозь зону никеля движения последнего по колонке не происходит. Иттербий вымывается в объеме 124.8 мл с pH 3.25 и концентрацией 8 мг/мл (0.0462 М). За зоной иттербия вымывается никель в объеме 122 мл с pH 3.85, за зоной никеля вымывается кальций в объеме 87.1 мл с pH 4.9 и концентрацией 2 мг/мл (0.05 М). Барий вымывается также отдельной полосой при pH 6.6 с концентрацией 2.6 мг/мл (0.0189 М). Таким образом, уменьшение числа полос разделения от 1.9 до 1.08 приводит к меньшему размыванию зоны бария и, как следствие, к увеличению концентрации бария, т.е. барий полностью отделен от иттербия двумя зонами: никеля и кальция.

Для отделения L от бария раствор подкисляли азотной кислотой до pH 1.5, при этом выпадал осадок H_4L. Осадок отделяли от раствора, высушивали, взвешивали, растворяли и определяли концентрацию L. Результаты показали, что H_4L при этом полностью высаживается. Раствор, содержащий барий, пропускали через колонку сечением 0.25 $см^2$ и высотой 10.5 см, заполненную КУ-2 × 8М в Н-форме. При этом проходила полная сорбция бария. Затем барий десорбировался 20 мл (7.5 колоночных объемов) азотной кислоты (3н), при этом весь барий переходил в раствор.

Во фракцию иттербия объемом 142 мл добавляли 7 мл концентрированной азотной кислоты до pH 1.2. Через сутки выпавший осадок L отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр. Осадок высушивали, взвешивали, растворяли и определяли концентрацию L титрованием раствором $MgSO_4$ в присутствии эриохрома черного Т. При этом количество L, выпавшего в осадок, составило 59% от содержания его в иттербиевой фракции. Фильтрат, содержащий иттербий, пропускали через колонку, заполненную КУ-2 × 8М в Н-форме. После чего иттербий десорбировали пятью колоночными объемами 3 М HNO_3.

Таким образом, оптимальным вариантом для разделения бария и иттербия является использование в качестве элюента 0.05 М L, содержащего 0.05 М NH_4Ac (pH 8.0–8.5). Разделение осуществляется на катионите КУ-2 × 8М в Ni-форме при комнатной температуре, число полос для разделения $\nu = 1.0$, скорость фильтрования раствора 2 мл/(мин $см^2$). В качестве разделяющего иона используется кальций, который занимает промежуточное положение между Yb, Ni и Ba, что способствует полному разделению бария и иттербия. Из проведенного эксперимента (рис. 3в) следует, что, используя барий в качестве носителя, можно полностью выделить 1000 атомов бария, присутствующих в иттербии.

Развитие методики определения ультрамалых концентраций ^{235}U будет иметь особенную ценность для тех разрабатываемых детекторов, где удаление ^{235}U будет осуществляться с помощью

изотопного разбавления, а именно добавлением вещества "стандартной" чистоты по урану (10^{-10}–10^{-12} г/г) с обедненным содержанием ^{235}U. Последующие процедуры повторной очистки приведут к дальнейшему отклонению от естественного изотопного соотношения.

Данная работа выполнена при поддержке CRDF (грант RP-23-MO-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hentig R.V., Goldbrunner T., Angloher G., Feilitzsch F.V.* // Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.). 1999. V. 78. P. 115.
2. *Raghavan R.S.* Isotope-Specific Determination of Ultratrace (10^{-16} g/g) $^{235,238}U$ In Solar Neutrino Detectors / Bell Labs Report: 111172–990818–32TM, 1999.
3. *Raghavan R.S.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3618.
4. *Маслова Г.Б., Гелис, В.М., Полякова Н.И. и др.* // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 2. С. 150.
5. *Коршунова С.П., Маслова Г.Б., Назаров П.П., Чмутов К.В.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 12. С. 3074.
6. *Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Гелис В.М. и др.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1073.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1289–1291

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

КРИТЕРИЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ КРЭГА

© 2002 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 10.12.2001 г.

Получено ключевое математическое выражение для отношения квадрата разрешения (R) пиков распределения к числу циклов разделения (t) в каскаде Крэга. Показано, что величина R^2/t достигает своего максимального значения в условиях симметричного разделения и является критерием оптимизации процесса разделения, осуществляемого в каскаде. Полученные результаты расчета оптимальных условий разделения в распределительных системах фракционирования согласуются с общей теорией разделения, где каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными.

Методы разделения по Крэгу получили широкое распространение [1, 2]. Данные противоточного распространения часто служат основой для разработки промышленных процессов экстракции [1]. Аналогия с методом Крэга используется для объяснения и иллюстрации некоторых из основных понятий хроматографии [2–4].

В [1, 2] рассматриваются условия противоточного распределения, при которых по данным [1] получают наилучшие результаты, однако существующая в литературе интерпретация оптимальных условий разделения в распределительных системах фракционирования представляется нам недостаточно полной [5]. В настоящей работе обсуждается возможность использования критерия, подобного применяемому в хроматографии [6], для расчета и физико-химической интерпретации оптимальных условий разделения в каскаде Крэга.

Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [1]. Процесс разделения в каскаде Крэга осуществляют в автоматическом безотборном режиме и завершают, когда верхняя (подвижная) фаза достигает последней экстракционной трубки [1, 2]. При симметричном разделении исходной порции эквимолярной бинарной смеси и достаточно большом числе операций фракционирования частично разделенные кривые распределения компонентов по трубкам описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковую ширину и высоту [1, 2].

Известное из [2] математическое выражение для разрешения R при разделении двух растворенных веществ методом противоточного распределения имеет вид:

$$R = \Delta r/w = t^{1/2}\Delta p/4(pq)^{1/2},$$

где t – число стадий или циклов разделения [1, 2], равное числу трубок r [1], (считаем, что t велико и можно допустить $t - 1 = t$ [1, 2]), $p = 1 - q = \varepsilon/(1 + \varepsilon)$ и $\Delta p = p_A - p_B$ (индексы A и B относятся к компонентам разделяемой исходной смеси. Расстояние между максимумами пиков распределения $\Delta r = t\Delta p$ [1, 2], а ширина пиков $w = 4(tpq)^{1/2}$. Фактор экстракции ε определяют в [1] из уравнения

$$\varepsilon = (V_m/V_s)D,$$

где V_m – объем подвижной фазы, V_s – объем неподвижной фазы, D – независимый постоянный коэффициент распределения, равный отношению концентраций c_m/c_s в подвижной и неподвижной фазах.

Полагая $D_A > D_B$, имеем

$$\varepsilon_A/\varepsilon_B = D_A/D_B = \alpha = (c_{mA}/c_{sA})/(c_{mB}/c_{sB}) > 1,$$

где α – коэффициент разделения [1, 5–8]. Необходимость в системе разделения, подобной экстрактору Крэга, возникает обычно при $\alpha \le 1.5$ [1].

Перед началом оптимизации любого процесса следует однозначно определить ее задачи. Методы разделения по Крэгу получили распространение, в основном, в лабораторной практике [1, 2]. При разделении в лабораторных масштабах энергетические затраты играют второстепенную роль [7]. Для наиболее эффективного использования реальных распределительных систем фракционирования требуется не только, чтобы они обеспечивали необходимое разрешение (R) пиков распределения, но и, чтобы это разрешение было достигнуто в минимальное время с использованием наименьшего числа трубок. Время t_R разделения

смеси в каскаде Крэга можно связать с числом циклов уравнением

$$t_R = t\tau,$$

где τ – время, в течение которого осуществляются перемешивание и отстаивание фаз в каждом цикле разделения смеси (считаем $\tau = \text{const}$). Перемешивание фаз достигается за счет подвода энергии к экстрактору Крэга.

Известно [1], что при разделении компонентов исходного бинарного раствора жидкостей экстракцией наилучшие результаты (т.е. максимальное значение Δp по данным [1]) получают при объемном соотношении экстрагентов, соответствующем симметричному разделению

$$\lambda = V_m/V_s = 1/(D_A D_B)^{1/2}.$$

Параметр R^2/t может служить критерием оптимизации процесса разделения в распределительных системах фракционирования, если $R^2/t \sim \Delta p$.

Для определения целевой функции введем представление о некотором воображаемом третьем компоненте С, для факторов экстракции которого справедливо уравнение

$$\varepsilon_C = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2},$$

тогда

$$\varepsilon_A = \varepsilon_C \alpha^{1/2}, \quad \varepsilon_B = \varepsilon_C \alpha^{1/2}.$$

С учетом приведенных уравнений получим:

$$\Delta p = \varepsilon_C(\alpha - 1)/(1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})(\alpha^{1/2} + \varepsilon_C)$$

$$p_B q_B = \varepsilon_C \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + \varepsilon_C)^2,$$

$$p_A q_A = \varepsilon_C \alpha^{1/2}/(1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})^2,$$

$$(p_B q_B / p_A q_A)^{1/2} = (1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})/(\alpha^{1/2} + \varepsilon_C).$$

При $\varepsilon_C = 1$ имеем [5]:

$$\Delta p = (\alpha^{1/2} - 1)(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$p_A q_A = p_B q_B = pq = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1)^2.$$

Принимая для значений α, близких к единице, $\ln\alpha = (\alpha - 1)/\alpha^{1/2}$ и $(p_B q_B / p_A q_A)^{1/2} = 1$, получим:

$$R = t^{1/2}\Delta p/4(p_A q_A)^{1/2} = t^{1/2}\Delta p/4(p_B q_B)^{1/2}$$

и

$$\frac{R^2}{t} = \frac{\alpha - 1}{16\alpha^{1/2}} \frac{\varepsilon_C(\alpha - 1)}{(1 + \varepsilon_C \alpha^{1/2})(\alpha^{1/2} + \varepsilon_C)} \times \left(\frac{p_B q_B}{p_A q_A}\right)^{1/2} = \frac{\Delta p \ln\alpha}{16}.$$

Последнее уравнение является ключевым для расчета и интерпретации оптимальных условий разделения. Производная $d(R^2/t)/d\varepsilon_C$ при приравнивании ее к нулю приводит к выражению.

$$\varepsilon_C = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} = 1,$$

которому соответствуют наибольшее значение R^2/t и минимальные t, r и t_R при заданном R. Учитывая, что

$$\varepsilon_B = 1/\varepsilon_A,$$

$$\varepsilon_B = \lambda D_B, \quad \varepsilon_A = \lambda D_A,$$

найдем значение λ, соответствующее симметричному разделению (возможному равенству $D_A = 1/D_B = \alpha^{1/2}$ [2] отвечает $\lambda = 1$).

В общей теории разделения [7–9] элементарный процесс характеризуется величиной α и эффективным коэффициентом разделения β ($1 \le \beta \le \alpha$ [8]). По данным [5] имеем:

$$\beta = (1 + 1/\varepsilon_A)/(1 + 1/\varepsilon_B).$$

Учитывая, что

$$\varepsilon_B = 1/\alpha^{1/2}, \quad \varepsilon_A = \alpha^{1/2},$$

получим:

$$\beta = \alpha^{1/2}.$$

Это соотношение является основным условием построения идеального каскада [7–9]. По данным [5] максимальному значению R^2/t отвечает наибольшее понижение удельной энтропии на каждой стадии разделения смеси в каскаде. При $\alpha - 1 \ll 1$ [7–9] имеем:

$$\frac{8R^2}{t} = \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln\alpha^{1/2} = 2\left(\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\right)^2 = \frac{(\alpha - 1)^2}{8} = \frac{\Delta U}{\Sigma L},$$

где ΔU и ΣL – разделительная мощность и суммарный межступенчатый поток идеального каскада непрерывного действия [7–9]. Приведенные соотношения демонстрируют связь критерия оптимизации процесса противоточного распределения с параметрами оптимизации, используемыми в общей теории разделения [7–9]. Таким образом, полученные результаты расчета оптимальных условий разделения в каскаде Крэга согласуются с общей теорией разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 320, 404.
2. *Петерс Д., Хейес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. С. 504–510, 531.
3. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1988. С. 10.
4. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. С. 16.
5. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
6. *Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х.* Специальные методы анализа стабильности изотопов. М.: Атомиздат, 1974. С. 242.
7. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 183, 231–258.
8. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Изд-во Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР. 1960. С. 377–406.
9. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. Сазыкина. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1292–1298

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 543.42

ОСОБАЯ ТОЧКА В СПЕКТРАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИМЕРОВ

© 2002 г. О. А. Хахель

Национальная академия наук Украины, Институт физики, Киев

Поступила в редакцию 13.04.2001 г.

Обнаружена закономерность в спектрах эксимерной флуоресценции пирена: зависимости $dF(\nu)/F(\nu)d\nu$ (где $F(\nu)$ – распределение по частоте интенсивности в эксимерной полосе свечения), рассчитанные по спектрам пирена в разных средах, имеют одну общую точку пересечения. Этот факт объяснен как свойство термодинамической системы, если в качестве таковой рассматривать эксимер с межмолекулярным потенциалом в виде функции от частоты испускания в эксимерном спектре. Обсуждены вытекающие из такого рассмотрения следствия в отношении сольватохромных превращений спектров эксимерной флуоресценции пирена.

Молекулярные эксимеры характеризуются четким спектральным признаком: широкой полосой флуоресценции, батохромно сдвинутой относительно мономерной компоненты свечения соответствующих хромофоров. Закономерности возникновения этой флуоресценции изучаются давно [1–4]. Внимание исследователей фокусировалось на концентрационных, температурных зависимостях мономер-димерного соотношения компонент в спектрах, выяснении влияния на это соотношение давления, воздействия электрического и магнитного полей и пр. Интенсивность эксимерной компоненты обычно регистрируется по ее максимуму, положение которого в спектре зависит от природы растворителя (матрицы). В качестве другого параметра полосы флуоресценции эксимеров были попытки [5] использовать ее ширину на полувысоте, однако эта величина не имеет того физического смысла, который вкладывается [6] в ширину полос для оптических переходов в молекулах между электронно-колебательными подуровнями. Действительно, образование эксимерного состояния (D^*) можно объяснить в рамках диаграммы энергетических потенциалов, показанной на рис. 1а. Эта диаграмма была предложена авторами [7] и приводится здесь с несущественной для дальнейшего изложения модификацией: в соответствии с выводами работ [8–12], потенциал основного состояния димера имеет минимум. Как видно из рис. 1а, ширина эксимерной полосы и, вообще, ее спектральный профиль определяются видом потенциалов основного и возбужденного состояний димера. Впрочем, измерения ширины полос эксимерной флуоресценции, например пирена, показывают [5], что в различных растворителях вариация значения этого параметра незначительна.

Таким образом, практически отсутствуют работы, посвященные изучению формы спектров эксимерной флуоресценции молекул. Как исключение можно указать статью [13], в которой излагается алгоритм моделирования эксимерного спектра кристаллического пирена. Но и в этом случае каких-либо общих выводов для эксимерной флуоресценции, ее видоизменения в различных средах не приводится. А свечение молекулярных эксимеров в различных экспериментах достаточно разнообразно: наряду с бесструктур-

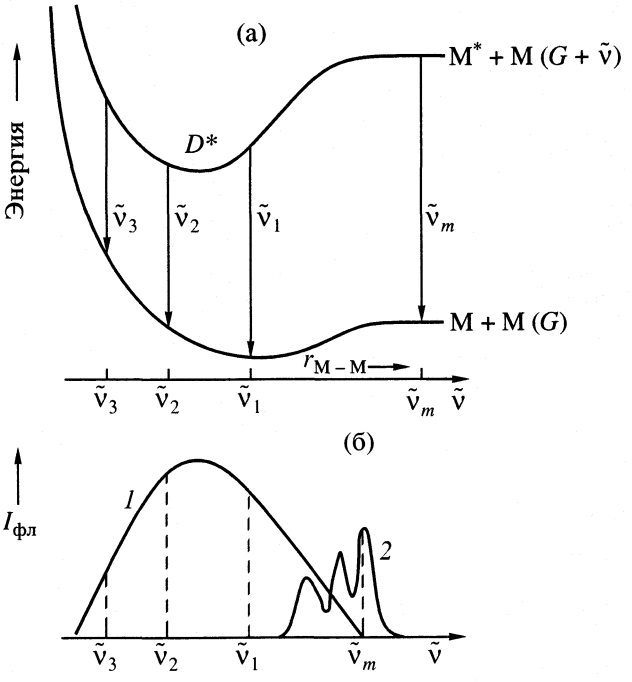


Рис. 1. Диаграмма энергетических потенциалов в основном и возбужденном состояниях как функция от межмолекулярного расстояния r_{M-M} (а) и зависимость интенсивности флуоресценции от энергии перехода $\tilde{\nu}$ в эксимерном спектре (б); *1* – эксимерная, *2* – мономерная флуоресценция.

ной полосой оно может даваться спектрами с выраженной структурой, различными компонентами, проявляющимися во времяразрешенных спектрах [11, 12, 14, 15]. Кроме того, как отмечалось выше, эксимерная флуоресценция подвержена сольватохромному сдвигу. Установление в условиях такого многообразия форм спектрального проявления агрегации молекул неких стабильных для эксимерной флуоресценции каждого хромофора особенностей имело бы практическое значение. С этой целью в данной работе проведено рассмотрение флуоресценции эксимера как термодинамической системы.

Описание формы эксимерных спектров в виде конкретных аналитических зависимостей в общем случае, по-видимому, невозможно. Поэтому следует определить критерии, по которым можно было бы сравнивать различные эксимерные спектры. Так, в работе [12] был предложен и апробирован с растворами пирена в бензоле метод анализа эксимерной флуоресценции, основанный на регистрации спектров первой производной ее интенсивности в зависимости от волнового числа. Известно [16], что такой способ обработки спектральных зависимостей позволяет оценить даже незначительные особенности их формы. Но для эксимерной системы это может дать и нечто большее. То приближение, в котором изображены потенциальные поверхности бимолекулярной системы на рис. 1а, позволяет представить интенсивность флуоресценции в эксимерном спектре в виде

$$F(\tilde{\nu}) \sim \exp\{-[G(\tilde{\nu}) + \tilde{\nu}]/kT\}.$$

Отсюда можно определить:

$$G'(\tilde{\nu}) = -(kTF'(\tilde{\nu})/F(\tilde{\nu}) + 1). \qquad (1)$$

Здесь и далее штрихом обозначено дифференцирование по $\tilde{\nu}$, $G(\tilde{\nu})$ – потенциал основного состояния димера как функция волнового числа в эксимерном спектре (см. рис. 1а), k и T – константа Больцмана и температура. Расчеты для эксимерных спектров флуоресценции растворов пирена в *н*-гексане, хлороформе, бензоле и кристаллического пирена (см. рис. 2), выполненные по уравнению (1), приведены на рис. 3.

Спектры флуоресценции получали при комнатной температуре на спектрометре СДЛ-2 (ЛОМО) с шагом сканирования 0.5 нм и обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения спектрометра. Мономерные компоненты из спектров жидких растворов устраняли вычитанием нормированных по второму их колебательному максимуму спектров разбавленных (~10^{-5} моль/л) растворов пирена в соответствующих растворителях. Кристаллический пирен получали испарением насыщенного бензольного раствора пирена при комнатной температуре.

Рассмотрим зависимости *1–5* на рис. 3. Именно их предлагается использовать для сопоставления

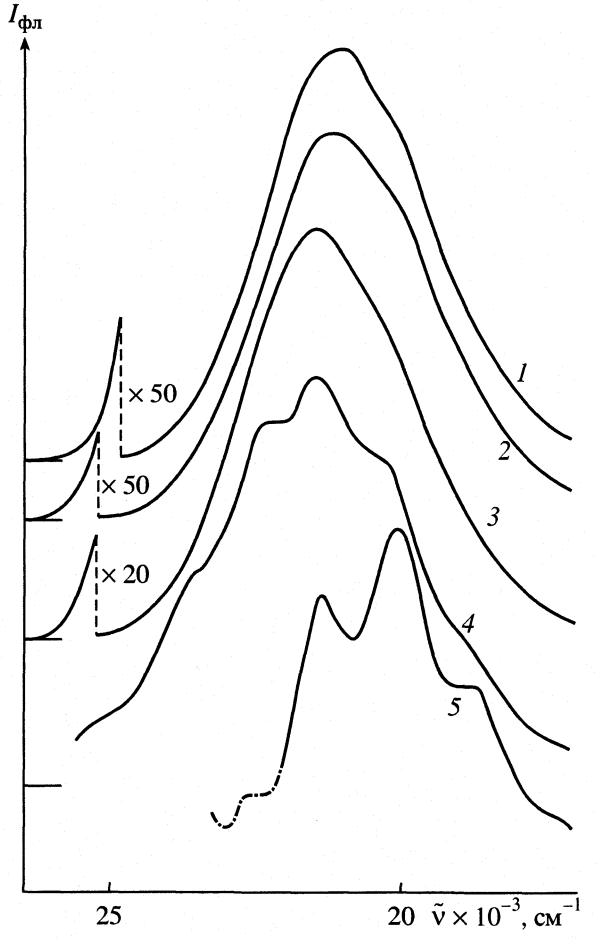


Рис. 2. Спектры эксимерной флуоресценции насыщенных растворов пирена в бензоле (*1*), хлороформе (*2*), *н*-гексане (*3*) и кристаллического пирена (*4*, *5*) при возбуждении 337 (*1–4*) и 420 нм (*5*). Штрихпунктирной линией в спектре *5* обозначен участок, где заметен вклад полосы возбуждения.

различных эксимерных спектров, установления общих признаков и индивидуальных особенностей последних. И вот почему. Во-первых, каждая из кривых *1–5* однозначно определяется своим спектром флуоресценции. Положение максимума (максимумов и минимумов) полосы дается точками пересечения кривых *1–5* с прямой $G'(\tilde{\nu}) = -1$. Точки пересечения кривых *1–3* с осью абсцисс ($\tilde{\nu}$ = 26300, 26050, 25850 $см^{-1}$ для *н*-гексана, хлороформа и бензола соответственно) показывают положение минимума в потенциале основного состояния димера, а сам факт этого пересечения свидетельствует об агрегации пирена в указанных растворителях в основном состоянии. Далее трансформации зависимостей $G'(\tilde{\nu})$ с изменением растворителя (матрицы) можно толковать как наложение производной некоего потенциала $g(\tilde{\nu})$, ответственного за изменение диэлектрических свойств среды, на кривые *1–5* рис. 3. И сравнение

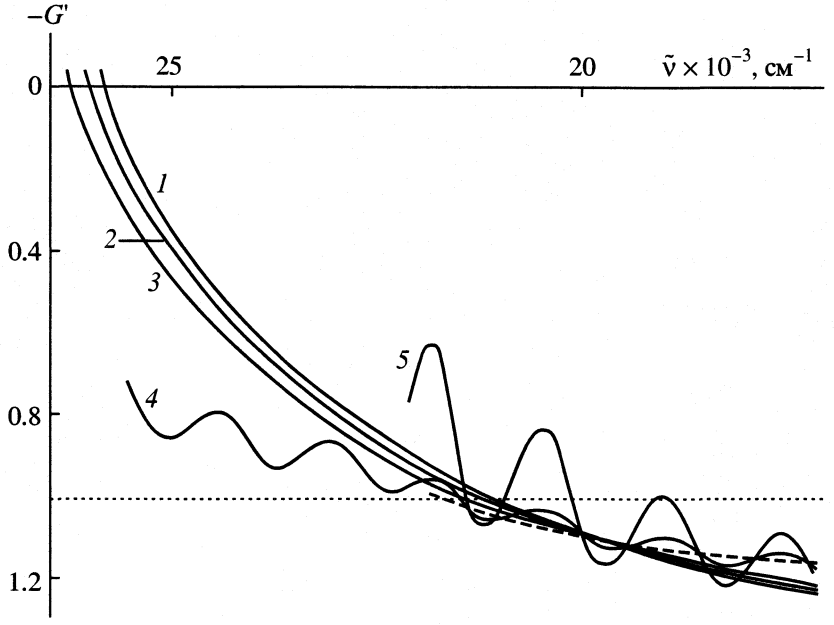


Рис. 3. Зависимости $G'(\tilde{\nu})$, полученные для спектров рис. 2; штриховая линия – предполагаемая зависимость $G'(\tilde{\nu})$ для идеального монокристалла пирена.

любых двух из кривых *1–5* дает представление о характере этого потенциала.

Выше изложена лишь констатационная часть анализа зависимостей *1–5* рис. 3. Эти зависимости характеризуют различные эксимерные спектры пирена, находящегося в различных условиях. Потенциалы, характеризующие среду, могут быть произвольными и, казалось бы, кривые *1–5* также могли бы иметь произвольный спектральный ход. Однако, например, зависимости *1–3* при всех прочих их различиях имеют общую точку пересечения при $\tilde{\nu} \cong 19600\ \text{см}^{-1}$, причина чего не очевидна. Объяснить этот феномен можно, если отойти от несколько упрощенного представления димерной системы, данного в рамках диаграммы на рис. 1. В сущности, мы имеем термодинамическую систему, условие нормировки для которой можно записать в виде

$$\iint \exp\left(\frac{\Psi - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE d\tilde{\nu} = 1. \qquad (2)$$

Здесь Ψ – равновесная энергия Гельмгольца димера, E – полная энергия и $S(\tilde{\nu}, E)$ – энтропия состояния димера с энергией E, характеризующегося в спектре частотой перехода $\tilde{\nu}$. Интегралы без обозначения границ интегрирования распространяются по всем точкам E и $\tilde{\nu}$.

Энтропия определяется известным выражением: $S = k \ln w$, где w – вероятность состояния. В данном случае S и w являются функциями от $\tilde{\nu}$ и E. Но речь идет о флуоресценции эксимера, поэтому энтропия в уравнении (2) должна быть пропорциональна логарифму вероятности флуоресцентного состояния ($w_{\text{фл}}(\tilde{\nu}, E)$). Между величинами $w(\tilde{\nu}, E)$ и $w_{\text{фл}}(\tilde{\nu}, E)$ можно установить связь в виде некой зависимости от $\tilde{\nu}$: $w_{\text{фл}}(\tilde{\nu}, E) = p(\tilde{\nu}) w(\tilde{\nu}, E)$, так как величина поляризуемости (а значит определяемой ею вероятности оптических переходов) различных участков димерной потенциальной поверхности связана с величиной экситонно-резонансного взаимодействия. Аргументация в пользу этого приводилась в [17]. В свою очередь, энергия экситонно-резонансного взаимодействия (различная как для различных димерных конфигураций в одной среде, так и для одной и той же пространственной конфигурации димера в различных средах) линейно связана с частотой в спектре флуоресценции эксимера, т.е. функция $p(\tilde{\nu})$ не зависит от среды.

Далее для каждой частоты из уравнения (2) имеем

$$\int \exp\left(\frac{\Psi - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE = \exp\left(-\frac{G(\tilde{\nu})}{kT}\right),$$

где потенциал $G(\tilde{\nu})$ $(=\varphi(\tilde{\nu}) - \Psi)$ выбирается таким, что

$$\int \exp\left(\frac{\Psi + G(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE = \int \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE = 1. \qquad (3)$$

Уравнение (2), следовательно, принимает вид

$$\int \exp\left(\left[-G(\tilde{\nu}) + kT\ln\int \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE\right]\Big/kT\right)d\tilde{\nu} = 1.$$

При наложении на систему потенциала $g(\tilde{\nu})$ последнее уравнение преобразуется:

$$\int \exp\left(\left[\Delta\Psi_g - G(\tilde{\nu}) + g(\tilde{\nu}) + kT\ln\int \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE\right]\Big/kT\right)d\tilde{\nu} = 1 \quad (4)$$

или

$$\int \exp\left(\left[\Delta\Psi_g - G(\tilde{\nu}) + kT\ln\int \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE\right]\Big/kT\right)d\tilde{\nu} = 1. \quad (5)$$

Дифференцируя подэкспоненциальные выражения в уравнениях (4) и (5) и приравнивая результаты, получим

$$g'(\tilde{\nu}) = \frac{\int[\varphi'(\tilde{\nu}) + TS'(\tilde{\nu}, E) + g'(\tilde{\nu}, E)]\exp([\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E)]/kT)dE}{\int \exp([\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E)]/kT)dE}. \quad (6)$$

Числитель и знаменатель правой части уравнения (6) можно домножить на число $\exp(-g(\tilde{\nu})/kT)$ такое, чтобы

$$\int \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - g(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE = 1, \quad (7)$$

тогда

$$g'(\tilde{\nu}) = \varphi'(\tilde{\nu}) + \int[TS'(\tilde{\nu}, E) + g'(\tilde{\nu}, E)] \times \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - g(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE. \quad (8)$$

Необходимо подчеркнуть, что уравнением (8) определяется экспериментально наблюдаемая величина $g'(\tilde{\nu})$. Например, если считать исходной системой раствор пирена в *н*-гексане, величина $G'(\tilde{\nu})$ для которой дается кривой *3* рис. 3, а возмущенной потенциалом $g(\tilde{\nu})$ принять систему "раствор пирена в хлороформе", производную $g'(\tilde{\nu})$ следует определять как разность кривых *2* и *3* рис. 3.

Интеграл в правой части уравнения (8) дает среднее значение производной по $\tilde{\nu}$ той части энергии Гельмгольца димерного потенциала, которая определяется энтропией. В невозмущенной системе (когда $g \equiv 0$), из уравнения (8) следует

$$\varphi'(\tilde{\nu}) = -TS'(\tilde{\nu}), \quad (9)$$

где

$$TS'(\tilde{\nu}) = \int TS'(\tilde{\nu}, E)\exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right)dE. \quad (10)$$

При нарушениях равновесия (когда димерная потенциальная поверхность находится под воздействием дополнительного силового поля g) величина этого среднего значения будет зависеть от конкретного вида потенциала $g(\tilde{\nu}, E)$, который может быть любым. И для дальнейшего изучения этого вопроса следует обратиться к развитым М.А. Леонтовичем представлениям об энергии Гельмгольца неравновесного состояния.

Из курса статистической термодинамики известно [18], что минимум энергии Гельмгольца неравновесного состояния системы реализуется, если изменение по величине ее внутреннего параметра Ξ при наложении силового поля $U(X)$ удовлетворяет условию

$$U(X) = a\Xi(X), \quad (11)$$

где a – постоянная и $\Xi(X)$ – распределение по фазовой переменной X параметра Ξ в системе, уже находящейся под воздействием поля $U(X)$. Под энергией Гельмгольца неравновесного состояния понимается [18] величина

$$F_\Xi = \Psi_\Xi - a\Xi, \quad (12)$$

где Ψ_Ξ и Ξ – равновесная (при наличии поля) энергия Гельмгольца системы и среднее значение $\Xi(X)$ соответственно. Она имеет смысл лишь при конкретизации параметра Ξ, функцией коего и выступает.

Понятие об энергии Гельмгольца неравновесного состояния привлекается [18] при рассмотре-

нии различного рода флуктуаций в системе и силовое поле U вводится как фиктивное, формально позволяющее компенсировать нарушение равновесия. Но можно и полагать, что поле U отражает результат реального внешнего физического воздействия на систему. Теперь рассмотрим систему в состоянии абсолютно устойчивого равновесия, т.е. с наименьшим значением в данных условиях равновесной энергии Гельмгольца. Отождествляя с параметром Ξ энергию Гельмгольца системы, мы, с одной стороны, можем говорить об энергии Гельмгольца ее неравновесного состояния, соответствующей изменению средней энергии Гельмгольца. С другой стороны, условие (12) для минимума энергии Гельмгольца неравновесного состояния эквивалентно условию минимального приращения величины Ψ_Ξ при некотором заданном среднем значении $\overline{U(X)}$. Таким образом, в новых условиях (под воздействием поля U) система будет также находится в состоянии абсолютно устойчивого равновесия. При этом изменение зависимости от фазовой переменной X ее энергии Гельмгольца регламентировано выражением (11).

Приведенные рассуждения можно попытаться применить к анализу эксимерной флуоресценции, при этом получим следующую форму записи уравнения (7):

$$\int \exp\left(\frac{\varphi_g(\tilde{\nu}) - E + TS_g(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE = 1,$$

где $\varphi_g(\tilde{\nu}) = \varphi(\tilde{\nu}) - g(\tilde{\nu})$ и $TS_g(\tilde{\nu}, E) = TS(\tilde{\nu}, E) + g(\tilde{\nu}, E) = TS(\tilde{\nu}, E) + aTS_g(\tilde{\nu}, E) = TS(\tilde{\nu}, E)/(1-a)$. С учетом последнего и приняв во внимание уравнение (9), из уравнения (8) имеем

$$g'(\tilde{\nu}) = TS'(\tilde{\nu})\left[\frac{f(\tilde{\nu}, a)}{(1-a)} - 1\right], \qquad (13)$$

где $f(\tilde{\nu}, a)$ – безразмерный множитель.

Таким образом, производная $g'(\tilde{\nu})$ пропорциональна производной $S'(\tilde{\nu})$ (разумеется, при принятых выше предположениях о характере изменения частотной зависимости энергии Гельмгольца димера). При любом значении a производная $g'(\tilde{\nu})$ будет равной нулю в точке, где $S'(\tilde{\nu}) = 0$. Это также означает, что в любой среде экстремальное значение $S(\tilde{\nu})$ расположено при одной и той же частоте, хотя может изменяться по абсолютной величине. Такой результат является следствием условий (11), (12). Для димерного потенциала пирена $S'(\tilde{\nu}) = 0$ при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$. Именно в данной точке пересекаются кривые *1–3* рис. 3. Необходимо отметить также, что положение этой точки должно зависеть от температуры регистрации спектров, так как функция $S'(\tilde{\nu})$ определяется как среднее согласно уравнению (10).

Что касается спектров кристаллического пирена, то как видно из рис. 2 (см. кривые *4*, *5*), они отличаются от спектров растворов. Перегибами и максимумами проявляются компоненты, причем структура спектров становится более выраженной при смещении возбуждения в длинноволновую область. 0–0-Переход мономера пирена в кристалле расположен при λ = 376 нм [15], так что спектр *4* рис. 2 получен при возбуждении в область поглощения мономера. Спектр *5* рис. 2 получен при возбуждении за пределами полосы поглощения мономера. В той спектральной области, где он возбуждался, в спектрах возбуждения флуоресценции кристалла наблюдается полоса, имеющая агрегационную природу. Применительно к кристаллу агрегатами можно считать дефекты кристаллической структуры, аморфные микровключения. При растворении кристалла спектральные проявления агрегации исчезают в достаточно разбавленных растворах. Но концентрированные растворы пирена в органических растворителях характеризуются [12, 19] аналогичной длинноволновой полосой в поглощении, как и пиренсодержащие полимеры [20].

Такие же абсорбционные проявления агрегации хромофорных центров присущи системам и с другими ароматическими углеводородами типа полистирола [20–22], нафталин- [20, 23], тетраценсодержащих [24] полимеров. При возбуждении в длинноволновую полосу поглощения этих систем возникает эксимероподобная флуоресценция со структурой, подобной спектрам *4*, *5* рис. 2. Структурная эксимерная флуоресценция возникает [25] также в кристаллах нафталина и антрацена после их деформации давлением, что определенно указывает на связь ответственных за нее спектральных центров с дефектами кристаллов. Вообще, такими структурными длинноволновым поглощением и флуоресценцией характеризуются концентрированные разупорядоченные системы с ароматическими углеводородами.

Как было замечено [22], структура в длинноволновой части спектров поглощения таких объектов и в их эксимероподобной флуоресценции проявляет закономерность: компоненты в спектрах разнесены на ≅1400 см$^{-1}$. В работе [11] такая особенность была объяснена влиянием на межмолекулярный потенциал в димерах ароматических углеводородов окружающего мономерного хромофора. Но как бы там ни было, дефектный кристалл (поликристалл) пирена находится в некоем метастабильном состоянии равновесия, поэтому зависимости *4*, *5* рис. 3 не пересекаются между собой и с кривыми *1–3* при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$. Эта система может перейти в стабильное состояние равновесия (каковым является монокристаллическая структура пирена), например, кристал-

лизацией из расплава [15]. Представление о зависимости $G'(\tilde{\nu})$ для идеального монокристалла пирена можно получить (см. работу [12]), интерполируя узловые точки кривых *4*, *5* (штриховая линия на рис. 3). Точка, где эта зависимость пересекает прямую $G'(\tilde{\nu}) = -1$, расположена при $\tilde{\nu} \cong$ $\cong 21600$ см$^{-1}$, что близко к положению максимума в эксимерном спектре монокристалла пирена [15]. Эта же зависимость имеет общую точку пересечения с кривыми *1–3* при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$.

В связи с изложенным выше появляется основание предложить еще одну (помимо максимума эксимерной полосы), характеристику эксимерного спектра – особую точку в спектрах свечения эксимеров, которая для пирена расположена при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$ (в спектрах, полученных при комнатной температуре). И если максимум эксимерной полосы испытывает сольватохромное смещение, то положение этой точки не зависит от природы растворителя (матрицы). Ее положение можно рассматривать как критерий идентификации эксимерной флуоресценции данного хромофора. Хотелось бы обратить внимание, что сольватохромный сдвиг максимума эксимерной полосы свечения пирена имеет предел. Его красная граница находится при $\tilde{\nu}_{гр} \cong 19600$ см$^{-1}$. К этому выводу приводит анализ уравнения (13).

Как выше было отмечено, на максимумы эксимерных полос указывают точки пересечения зависимостей $G'(\tilde{\nu})$ с прямой $G'(\tilde{\nu}) = -1$ (см. рис. 3). Зависимости *1* или *2* рис. 3 можно представить как суперпозицию зависимости *3* с производной $g'(\tilde{\nu})$, которая определяется уравнением (13). В силу неполярности сред, спектры для которых приведены на рис. 2, их диэлектрические свойства можно связать с показателем преломления. Следовательно, величина $g'(\tilde{\nu})$ определяется изменением показателя преломления среды. Так как всегда $g'(\tilde{\nu}) = 0$ при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$, то сколь угодно большое увеличение показателя преломления будет асимптотически приближать зависимость $G'(\tilde{\nu})$ к прямой $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$.

Такое возможно лишь при следующих двух обстоятельствах. Первое – это, когда эксимерная система с изменением диэлектрических свойств среды переходит в стабильное состояние равновесия (когда выполняются условия (11), (12) для энергии Гельмгольца димера). В метастабильных состояниях потенциальная поверхность эксимерной системы в общем случае может быть произвольной или, точнее, зависит от физико-химических условий. Пример этого показывают спектры поликристалла пирена (спектры *4*, *5* рис. 2, зависимости *4*, *5* рис. 3). Факторы, определяющие метастабильность состояния, можно назвать субъективными: при известных обстоятельствах систему можно перевести в стабильное состояние равновесия. Объективным фактором влияния на вид межмолекулярного потенциала в эксимере выступает сам потенциал. Ведь в силу условий (11), (12), видоизменения потенциальной поверхности эксимера в различных средах жестко детерминированы. Это является вторым обстоятельством, определяющим возможность асимптотического стремления зависимости $G'(\tilde{\nu})$ к прямой $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$, либо ее иного поведения. Для пирена первое, как раз, нехарактерно. Мы видим, что с увеличением показателя преломления среды в ряду *н*-гексан, хлороформ, бензол, кристалл для зависимостей *1*, *2* рис. 3 производная $g'(\tilde{\nu})$ положительна в области $\tilde{\nu} > 19600$ см$^{-1}$ и отрицательна в области $\tilde{\nu} < 19600$ см$^{-1}$, хотя для монокристалла пирена (штриховая линия на рис. 3) все наоборот. Указанные изменения приводят вначале к красному сольватохромному смещению максимума эксимерной полосы, которое сменяется затем смещением в коротковолновую область. Формально это объясняется изменением величины соотношения $f(\tilde{\nu}, a)/(1-a)$ в уравнении (13) в зависимости от величины a (оно либо > 1, либо < 1). Величина данного соотношения, в свою очередь, определяется видом эксимерного потенциала, так как

$$f(\tilde{\nu}, a) = \frac{\int \exp\left(\frac{g(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) TS'(\tilde{\nu}, E) \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE}{\int \exp\left(\frac{g(\tilde{\nu})}{kT}\right) TS'(\tilde{\nu}, E) \exp\left(\frac{\varphi(\tilde{\nu}) - E + TS(\tilde{\nu}, E)}{kT}\right) dE}.$$

Здесь зависимость функции f от a дается параметрической связью величин $g(\tilde{\nu}, E)$ и a. Реально же происходит [17] изменение геометрии эксимера пирена от симметричной сэндвичевой структуры в вакууме к асимметричной сэндвичевой структуре (со смещенными молекулами вдоль их длинной оси) в кристалле с одновременным уменьшением межмолекулярного расстояния в эксимере.

В заключение выделим основные моменты данной работы.

1. В спектрах эксимерной флуоресценции пиренсодержащих систем (жидкие растворы пирена, монокристалл пирена), которые можно охарактеризовать как находящиеся в состоянии стабильного равновесия, регистрируется особая точка. Ее особенность состоит в том, что построенные по

этим разным спектрам зависимости от волнового числа отношения первой производной интенсивности эксимерной флуоресценции к самой интенсивности эксимерной флуоресценции пересекаются в ней (см. рис. 3). Для эксимерных спектров пирена, полученных при комнатной температуре, эта точка расположена при $\tilde{\nu} \cong 19600$ см$^{-1}$.

2. В результате проведенного рассмотрения флуоресцентных свойств эксимерной системы как свойств термодинамической системы получено выражение (13) для производной потенциала $g(\tilde{\nu})$, которым описываются изменения диэлектрических свойств среды, что объясняет существование особой точки в спектрах эксимерной флуоресценции систем, находящихся в состоянии абсолютно устойчивого равновесия. Строго говоря, для эксимерного свечения систем, находящихся в метастабильном состоянии, также возможно существование особых точек, однако, они могут не совпадать (по значению волнового числа) с особой точкой в спектрах систем в положении стабильного равновесия. Достаточностью их существования является выполнение условий (11), (12) для изменения частотной зависимости энергии Гельмгольца в эксимере.

3. Особая точка в спектрах стабильно равновесных систем (в спектрах растворов пирена, монокристалла пирена) является красной границей сольватохромного смещения их максимума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* Photophysics of Aromatic Molecules. N. Y.: Wiley Intersci., 1070.
2. *Birks J.B.* // Rept. Prog. Phys. 1975. V. 38. P. 903.
3. *Winnik F.M.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 587.
4. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 579.
5. *Castanheira E.M.S., Martinho J.M.G.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. P. 319.
6. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1. М.: Мир, 1985.
7. *Stevens B., Hutton E.* // Nature. 1960. V. 186. P. 1045.
8. *Avis P., Porter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. P. 1057.
9. *Andriessen R., Ameloot M., Boens N., De Schryver F.C.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 314.
10. *Борисевич Н.А., Водоватов Л.Б., Дяченко Г.Г. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. С. 758.
11. *Крикунова В.Е., Серов С.А., Хахель О.А.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 32.
12. *Крикунова В.Е., Хахель О.А.* // Укр. физ. журн. 2000. Т. 45. С. 1391.
13. *Sumi H.* // Chem. Phys. 1989. V. 130. P. 433.
14. *Yamanaka T., Takahashi Y., Kitamura T., Uchida R.* // J. Lumin. 1991. V. 48/49. P. 265.
15. *Mizuno K., Matsui A.* // Ibid. 1987. V. 38. P. 323.
16. *Green G.L., O'Haver T.S.* // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 2191.
17. *Крикунова В.Е., Серов С.А., Хахель О.А.* // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86. С. 427.
18. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
19. *Хахель О.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68. С. 214.
20. *Barashkov N.N., Sakhno T.V., Nurmukhametov R.N., Khakhel O.A.* // Polymer 1996. V. 37. P. 1109.
21. *Нагамов Н.А., Сивохин В.С., Батрак Т.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 505.
22. *Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Тарабан В.Б. и др.* // Там же. 1991. Т. 33А. С. 722.
23. *Irie V., Kamijo N., Alkawa M. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1571.
24. *Kook S.-K., Kopelman R.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 10672.
25. *Jortner J.* // Chem. Pure Appl. 1971. V. 27. P. 289.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1299–1302

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.565.2:536.242

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ ГИДРАТАЦИИ АМИНОКИСЛОТ И ОЛИГОПЕПТИДОВ ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2002 г. В. Г. Баделин, В. И. Смирнов, И. Н. Межевой

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Методом калориметрии впервые определены энтальпии растворения ($\Delta H^\circ_{рс}$) восьми аминокислот и олигопептидов в H_2O при 298.15 K. Рассчитаны значения энтальпий гидратации ($\Delta H^\circ_г$). Установлены зависимости $\Delta H^\circ_г$ от молекулярной массы, дипольных моментов и зарядов на их молекулах. Предложено уравнение, позволяющее на основе квантово-химических данных рассчитывать значения теплоты сублимации ($\Delta H_{суб}$) для различных аминокислот.

Изучение природы межмолекулярных взаимодействий в растворах биомолекул является актуальной задачей, так как особенности сольватации (гидратации) простых структурных элементов (аминокислот и олигопептидов) во многом определяют сольватацию и биологическую активность более сложных биосистем. Представляет значительный интерес изучение их термохимических характеристик, которые в литературе практически отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сконструирован калориметр с изотермической оболочкой, позволяющий измерять тепловые эффекты растворения как кристаллических, так и жидких веществ в широком интервале концентраций и температур. Отличительной особенностью от конструкции, приведенной в работе [1], является наличие четырехампульной системы, что позволяет производить серию последовательных измерений тепловых эффектов без перезагрузки калориметра. Реакционная часть калориметра и все внутренние детали, соприкасающиеся с раствором, выполнены из титанового сплава ВТ-1. Объем реакционного сосуда 110 мл. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли соответственно 10^{-4} К/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсация теплового эффекта проводилась электрическим током. Надежность результатов оценивалась по энтальпиям растворения

Стандартные значения энтальпий (кДж/моль) растворения ($\Delta H^\circ_{рс}$), сублимации ($\Delta H^\circ_{суб}$), гидратации ($\Delta H^\circ_г$), образования ($\Delta_f H$) и дипольные моменты (μ) аминокислот и олигопептидов (I–XII)

Соединение	$\Delta H^\circ_{рс}$	$\Delta H^\circ_{суб}$	$-\Delta H^\circ_г$	$-\Delta_f H$	μ
(I)	14.25 ± 0.06	136.4 [5]	122.2	377.8	2.151
(II)	11.56 ± 0.17	107.1	95.5	512.7	0.945
(III)	11.62 ± 0.05	72.7	61.1	662.3	3.257
(IV)	9.34 ± 0.04	138.1 [5]	128.8	399.9	1.901
(V)	1.30 ± 0.05	103.7	102.4	527.3	0.945
(VI)	2.72 ± 0.03	74.2	71.5	655.6	3.094
(VII)	–10.79 ± 0.05	105.7	116.5	518.5	1.350
(VIII)	–7.29 ± 0.06	102.9	110.9	530.8	1.315
(IX)	–4.63 ± 0.02	94.3	99.0	568.2	3.227
(X)	5.67 ± 0.04	94.4	88.7	568.0	–
(XI)	2.16 ± 0.05	127.5	125.3	424.0	1.669
(XII)	–16.44 ± 0.07	101.6	118.0	536.4	2.584

KCl в H_2O при 298.15 K. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения, приведенных в работе [2], получено значение $\Delta H^\circ_{рс} = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль).

В работе использовались хроматографически гомогенные аминокислоты и пептиды фирмы Reanal (Венгрия): глицин (I), диглицин (II), триглицин (III), DL-α-аланин (IV), DL-α-аланил-глицин (V), DL-α-аланил-глицилглицин (VI), L-α-аланил-L-α-аланин (VII), DL-α-аланил-DL-α-аланин (VIII), DL-α-аланил-β-аланин (IX), β-аланин-β-аланин (X), D-валин (XI) и DL-α-аланил-DL-валин (XII). Перед экспериментом они дважды перекристаллизовывались из смеси вода–этанол, сушились в вакуумном шкафу при 60°C в течение 48 ч и хранились над P_2O_5 в вакуумном эксикаторе. Воду после деионизации дважды дистиллировали. Проведенный анализ источников возможных погрешностей показал, что максимальная суммарная ошибка в определении теплового эффекта растворения не превышала 0.5%. Концентрации растворяемых веществ варьировались в пределах 0.003–0.01 моль/кг. В этом концентрационном интервале зависимости энтальпий растворения от их концентрации не обнаружены, поэтому величину энтальпии растворения при бесконечном разведении рассчитывали как среднее результатов семи измерений. Численные значения $\Delta H^\circ_{рс}$ приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение исследованных аминокислот и олигопептидов в H_2O в изученной области концентраций обусловлено только переходом их из твердой фазы в раствор в результате сольватации. Поэтому термодинамические параметры растворения будут определяться параметрами сольватации и кристаллической решетки молекулы аминокислоты. Для выяснения характера сольватации аминокислот молекулами воды рассмотрим возможные ее центры. Наличие в молекулах аминокислот полярных протонодонорных (амино-(NH_2) и имино-(>NH-)) и протоноакцепторных групп карбонильных (>C=O) и карбоксильных (–COOH)) предполагает специфическую сольватацию их молекулами воды (образование Н-связей), а существенный дипольный момент и неравномерно распределенные заряды в молекулах – универсальную (ван-дер-ваальсовое, диполь-дипольное, индукционно-ориентационное взаимодействия). Таким образом, сольватация (гидратация) аминокислот будет определяться как специфической, так и универсальной составляющими.

Так как энергии кристаллических решеток для большинства исследованных аминокислот нам неизвестны, то возникла задача их количественной оценки. Для этого мы использовали метод, предложенный в работе [3], позволяющий рассчитать энтальпии сублимации веществ на основании известных значений $\Delta H_{суб}$ и рассчитанных с применением полуэмпирического квантово-химического метода AM1 [4] энтальпий образования ($\Delta_f H$) индивидуальных молекул аминокислот (таблица).

Имеющая место линейная зависимость $\Delta H^\circ_{суб} = f(\Delta_f H)$ описывается уравнением

$$\Delta H^\circ_{суб} = (225.0 \pm 21.3) + (0.23 \pm 0.05)\Delta_f H, \quad (1)$$

(коэффициент корреляции $R = 0.94$, коэффициент Стьюдента SD 4.08, число точек $N = 5$), которое использовано для расчета отсутствующих в литературе значений $\Delta H^\circ_{суб}$ аминокислот VI–XII (таблица).

В уравнении (1) использованы литературные значения $\Delta H^\circ_{суб}$ [5] для пяти аминокислот (аминоуксусной, аминопропановой, 2-CH_3-аминопропановой, аминопентановой, аминогексановой) и рассчитанные методом AM1 значения $\Delta_f H$.

Величины $\Delta H^\circ_{суб}$ свидетельствуют о разрыхляющем воздействии разветвленности цепи на кристаллическую решетку аминокислот. Что касается энтальпии сольватации (гидратации), которая рассчитывается по уравнению

$$\Delta H^\circ_г = \Delta H^\circ_{рс} - \Delta H^\circ_{суб}, \quad (2)$$

то данные таблицы показывают, что изменение энтальпий гидратации аминокислот существенно зависит от их структуры, количества и взаимного расположения функциональных групп, а также наличия или отсутствия внутримолекулярных Н-связей.

При сопоставлении $\Delta H^\circ_г$ с молекулярной массой M аминокислот (рис. 1) для большинства из них наблюдается линейная корреляция этих величин. При этом происходит ослабление гидратации аминокислот с ростом их молекулярной массы, что связано с увеличением затрат на образование полостей в структуре воды (разрыв сетки водородных связей).

При анализе энергетических и структурных параметров, полученных при квантово-химическом расчете молекул аминокислот, установлено, что они полярны и обладают существенными дипольными моментами μ. Их расчетные значения также приведены в таблице. Изученные аминокислоты и олигопептиды образуют две сходящиеся в одной точке линейные зависимости $\Delta H^\circ_г = f(\mu)$

(рис. 2), одна из которых (для соединений II, IV, V, VII, VIII, XI) описывается уравнением

$$\Delta H_г^\circ = (68.7 \pm 5.7) + (32.8 \pm 4.1)\Delta_f H \quad (R = 0.971,\ SD = 3.48,\ N = 6), \tag{3}$$

другая (для I, IV, IX, XII) – уравнением

$$\Delta H_г^\circ = (170.3 \pm 7.5) - (21.6 \pm 2.9)\Delta_f H \quad (R = 0.982,\ SD = 2.98,\ N = 4). \tag{4}$$

Указанная точка соответствует практически равенству дипольных моментов аланина (IV), μ = = 1.90) и H_2O (μ = 1.85).

Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что при уменьшении дипольного момента аминокислот происходит их поляризация молекулами H_2O, а при увеличении μ – поляризация молекул H_2O. В обоих случаях имеют место переориентация молекул аминокислот и разрушение структуры H_2O, что связано с затратами энергии и ведет к снижению энтальпий гидратации. Учет при корреляции параметров соединений III и VI лишь снижает коэффициент корреляции в уравнении (4), но не меняет сделанного нами вывода.

Наряду с такими характеристиками аминокислот и олигопептидов как дипольный момент и энтальпия образования нами были рассчитаны значения зарядов q, распределенных в молекулах, а также проведено моделирование процессов их взаимодействия с молекулами H_2O в газовой фазе методом AM1. При этом проводилась полная оптимизация геометрии, как индивидуальных молекул, так и их комплексов с молекулой H_2O.

Анализ расчетных данных позволил установить линейную зависимость $\Delta H_г^\circ$ аланина и его производных от суммарного отрицательного заряда (q^-), распределенного в их молекулах (рис. 3), которая описывается уравнением

$$\Delta H_г^\circ = -(175.4 \pm 12.1) - (38.0 \pm 5.9)q^- \quad (R = 0.954,\ SD = 0.17,\ N = 6). \tag{5}$$

При этом наблюдается уменьшение $\Delta H_г^\circ$ с ростом q^-, что, видимо, связано с ослаблением универсальной составляющей гидратации, обусловленной электростатическими силами взаимодействия (происходит взаимное отталкивание молекул, для молекулы H_2O величина $q^- = -0.384$).

Что же касается специфических взаимодействий, то полученные результаты позволяют предположить, что наибольший вклад в $\Delta H_г^\circ$ для всех изученных соединений будут вносить Н-связи, образованные NH_2-группами ($\Delta H_{вс}^\circ$ = –27…–42 кДж/моль). Энергия Н-связи (кДж/моль) составляет –20…–25

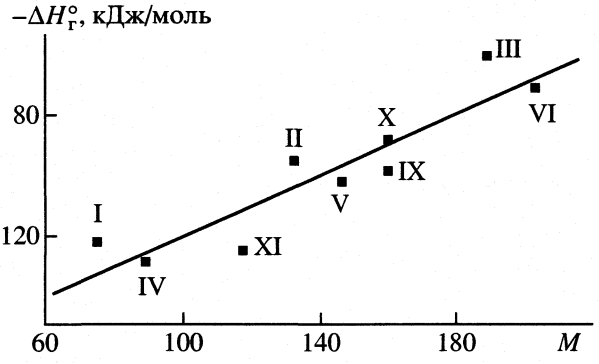


Рис. 1. Зависимость энтальпий гидратации ($\Delta H_г^\circ$) аминокислот и олигопептидов от их молекулярной массы (M).

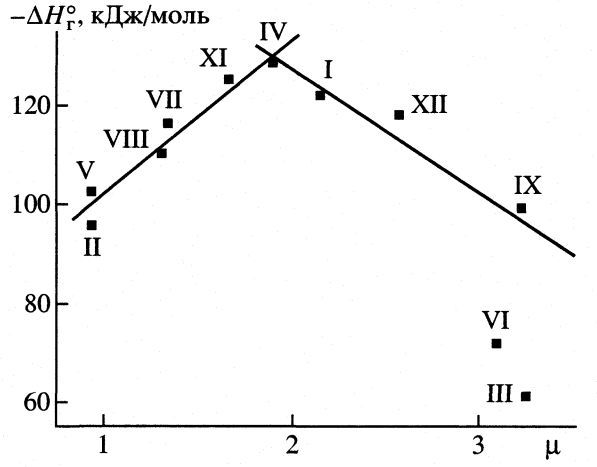


Рис. 2. Зависимость энтальпий гидратации ($\Delta H_г^\circ$) аминокислот и олигопептидов от их дипольных моментов (μ).

(–C–OH···H_2O), –12…–19 (–C=O···H_2O), –17…–18 (>C=O···H_2O) и –19…–25 (>NH···OH_2). Следует отметить, что изученные аминокислоты и олигопептиды имеют сложную пространственную конфигурацию. Так, например, соединения VI и XII свернуты в незамкнутое кольцо, при этом молекула H_2O может одновременно образовать две Н-связи с концевыми группами $–NH_2$ и –COOH, тем самым замыкая его. Для соединений II, V, VII и X характерно расположение концевых групп и центрального фрагмента молекул O=C< >N–H в разных плоскостях, что способствует образованию Н-связей.

Таким образом, энергетический вклад в $\Delta H_г^\circ$ аминокислот и олигопептидов от специфических взаимодействий с молекулами H_2O будет определяться природой и числом функциональных групп, их взаимным расположением в молекуле, участием во внутримолекулярных Н-связях. Вклад от ориен-

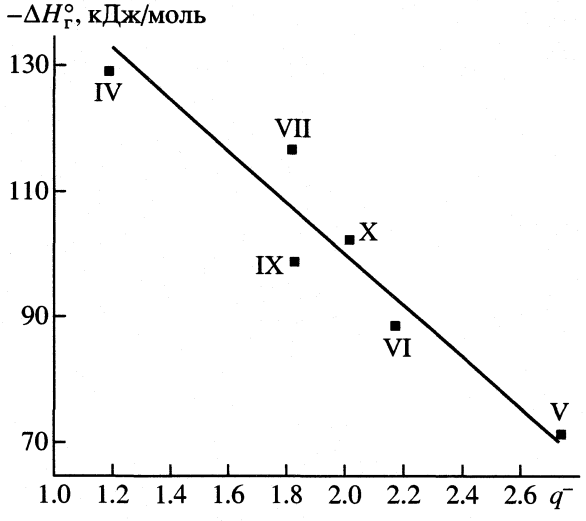


Рис. 3. Зависимость энтальпий гидратации ($\Delta H^\circ_г$) аланина и его производных от суммарного отрицательного заряда (q^-), распределенного в их молекулах.

тационно-индукционного взаимодействия зависит от дипольного момента молекулы аминокислоты или олигопептида (чем ближе он к дипольному моменту H_2O, тем больше $\Delta H^\circ_г$). Увеличение размеров молекул приводит к снижению $\Delta H^\circ_г$, что связано с затратами энергии на образование полостей в структуре H_2O.

Предложенное для оценки энтальпий сублимации уравнение (1) может быть использовано для расчета $\Delta H^\circ_{суб}$ соединений, аналогичных изученным в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прусов А.Н., Захаров А.Г., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. Вып. 12. С. 1523.
2. *Parker V.* Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Departament of Comers National Bureau of Standarts, 1965.
3. *Смирнов В.И., Баранов А.В., Нуранеева М.Н.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1654.
4. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
5. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термодинамика парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. С. 216.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1303–1309

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:541.123:547.48.71:577.322

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

© 2002 г. С. П. Рожков, А. С. Горюнов

Российская академия наук, Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск

Поступила в редакцию 08.11.2000 г.

Предложен подход, позволяющий на основе метода спиновых меток с использованием вязкостных изотерм оценивать изменения удельной поверхностной энергии в водно-белковой матрице. На примере спин-меченых молекул сывороточного альбумина исследованы изменения поверхностного натяжения при разных концентрациях NaCl и белка, а также вносимые присутствием в растворе коллоидной системы гидратированных фуллеренов C_{60}. Подтверждено наличие фазового перехода в воде, модифицируемой поверхностью белка, при определенном соотношении молярных концентраций белка и соли, и связанного с возникновением надмолекулярной (кластерной) организации молекул белка. Обнаружено влияние фуллеренов на характер взаимодействия ионов соли с поверхностью белковой глобулы, приводящее к изменению концентрационных параметров фазового перехода. Приводится схема, объясняющая механизм действия фуллеренов, в основе которой положено дальнее взаимодействие в белковой и фуллереновой коллоидных подсистемах.

Фуллерены и их производные обладают высокой биологической активностью "in vivo" [1], однако, физико-химические исследования соответствующих механизмов активности "in vitro" затруднены низкой растворимостью фуллеренов в воде. Лишь недавно был разработан метод получения стабильных высокодисперсных растворов нативных гидратированных фуллеренов в воде (C_{60}FWS) с концентрацией до 2.2 мМ, обладающих свойствами лиофобно-коллоидных систем [2]. К настоящему времени установлены основные аспекты структурной организации C_{60}FWS в воде [3], состоящей из мономеров и регулярных полидисперсных сферических частиц (кластеров) с размерами от 3.4 до 36 им, изменяющимися дискретно с шагом в 3.6–3.8 нм. Наименьший кластер содержит 13 гидратированных молекул C_{60} со средней степенью гидратации 0.6 г воды на 1г C_{60}.

Взаимодействие с водой обусловлено электронно-акцепторными свойствами фуллерена и электронно-донорными свойствами атома кислорода воды. В свою очередь, ослабление ОН-связи облегчает отщепление протона и придает поверхности коллоидных частиц фуллеренов отрицательный заряд. Сферические кластеры фуллеренов могут рассматриваться как кристаллогидраты и описываться с позиции фрактальной геометрии размерностью 2.1. Определены основные закономерности и установлены пороги коагуляции лиофобных коллоидов фуллеренов электролитами [4]. Так, в физиологических условиях (0.15 М NaCl) коагулируют все растворы, содержащие C_{60} в концентрации большей, чем 35 мкМ.

В растворах глобулярных белков в определенных условиях тоже наблюдается кластерная организация. "Концентрационные гетерогенности" (кластеры) могут быть представлены как стабилизированные флуктуации концентрации или зародыши "скрытой" фазы [5, 6]. Они имеют важное значение в регуляции осмотического гомеостаза и функций биополимеров. Возникающие в ряде случаев белковые агрегаты также характеризуют фрактальной размерностью, показатель которой (1.75) указывает на диффузионно-ограниченную кластер-кластерную ассоциацию [7].

Изменяя концентрацию электролита в известных пределах, можно регулировать устойчивость белковых кластеров вплоть до их дестабилизации и превращения концентрационно гетерогенного раствора в относительно гомогенный раствор молекул белка [6, 8]. Нарушение кооперативных свойств модифицированной кластерами белков воды в результате их дестабилизации и появления гидратированных молекул белка как кинетически независимых частиц, сопровождающееся увеличением общей доли связанной ими воды, можно рассматривать как фазовый переход типа жидкость–жидкость [6, 8]. В процессе фазового перехода стабильность молекул белка, связанная с их конформационной динамикой, изменяется.

Вопрос о стабилизации нативной структуры белка является частным случаем общей проблемы белкового фолдинга. В присутствии стабилизаторов молекулы белка, как правило, предпочтительно гидратированы, т.е. молекулы стабилизатора исключаются из гидратной оболочки

белка в силу различных механизмов [9]. Предпочтительная гидратация обычно сопряжена с ростом поверхностного натяжения в водно-белковой системе, следствием чего является стремление к уменьшению доступной для растворителя поверхности белка.

Этот процесс может сопровождаться некоторым ослаблением коформационной динамики белка, что будет влиять и на его биологическую активность. Система C_{60}FWS по ряду признаков (наноразмерная гетерогенная структура, гидратация полуклатратного типа) могла бы служить эффективным стабилизатором белковой структуры, однако в таком аспекте влияние фуллеренов на биополимеры подробно еще не исследовалось. Вместе с тем есть данные микрокалориметрии, что C_{60}FWS увеличивает температуру денатурации сывороточного альбумина человека (САЧ) [10].

В настоящей работе при изучении механизма биологической активности фуллеренов в качестве модельной использовалась система: гидратированные фуллерены (C_{60}FWS) – сывороточный альбумин, модифицированный спиновой меткой (САЧ–СМ). Поскольку поверхностное натяжение (σ) является интегральной характеристикой изменений гидратации, чувствительной к всевозможным взаимодействиям, начиная от дальних, опосредованных растворителем и кончая непосредственно явлениями адсорбции, исследовали индуцированное C_{60}FWS изменение удельной поверхностной энергии водно-белковой матрицы молекул САЧ–СМ предложенным ранее модифицированным методом спиновой метки с построением вязкостных изотерм [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали САЧ ("Реанал" и "Биотон"), молекулы которых модифицировали спиновой меткой 4-maleimido-TEMPO ("Sigma"). После модификации раствор белка центрифугировали и далее освобождали от непрореагировавшей метки на колонке с G-25 (САЧ "Биотон"), либо G-200 (САЧ "Реанал"), используя в качестве элюата соответствующий буферный раствор. В дистиллированной воде от избыточной метки избавлялись диализом. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометрах РЭ-1306 и EMX 6/1 (Bruker). Коллоидные растворы C_{60}FWS были предоставлены Г.В. Андриевским (Институт терапии АМН Украины, Харьков). В работе использованы полиэтиленгликоль ММ 40000 (ПЭГ-40) фирмы "Ferak". Все остальные реактивы имели квалификацию "х.ч.". Условия проведения эксперимента и модификации САЧ меткой описаны ранее [6, 12].

Оценка свойств водно-белковой системы, содержащей молекулы САЧ–СМ базировалась на данных метода ЭПР спин-метки, которые использовались для построения изотерм зависимости частоты вращения метки $1/\tau$ от T/η, где η – вязкость раствора, изменяемая сахарозой, а τ – время корреляции вращения метки. Это позволяет в пределе линейной экстраполяции изотерм к бесконечной вязкости $(T/\eta) \longrightarrow 0$ получить предельные значения частоты вращения $1/\tau^*$ согласно формуле:

$$1/\tau = k(T/\eta)/v + 1/\tau^*, \qquad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, v – эффективный объем метки. Здесь первое слагаемое учитывает как диффузию метки в водно-белковой матрице с вязкостью η^*, так и диффузию белка в среде с вязкостью η, причем $\eta^* = \Phi(\eta)$, так как сахароза изменяет поверхностное давление в водно-белковой матрице [12].

В соответствии с существующими моделями [13], элементарный акт переориентации метки требует флуктуации свободного объема – объема активации (v^*). Можно предположить, что флуктуация сопряжена с появлением на поверхности белка соизмеримой с v^* "выпуклости". Средний квадрат радиуса такой флуктуации $\langle r \rangle^2 \approx \approx (kT)/\pi\sigma$, где σ – поверхностное натяжение растворителя. Частота флуктуаций метки $1/\tau^*$, связанная с v^* определяется работой против поверхностных сил, стремящихся ее уничтожить:

$$1/\tau^* = A^* \exp(-\Delta p v^*/RT) \approx \approx A^* \exp(-2v^*\sigma/rRT), \qquad (2)$$

где Δp – внутреннее давление, r – эффективный радиус, A^* – константа. С другой стороны, диффузия метки в водно-белковой матрице без создания новой поверхности, эквивалентна диффузии "выпуклости" объема v^* по поверхности белка в среде с вязкостью, изменяющейся пропорционально η, с частотой $1/\tau^{**} \approx k(T/\eta)/v$. Тогда в пределе $(T/\eta) \longrightarrow 0$ движение метки $1/\tau^*$ определяется флуктуациями объема активации, зависящими от σ. Модель изотропной диффузии позволяет в первом приближении пренебречь вращением белка и его крупных сегментов ($\tau_{гл}$) по сравнению с вращением метки ($\tau_{см}$), поскольку суммарная частота $1/\tau = 1/\tau_{см} + 1/\tau_{гл}$ определяется слагаемым, отражающим наиболее быстрое движение [13]. Значения τ вычисляли по формуле Фрида: $\tau = 2.55 \times \times 10^{10}(1 - A_{zz}/A^0_{zz})^{-0.615}$, где A_{zz} и A^0_{zz} – расстояния между крайними линиями спектра ЭПР исследуемого образца и образца при 77 K.

Добавление сахарозы в раствор белка по своему эффекту аналогично увеличению давления, поскольку сахароза изменяет поверхностное давление в водно-белковой матрице и оказывает воздействие на σ [12]. Поэтому условие $(T/\eta) \longrightarrow 0$ позволяет приводить давление к стандартному состоянию, т.е. $\Delta p v^* = \text{const}$ в (2). Присутствие в растворе белка других молекул (помимо сахаро-

зы), влияющих на σ, будет приводить к изменению Δp. Из (1) и (2) следует, что

$$\sigma \approx rRT(\ln A^* - \ln(1/\tau^*))/2v^*, \qquad (3)$$

где $r \approx 5 \times 10^{-10}$ м, $v^* \approx 125$ см^3 (половина молярного объема метки [13]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены данные, полученные методом ЭПР спин-метки с использованием вязкостных изотерм, которые показывают, как изменяется поверхностное натяжение σ в водно-белковой матрице в области локализации спиновой метки под влиянием гидратированных фуллеренов C_{60}FWS в различных растворах в присутствии и в отсутствии NaCl. Хотя метка отражает изменение локальной поверхностной энергии, тем не менее характер этого изменения, по-видимому, универсальный для глобулы в целом, поскольку полость, где локализована аминокислота Цис-34, модифицированная меткой, сформирована в равной мере полярными и неполярными группами. Это характерно и для других участков белковой глобулы. Отметим, что C_{60}FWS не влияет на значение σ в растворах без NaCl (индивидуальные спектры ЭПР молекулы САЧ–СМ также остаются без видимых изменений).

Присутствие в растворе белка одновременно NaCl и C_{60}FWS приводит к уменьшению σ по сравнению с бессолевыми растворами. При этом в индивидуальных спектрах ЭПР наблюдаются небольшое (в пределах 5%) увеличение в соотношении интенсивностей слабо (В) и сильно (А) иммобилизованных компонент. Наличие двух компонент в спектрах ЭПР белков часто интерпретируют как способность метки флуктуировать между внутренними (А) и внешними (В) участками в водно-белковой системе, существенно различающимися по микровязкости [12].

Эффект фуллеренов трудно объяснить их возможной сорбцией в гидрофобных полостях белков, поскольку менее одной молекулы фуллерена приходится на 100 молекул альбумина, к тому же большая часть C_{60}FWS находится в составе кластеров [3]. Вероятно, что в процессе диффузии, при перекрытии гидратных оболочек фуллереновой и белковой подсистем, возникает расклинивающее давление, препятствующее непосредственному ван-дер-ваальсову контакту молекул. В условиях же коагулирующего действия электролита на C_{60}FWS (0.15 М NaCl + 40 мкМ фуллерена и более), когда разрушаются их гидратные оболочки [4], в растворе САЧ–СМ также наблюдали перераспределение интенсивностей компонент спектра в сторону более мобильной компоненты. Однако этот процесс характеризовался кинетикой в течение десятков суток и масштаб изменения соотношения амплитуд компонентов достигал пятикратного размера. Видимо, в этих условиях все же происходила сорбция молекул белков (с изменением конформации) на фрактальных кластерах фуллеренов, которые после коагуляции (вследствие разрушения их гидратной оболочки) по своей природе оказывались более гидрофобными.

Таблица 1. Влияние изменения состава и концентрации компонентов раствора на величину удельной поверхностной энергии (σ, мДж/м^2) в области локализации спиновой метки на поверхности белковой глобулы

σ	САЧ–СМ, мкМ	NaCl, М	C_{60}, мкМ
Вода, pH 5.6			
8.5 ± 0.3	710		
8.5 ± 0.3	710		20
8.5 ± 0.3	710		10
0.04 М Ацетат буфер, pH 5.0			
14.9 ± 0.6	600		
14.9 ± 0.6	600		5
10.7 ± 0.5	600		250**
18.8 ± 0.6	600	0.15	
11.5 ± 0.5	600	0.15	5
14.5 ± 0.5	600	0.15	250**
0.01 М Фосфат буфер, pH 7.3			
12.1 ± 0.5	790	0.001	
11.7 ± 0.5	790	0.01	
9.8 ± 0.4	790	0.15	
10.4 ± 0.4	790	1.0	
7.7 ± 0.4	790	0.15	5
11.0 ± 0.2	140*	0.15	
17.0 ± 0.2	310*	0.15	
11.5 ± 0.2	510*	0.15	
7.5 ± 0.2	1100*	0.15	

* САЧ (Реанал).
** ПЭГ-40, мкМ.

Из данных табл. 1 следует, что значения σ зависят от концентрации белка и концентрации электролита. До концентрации белка 310 мкМ величина σ растет, выше этой концентрации – убывает. Ранее мы связывали концентрационно-зависимое уменьшение σ с моментом появления белковых кластеров [11]. Их самопроизвольное возникновение компенсирует рост поверхностной энергии, вызванный увеличением концентрации белка [5, 11]. С ростом концентрации электролита σ сначала убывает, затем, при превышении его физиологических концентраций, начинает возрастать. В диапазоне повышенных концентраций соли рост σ коррелирует со степенью стабилизи-

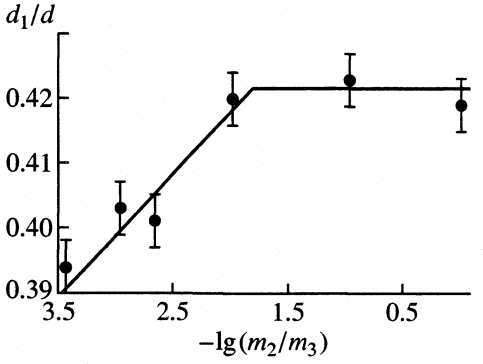


Рис. 1. Зависимость параметра спектра ЭПР САЧ–СМ ($d_1/d \sim l^{-1}$) в 0.01 М фосфатном буфере (pH 7.3), снятого при 77 K, от отношения m_2/m_3. Концентрация белка $m_2 = 10.7 \times 10^{-4}$ М; m_3 изменяли от 0.001 до 3 М NaCl.

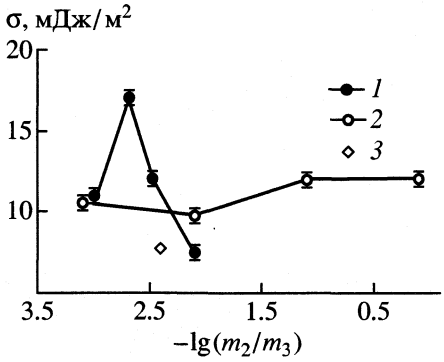


Рис. 2. Зависимости изменения поверхностного натяжения σ в области локализации спиновой метки от отношения m_2/m_3: вариации m_2/m_3 осуществляются за счет изменения концентрации белка при m_3 = 0.15 М NaCl (*1*), соли при m_2 = 790 мкМ (*2*); значение σ в присутствии в растворе 5 мкМ C_{60}, 0.2 М NaCl и 790 мкМ белка (*3*).

рующего влияния солей на белки по механизму предпочтительной гидратации [9]. Уменьшение σ в области физиологических концентраций NaCl в [6, 8] мы объясняли вызываемым солью фазовым переходом типа жидкость–жидкость при взаимном превращении двух типов гидратации, соответствующих белковой глобуле и кластеру белковых молекул. Таким образом, эффект фуллеренов в их действии на σ может заключаться в индуцируемом ими увеличении эффективной концентрации белка и/или соли.

Для сравнения в табл. 1 представлены данные о влиянии полиэтиленгликоля (ПЭГ-40), присутствующего в растворе белка, на изменение σ в водно-белковой матрице САЧ–СМ. Полиэтиленгликоли известны своей способностью усиливать взаимодействие между молекулами белков (как бы увеличивая их эффективную концентрацию), что описывается деплеционным механизмом [14]. В отличие от C_{60}FWS, в бессолевых растворах ПЭГ-40 вызывает уменьшение σ, а в солевых заметного влияния не оказывает. Этот факт может указывать на то, что механизм влияния фуллеренов и полимеров на белок различен и не обусловлен только энтропийными факторами присутствия наноразмерных частиц по типу исключенного объема или деплеции.

О взаимодействии молекул белков и о их кластерной организации позволяет судить параметр d_1/d [13], определяемый из спектров ЭПР мгновенно замороженных до 77 K растворов спин-меченых белков и характеризующий диполь-дипольное взаимодействие между спин-метками. Среднее расстояние взаимодействия между молекулами белков l, которое пропорционально величине $(d_1/d)^{-1}$, под влиянием повышенных концентраций NaCl растет (параметр d_1/d уменьшается), что можно объяснить разрушением белковых кластеров под действием ионов солей [6]. На рис. 1, 2 в сравнении показано изменение σ и параметра d_1/d, характеризующего состояние структурной организации раствора САЧ–СМ, в зависимости от экспериментального параметра m_2/m_3, представляющего собой отношение молярных концентраций белка и соли. Началу выхода d_1/d на плато соответствуют минимальные значения σ. Если предположить, что насыщение d_1/d связано с процессом формирования белковых кластеров, то уменьшение значений σ может быть обусловлено близостью фазового переход типа жидкость–жидкость, вызванного структурными перестройками модифицированной поверхностью белка воды при ассоциации отдельных молекул в кластер [8].

Ранее фазовый переход был обнаружен нами в водно-солевом растворе белка в отсутствие сахарозы [6, 8]. В настоящей работе проводили подробное исследование изменения соотношения амплитуд сильно (A) и слабо (B) иммобилизованных компонент спектра [A]/[B], изменяющихся пропорционально количеству спинов в этих состояниях, в зависимости от вязкости раствора, изменяемой сахарозой, в координатах $\ln([A]/[B]) = f\{\ln(T/\eta)\}$. Определяли угол наклона этих изотерм, аппроксимируемых линейной зависимостью.

$$\operatorname{tg}\alpha = \{\ln[A] - \ln([A]/[B])\}/\{\ln(1) - \ln(T/\eta)\} = $$
$$= -\ln[B]/\{\ln(T/\eta)\}.$$

В числителе ln[A] остается потому, что при $T/\eta \longrightarrow 1$, как следует из опыта, в спектре ЭПР САЧ–СМ заведомо остается только А-компонента. Так как

$$(T/\eta) \sim (\eta_0)^{-1}\exp(-W/RT),$$

где W – энергия активации вязкого течения, то $\operatorname{tg}\alpha \sim \Delta G^B/W^*$, где $W^* = W + RT\ln\eta_0$, а ΔG^B – функция изменения энергии состояния Гиббса той час-

ти водно-белковой матрицы, куда экспонирована спиновая метка, дающая В-компоненту спектра ЭПР. Таким образом, $\Delta G^B/W^*$ является безразмерным параметром, отражающим изменения энергии Гиббса внешней, доступной растворителю, части водно-белковой матрицы.

На рис. 3 показана зависимость $\Delta G^B/W^*$ от концентрации электролита при различных температурах. По внешнему виду в диапазоне температур от 15 до 36°С такие кривые похожи на зависимости изменения энергии смешения Гиббса для систем, состоящих из двух ограниченно смешивающихся компонентов [15]. Поскольку при низкой концентрации соли доминирует тип гидратации, характерный для кластерной организации молекул белка [8], а при повышенной концентрации соли – для мономерных молекул белка, то $\Delta G^B/W^*$ можно интерпретировать как отражение изменения энергии смешения Гиббса псевдодвухкомпонентной системы двух типов гидратации, которые могут находиться в равновесии друг с другом и переходить одна в другую через критическую точку. При этом макромолекулы белка можно вообще не рассматривать как компонент системы, а лишь как источник поверхности, на котором формируется псевдофаза воды.

Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца, из данных рис. 3 о температурной зависимости параметра $\Delta G^B/W^*$ можно получить относительные значения изменения энтропии $T\Delta S$ и энтальпии ΔH смешения, которые представлены в табл. 2. "Скачок" этих параметров в диапазоне концентраций соли 0.01–0.1 М, свидетельствующий об изменении подвижности (плавлении) одного типа воды при увеличении концентрации соли, подтверждает полученные ранее результаты [6, 8]. Это значит, что и в растворах сахарозы проявляется "структурный" фазовый переход воды, связанной поверхностью белка. Как следует из табл. 2, в присутствии фуллерена ΔH и $T\Delta S$ соответствуют "низкосолевому" (кластерному) типу гидратной оболочки, в то время как, судя по концентрации соли (0.15 М), они должны бы соответствовать "высокосолевому" типу. Таким образом, присутствие фуллерена сказывается на положении фазового перехода.

Ранее было получено аналитическое выражение критического состояния раствора, связывающее критический состав системы и характеристики биополимера [16]:

$$(m_2/m_3)_{кр} \approx \approx 2\{1 + [1 + (2-B)^2\nu^2/z^2]^{1/2}\}/\nu(2-B), \quad (4)$$

где m_2 и m_3 – молярные концентрации белка и соли, ν – число ионов соли, сорбирующихся на белке, z – заряд белка, B – параметр, учитывающий изменение коэффициента активности ионов от их

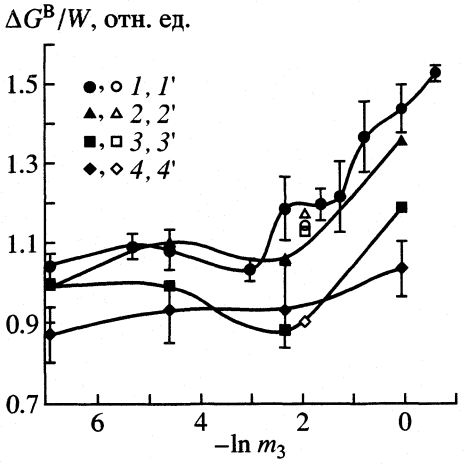


Рис. 3. Зависимости безразмерного параметра $\Delta G^B/W^*$, отражающего изменения энергии смешения Гиббса гидратной оболочки белка, от молярной концентрации NaCl, m_3, при разных температурах: 15 (*1*), 26 (*2*), 36 (*3*), 45 (*4*) °С (0.01 М фосфатный буфер, pH 7.3, концентрация САЧ–СМ – 790 мкМ); *1'*–*4'* – значения, измеренные в присутствии 5 мкМ C_{60} (в растворе без соли $\Delta G^B/W^*$ = 1.23 отн. ед. при 15°С на рис. не приведено).

концентрации. Как следует из (4) и [16], критическое состояние достигается вариациями концентрации как белка, так и соли. Однако соотношение их непосредственно сопряжено с коэффициентом активности ионов и числом ионов (как правило, анионов хлора для сывороточного альбумина), сорбирующихся на белке. Поэтому изменение активности ионов будет приводить к изменению критического состава.

Известно, что C_{60}FWS коагулирует в присутствии возрастающих концентраций соли [4]. Это связано с возрастанием коэффициента активности фуллерена. Согласно теореме взаимности Гиббса, $\partial \ln a_i/\partial m_j = \partial \ln a_j/\partial m_i$, где a – активности компонентов, а m – их концентрации, откуда следует, что добавление фуллеренов также будет вы-

Таблица 2. Изменение термодинамических параметров состояния водно-белковой матрицы, рассчитанные из температурной зависимости энергии Гиббса в диапазоне от 15 до 36°С и приведенные к 15°С (рис. 3), в зависимости от концентрации NaCl и в присутствии фуллеренов (* – NaCl + 5 мкМ C_{60})

NaCl, М	$T\Delta S$, отн. ед.	ΔH, отн. ед.
1.0	28.8 ± 3.5	30.2 ± 3.5
0.1	29.9 ± 4.0	31.1 ± 4.0
0.01	15.5 ± 1.5	16.6 ± 1.5
0.001	15.9 ± 1.3	16.9 ± 1.3
0.15*	17.3 ± 1.5	18.4 ± 1.5

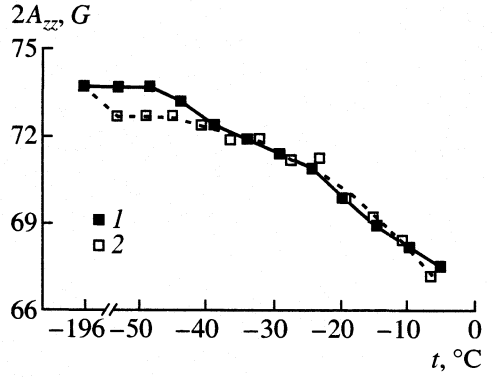


Рис. 4. Изменение расстояния $2A_{zz}$ между низко- и высокопольными экстремумами иммобилизованного спектра ЭПР в 1 мМ фосфатном буфере (pH 7.3 + + 0.3 M NaCl) в зависимости от изменения температуры замораживания (концентрация САЧ–СМ равна 1.6 мМ): *1* – без фуллерена, *2* – в присутствии 5 мкМ фуллерена C_{60}.

зывать увеличение коэффициента активности соли. Это должно приводить к ухудшению растворимости и усилению сорбции ионов на поверхности белка. Таким образом, в соответствии с (4), добавлением фуллеренов можно регулировать критический состав системы, изменяя коэффициент активности ионов.

Изменения в гидратации, связанные с перестройками заряженных центров из-за сорбции ионов, могут проявиться в процессе регулируемого замораживания (или размораживания) подвижности молекул, связанных с неполярными, полярными и заряженными группами на белке. Динамика спиновой метки, регистрируемая по увеличению расстояния между крайними широкими пиками иммобилизованного спектра ЭПР ($2A_{zz}$) весьма чувствительна к изменению всех этих типов подвижности гидратной оболочки [17]. Для уменьшения артефактов, связанных с возможным перераспределением концентрации солей в процессе медленного замораживания, в эксперименте проводили мгновенное замораживание раствора, а затем контролируемое, с шагом около 4 K, его нагревание.

На рис. 4 показано уменьшение расстояния $2A_{zz}$ при нагревании замороженного раствора САЧ–СМ в 0.001 M фосфатном буфере (pH 7.3 + + 0.3 M NaCl) и в таком же растворе, но в присутствии 5 мкМ фуллерена. Относительно высокие концентрации соли и значение pH использовали для того, чтобы исследовать молекулярную форму раствора белка и исключить чисто электростатический механизм сорбции анионов. С другой стороны, в этих условиях коагуляции C_{60}FWS не наблюдалось. Ожидалось, что сначала появятся эффекты, обусловленные подвижностью молекул воды вокруг заряженных, затем при ~–45°C – вокруг полярных и при температурах выше –20°C – вокруг неполярных групп [17]. Оказалось, что в присутствии фуллеренов вода, связанная предположительно с заряженными группами, вымораживается при более низких температурах.

По нашему мнению, в присутствии фуллеренов в структуре белка происходят изменения в заряженных гидратированных центрах, которые ответственны за повышенную мобильность воды при низких температурах. При обычных температурах в присутствии C_{60}FWS насыщение ионами регуляторных центров сорбции должно приводить к увеличению осмотического давления в водно-белковой системе и снижению σ, что и наблюдается в эксперименте (табл. 1).

Таким образом, в качестве возможной причины биологической активности водорастворимых фуллеренов в растворах глобулярных белков можно рассматривать индуцируемую ими интенсификацию взаимодействия ионов с регуляторными центрами на белке, что также имеет место и в процессе фазового перехода воды, находящейся в двух структурных формах, соответствующих кластерной и молекулярной организации раствора белка. В качестве же возможного механизма действия фуллеренов можно предложить следующую схему: кластеры фуллеренов, будучи квазичастицами коллоидных размеров, за счет дальнодействующих сил – ионэлектростатических, молекулярных, гидратационных взаимодействуют между собой, создавая расклинивающее давление того или иного знака. Поскольку на молекулы белка действуют силы той же природы, эти молекулы будут исключаться из зоны действия положительного расклинивающего давления фуллереновых кластеров, что таким образом уменьшает энтропию системы. Для компенсации этого часть молекул белка может группироваться в кластеры, снижая таким образом поверхностную энергию [11]. Это создает предпосылки к возникновению квазиравновесия мономер ⟷ кластер. Молекулы воды, находящиеся на поверхности как мономеров, так и кластеров, можно квалифицировать как две равновесные квазифазы, для которых должны выполняться равенства химических потенциалов и давлений. Осмотическое давление в водно-белковой матрице уравновешивается капиллярным давлением p, зависящим от радиуса кривизны поверхности R:

$$p = f(\sigma/R).$$

Поскольку радиусы кривизны гидратной оболочки белка и кластера различны, то равенство давлений обеспечивается в случае, если $p(\sigma/R_6) = p(\sigma/R_{кл}) + \Pi$, где Π – расклинивающее давление в слое растворителя между кластерами, в поле действия которого находятся мономеры белка. Таким образом, появление кластеров и расклинивающего давления между ними будет приводить к

деформации белковой глобулы, сопряженной с изменением σ. Это может способствовать проникновению гидратированных ионов в водно-белковую систему и изменению ее конформационной динамики, а тем самым регуляции функциональных свойств белка.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (коды проектов № 99-03-32388 и № 00-04-49315) и Г.В. Андриевскому за предоставленные образцы фуллеренов и полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piotrovsky L.B., Abstr.* 4th biennal intern. Workshop Fullerenes and atomic clusters. St. Petersburg. 1999. P. 16.
2. *Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M.* et. al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281.
3. *Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Derevyanchenko L.I.* The Electrochemical Society Interface, Spring 1999, Abs# 710 (195-th Meeting, May 2–6, 1999, Seattle, Washington).
4. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V.* // J. Chem Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 4343.
5. *Рожков С.П., Горюнов А.С.* // Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 1. Йошкар-Ола; Казань; Москва, 1998. С. 140.
6. *Rozhkov S.P., Goryunov A.S.* // J. Eur. Biophys. 2000. V. 28. № 8. P. 639.
7. *De Young L.R., Fink A.I., Dill K.A.* // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. P. 614.
8. *Рожков С.П., Борисова А.Г.* // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 590.
9. *Timasheff S.N.* // Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 1993. V. 22. P. 67.
10. *Rozhkov S.P., Sukhanova G.A., Rozhkova N.N.* et.al. // Abstr. 4th biennal intern. Workshop Fullerenes and atomic clusters. St. Petersburg, 1999. P. 312.
11. *Рожков С.П., Горюнов А.С.* Структура и динамика молекулярных систем. Вып. VI / Под ред. В.Д. Скирды и др. Казань: УНИПРЕСС, 1999. С. 197.
12. *Рожков С.П.* // Биофизика. 1991. Т. 36. С. 565.
13. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
14. *Budayova M., Bonnete F., Tardieu A. et al.* // J. Cryst. Growth 1999. V. 196. P. 210.
15. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
16. *Рожков С.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1995.
17. *Kaivarainen A.I., Rozhkov S.P., Franek F. et al.* // Folia Biologica. 1983. V. 29. P. 209.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1310–1313

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА СТРУКТУРУ МАКРОПОРИСТОГО АНИОНИТА АВ-17-2П

© 2002 г. В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов, В. Н. Чиканов, В. А. Устиновский, М. В. Матвеева

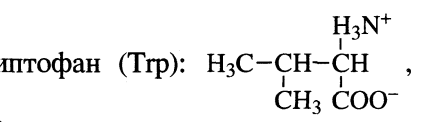
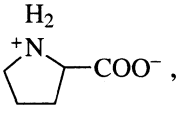
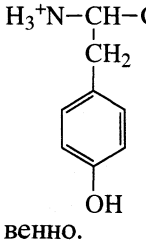
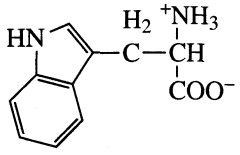
Воронежский государственный университет

E-mail: alexz@anch.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

Методом растровой электронной микроскопии исследована структура ионита АВ-17-2П, насыщенного аминокислотами валином, пролином, тирозином и триптофаном. Показано, что анионит имеет неоднородное распределение пор по размерам. Отмечено, что сорбция аминокислот преимущественно идет в области больших каналов и пор.

Высокая биологическая значимость L-аминокислот обусловливает их широкое использование в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Основу технологических процессов получения чистых аминокислот составляют процессы сорбции на ионообменных материалах. Для повышения эффективности ионообменного выделения аминокислот необходимо всестороннее изучение свойств как сорбента, так и сорбата. Известно, что полнота ионного обмена в значительной мере определяется: строением полимерного каркаса; его проницаемостью для органических ионов, находящихся в растворе; скоростью перемещения их в микроканалах, образованных пространственной сеткой полимера [1]. Целью данной работы было исследование структуры анионита АВ-17-2П насыщенного аминокислотами методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Этот метод позволяет получить трехмерное изображение рельефа поверхности образцов благодаря большой глубине фокуса. Именно данные о размере пор в ионитах и их изменение при сорбции органических ионов могут дать информацию о механизме сорбции и диффузии в фазе ионообменника.

В качестве объектов исследования были выбраны аминокислоты с различным строением боковой группы: валин (Val), пролин (Pro), тирозин (Tyr) и триптофан (Trp):  ,  ,  и  соответственно.

Сорбцию на анионите АВ-17-2П проводили из сильно щелочных растворов ($9 \le pH \le 12$), в которых аминокислоты находятся преимущественно в виде одно- и двухзарядных анионов [2]. Удельный объем и количество растворителя в фазе анионита определяли пикнометрически [3]. Микрофотографии поверхности гранул ионитов и их сколов получали на сканирующем электронном микроскопе TESLA B3-300. Образцы ионообменников высушивали методом лиофильной сушки [4], затем закрепляли на специальных подставках клеем БФ и напыляли двойной слой углерод–золото. На всех полученных микрофотографиях измеряли с помощью лупы Бринеля размер глобул и пор. Так как поры имеют неправильную форму, то измерения проводились в нескольких направлениях. Определив средние раз-

Количество воды в фазе ионита и коэффициент относительного набухания макропористого анионита АВ-17-2П

Ионная форма	pH	K_{H_2O}	f	E	Q
OH^-	–	2.76	1.000	–	–
Cl^-	–	2.33	0.965	–	–
Val	9.8	2.21	1.12	3.46	0.48
Pro	9.8	2.38	1.18	3.28	0.36
Tyr	9.8	0.690	0.956	3.96	0.76
	12.0	0.803	0.920	3.38	0.18
Trp	9.8	0.668	1.062	4.34	1.14
	11.5	0.616	1.035	5.05	1.65
	12.8	0.724	1.050	3.72	0.52

Обозначения: E, Q – общее количество сорбированной аминокислоты и сверхэквивалентная сорбция (мг-экв/г) соответственно; K_{H_2O} – коэффициент влагоемкости, мг/г; f – коэффициент относительного набухания.

меры глобул и пор, учитывая увеличение, при котором получены микроснимки и масштаб, вычисляли интересующие параметры. Результаты измерений представляли в виде гистограмм, описывающие распределение числа микроглобул по размерам (рис. 1).

Микрофотографии подвергли компьютерной обработке с помощью программы ФемтоСкан-001 [5]. На электронно-микроскопических снимках ионообменники представлены в виде микроглобул и их агрегатов (рис. 2). Микроглобулы – минимальный элемент структуры сетки, который можно наблюдать с помощью РЭМ. Свободные пространства между микроглобулами или их агрегатами образуют поры. Проведенный анализ микрофотографий показал, что внутренняя структура анионита "рыхлая". На поверхности гранул можно увидеть присутствие единичных полимерных кристаллов, вероятно полистирола [6].

Размеры микроглобул для АВ-17-2П в ОН-форме находятся в интервале от 40 до 140 нм, при этом пространство между ними (мезопоры) дает значительный вклад в величину удельной поверхности и в суммарный объем пустот или пор. Кроме того, на микрофотографиях имеются агрегирования микроглобул размеры которых от 1.5 до 2.3 нм. Между ними образуются каналы размером до 1.0 мкм. На рис. 1а представлены гистограммы, показывающие распределение микроглобул по размерам для АВ-17-2П в OH^--форме.

В основе многих методов исследования лежит модель цилиндрических пор [7]. Однако реальные системы значительно отличаются от идеальных моделей, во-первых, за счет полидисперсных микроглобул (неоднородности частиц полимерной фазы по размерам), во-вторых, за счет различной геометрии частиц и их нерегулярного пространственного расположения. В зависимости от размера микропор в набухшей полимерной сетке она может стать проницаемой не только для малых молекул растворителя, но и для растворенного в нем вещества, молекулы которого имеют значительный объем.

Сопоставление микрофотографий поверхности анионита, насыщенного аминокислотами (рис. 1б, 1в) дает основание считать, что структура ионита в целом сохраняется. Сорбция аминокислот преимущественно идет в области больших каналов и пор. Образование кристаллов аминокислот на поверхности ионообменника свидетельствует о том, что имеет место ионообменное изотермическое пересыщение [8]. В таблице представлены данные по содержанию воды и коэффициентам относительного набухания для анионита АВ-17-2П в основных и аминокислотных формах. Несмотря на уменьшение количества воды в фазе анионита (OH > Val > Pro > Tyr > Trp), происходит увеличение коэффициента относительного набухания, т.е. объема ионита, что также свидетельствует о наличии сверхэквивалентной сорбции [9].

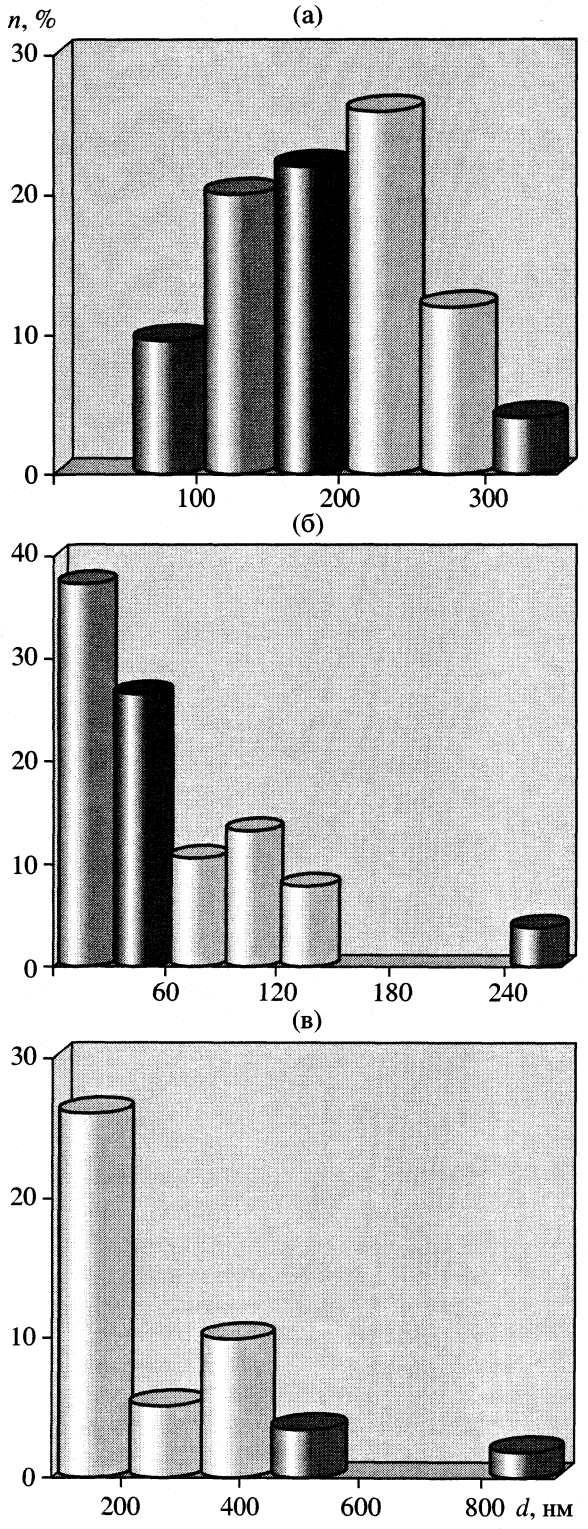


Рис. 1. Распределение числа глобул (n) по размерам (d) для анионита АВ-17-2П в ОН-форме (а); насыщенного валином (б), тирозином (в).

Молекулы валина связаны друг с другом водородными связями и сосредоточены в двойных слоях, между которыми действуют силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Подобные структурные

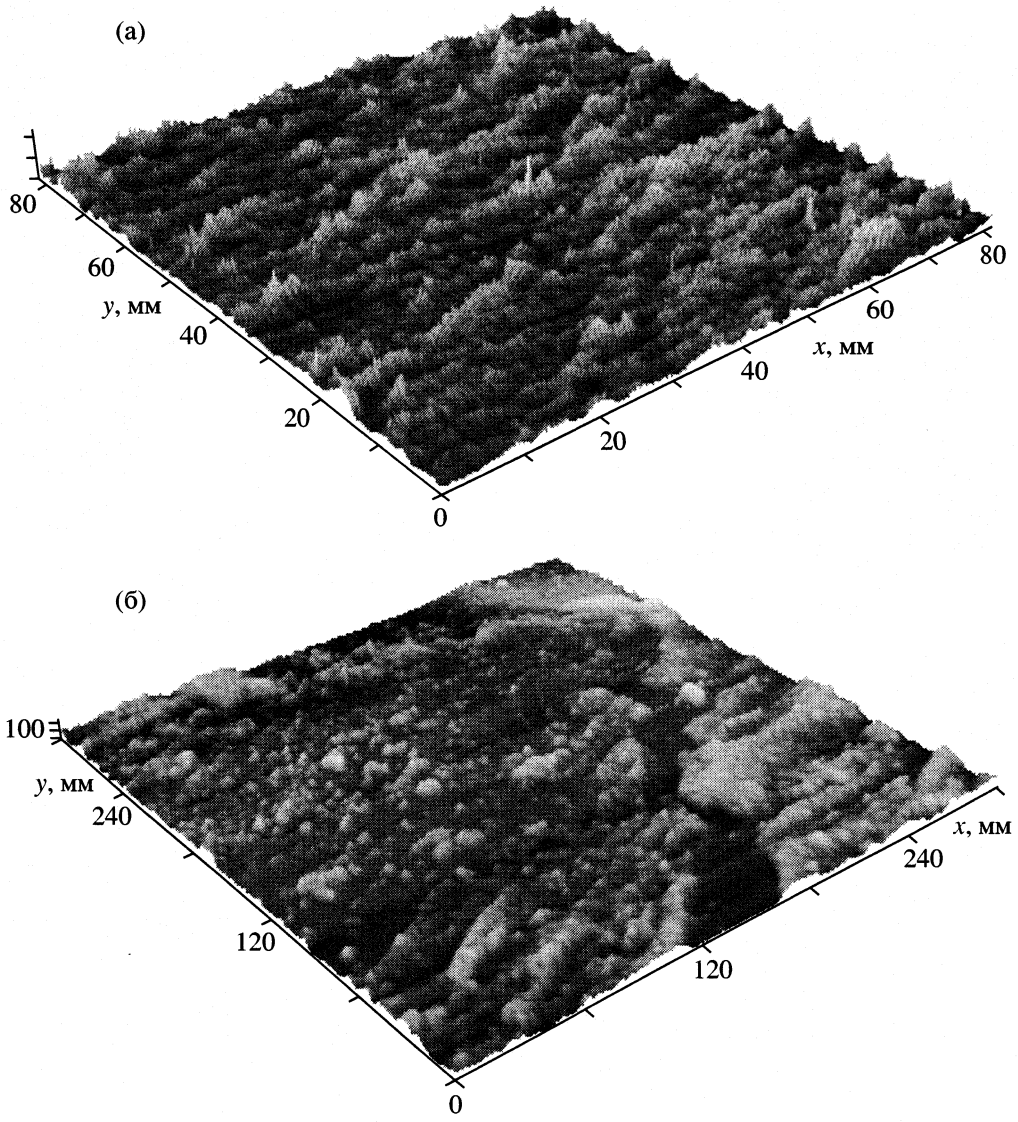
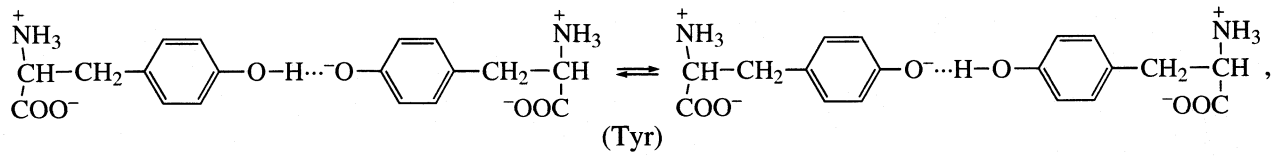


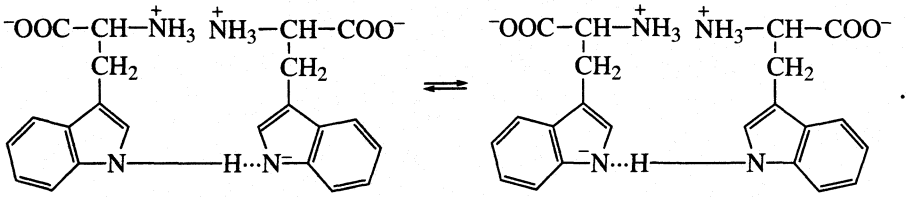
Рис. 2. Трехмерное изображение рельефа поверхности анионита АВ-17-2П, насыщенного валином (а), тирозином (б).

образования характерны и для пролина [10]. Анализ гистограмм показывает, что при сорбции валина и пролина значительно уменьшается количество пор размером до 150 нм, но увеличивается размером от 200 до 300 нм. Аналогичная картина наблюдается для триптофана. Вероятно, это связано с тем, что аминокислоты заполняют при сорбции поры и каналы и как бы "растягивают" их.

Более сложные взаимодействия наблюдаются когда происходит поглощение аминокислот, имеющих в боковом R-радикале полярные группы. Сорбция тирозина и триптофана проходит в объеме пор размером до 500 нм, о чем свидетельствует анализ гистограмм (рис. 2б). Полученные данные коррелируют с коэффициентом относительного набухания. Такая же корреляция проявляется между устойчивостью пересыщенных растворов в фазе сорбентов и pK_R аминокислот. Для тирозина и триптофана (pK_R 9.11 и 11.5 соответственно) наиболее вероятно образование в ионитах граничных структур, вероятность существования которых растет с уменьшением содержания воды в ионите:



(Tyr)



(Trp)

В значительной степени установленный эффект оказывает влияние на гидрофобизацию сорбентов, которая происходит под действием дополнительного "сшивания" матрицы группировками аминокислот [2].

Таким образом, анализ, проведенный методом РЭМ, позволяет сделать вывод о том, что макропористый анионит АВ-17-2П имеет неоднородное распределение пор по размерам. Он содержит мезопоры и макропоры и незначительное количество микропор и каналов, что говорит о гетерогенности его структуры. У анионита, насыщенного аминокислотами, наблюдается меньший разброс в величинах пор, что вполне согласуется с данными, полученными ртутной порометрией [11].

Макромолекулы проникают и сорбируются лишь в каналах и пустотах при определенном соотношении размеров входных участков пор и размеров гидратированных молекул. Высокая микропористость ионита, превышающая размер органических ионов, которые должны вступить в реакцию обмена, позволяет вовлечь в реакцию ионогенные группы, находящиеся внутри гранул и с тем большей скоростью, чем выше становится скорость диффузии сорбируемого иона в микропорах набухшей полимерной сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
2. *Селеменев В.Ф.* // Вестн. ВГУ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1996. № 2. С. 161.
3. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
4. *Чернова И.А., Самсонов Г.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21. № 7. С. 1608.
5. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online". M.: Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org.
6. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
7. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
8. *Селеменев В.Ф., Загородний А.А., Полупанов Н.В., Огнева Л.А.* // Журн физ. химии. 1986. Т.60. № 6. С. 1461.
9. *Селеменев В.Ф., Чиканов В.Н., Фрелих П. и др.* // Журн. физ. химии, 1990. Т. 64. № 12. С. 3330.
10. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.
11. *Светлов А.К., Цветков Ю.С., Крючков В.В., Дешенкова Т.Н.* // Иониты и ионный обмен. Л.: Наука, 1975. С. 78.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1314–1317

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 2002 г. Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко

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

Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Изучены каталитические свойства смешанных адсорбционных слоев β-галактозидазы (КФ 3.2.1.23) и гепарина на широкопористом гидротермальном силикагеле. Установлено, что удельная активность адсорбированной β-галактозидазы уменьшается с повышением степени заполнения (θ) за счет межбелковых взаимодействий в адсорбционных слоях. Из предельного значения удельной активности при $\theta \longrightarrow 0$ определена каталитическая активность изолированных глобул фермента в адсорбционном слое, равная удельной активности фермента в растворе. Показано, что изотермы адсорбции белка из разбавленных водных растворов фермента при постоянной навеске носителя (0.2 г) и из растворов с постоянной концентрацией белка (1 мг/мл) при различных навесках носителя от 0.2 до 1 г практически совпадают. Равновесная концентрация фермента в контактном растворе устанавливается через 7 суток адсорбции при 4°C.

β-Галактозидаза (КФ 3.2.1.23) из *Penicillium Canescens* имеет сложную четвертичную структуру. Электронно-микроскопическое исследование показало, что молекулы энзима представляют собой плоские тетрамеры [1]. На микрофотографиях большинство изображений одиночных частиц имеют квадратные очертания со стороной 12 ± ± 0.5 нм с четырьмя областями плотности белка, расположенными по вершинам квадрата. Молекулярная масса протомеров составляет ~110–140 кДа при условии, что они являются глобулярными белками диаметром 6 ± 0.5 нм. Наличие тетрамерной структуры у β-галактозидазы подтверждается данными, полученными с использованием методов гель-фильтрации и электрофореза (молекулярная масса протомера 120 кДа). Аналогичная четвертичная структура обнаружена также у β-галактозидазы из *E. coli* [2] и *Streptococcus Thermophilus* [3]. В ряде исследований для β-галактозидаз различного происхождения в растворах обнаружены также мономерные [4, 5] и димерные [3, 5] формы. Недавно опубликованы данные о структуре β-галактозидазы из *E. coli*, полученные на основании рентгеноструктурного анализа [6], согласно которым, β-галактозидаза представляет собой плоский тетрамер. Молекулярная масса протомера равна 120 кДа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Грибная β-галактозидаза *Penicillum canescens* (штамм F-178) получена во ВНИИ Биотехника. Содержание белка в препарате 15%. Использованы: коммерческий препарат *о*-нитрофенил-β-D-галактопиранозида производства фирмы CHEMAPOL (Чехословакия), гидротермальный широкопористый силикагель с удельной поверхностью 20 м^2/г и средним диаметром пор 150 нм. Фосфат-цитратные буферные смеси различных значений pH были приготовлены смешиванием 0.1 М раствора лимонной кислоты с 0.2 М раствором гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4).

Определение активности β-галактозидазы по I основано на реакции

$$I + H_2O \longrightarrow \text{галактоза} + o\text{-}NO_2(C_6H_4OH).$$

Продукт реакции *о*-нитрофенол имеет максимум поглощения при 420 нм в щелочной среде. Реакцию проводили в гомогенной или гетерогенной системе в присутствии субстрата в фосфат-цитратном буфере с pH 4.2. Периодически отбирали по 0.1 мл и вносили эту пробу в 1 М раствор соды для остановки реакции и проявления характерного окрашивания продукта реакции (*о*-нитрофенола), которое и калориметрировали при 420 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2МП в кювете толщиной 0.5 см, объем пробы 2 мл.

Адсорбцию фермента проводили на гидротермальном широкопористом силикагеле ($s_{уд}$ = 20 м^2/г) из водных растворов при 4–5°C в течение 7 суток. Были приготовлены две серии образцов: 1) фермент адсорбировали из водного раствора с концентрацией фермента 1–2 мг/мл (E/SiO_2); 2) фермент адсорбировали из смеси водного раствора белка и гепарина (1.5 : 1 по массе), концентрация фермента также составляла 1–2 мг/мл {(E + + G)/SiO_2}. Количество адсорбированного фермента определяли по изменению активности в контактном растворе или по изменению концентрации белка методом Брендфорда с помощью красителя кумасси [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

β-Галактозидаза представляет собой довольно сложный адсорбат. В растворах преобладают активные тетрамеры при небольшом содержании димерных форм. Два других олигомера появляются в образце в процессе термоинактивации. При термоинактивации β-галактозидазы тетрамеры распадаются на димеры и мономеры по последовательному диссоциативному механизму:

$$E_{4x} \longrightarrow E'_{4x} \longrightarrow \ldots \longrightarrow 2E_{2x} \longrightarrow 4E_x \longrightarrow 4E_d, \quad (1)$$

где E_{4x} – стабильный тетрамер, E'_{4x} и E_{2x} – промежуточная активная форма (лабильный тетрамер и димер), E_x – неактивный мономер, E_d – денатурированный мономер. Лабильные димеры и тетрамеры выделены в процессе термоинактивации β-галактозидазы [3].

Схема (1) процесса диссоциативной термоинактивации галактозидазы включает образование промежуточных форм фермента – интермедиатов, которые также обладают каталитической активностью. Промежуточные формы β-галактозидазы, возникающие в процессе термоинактивации фермента при 60°C обнаружены авторами [3]. В работе [8] показано, что β-галактозидаза из *E. coli* в растворе представляет собой равновесную систему димер–мономер с константой равновесия $K_{дис} = 2.5 \times 10^{-7}$ М. На положение равновесия влияет присутствие ионов магния, NaCl и 2-меркаптоэтанола. Диссоциация димеров на протомеры возрастает в щелочных растворах, начиная с pH 8.5.

На рис. 1 приведены различные изотермы адсорбции β-галактозидазы на гидротермальном широкопористом силикагеле. Видно, что все кривые совпадают, и, следовательно, через 7 суток адсорбции устанавливается равновесная концентрация белка в контактном растворе. Кроме того, данные рис. 2 показывают, что удельная активность в равновесных растворах падает с разведением (кривая *2*), тогда как удельная активность начального раствора β-галактозидазы постоянна и составляет 0.37 мкМ/(мин мг Е) (кривая *1*). Это свидетельствует о преимущественной адсорбции активных форм фермента.

Адсорбция белков относится к довольно сложным процессам, поскольку она может сопровождаться необратимыми изменениями структуры белковых глобул, а адсорбционное равновесие, как правило, устанавливается медленно. Во многих случаях адсорбция белков относится к практически необратимым процессам. Однако в данном случае удается получить равновесные изотермы адсорбции белка на силикагелях, к которым можно применить обычные методы описания процесса адсорбции. Достижение равновесной концентрации c_p показано двумя независимыми способами, потому формально можно использовать математический аппарат теории равновесной адсорбции белков [9, 10].

В адсорбционных слоях ферментов, как и в растворах, большую роль играют взаимодействия белок–белок, приводящие к образованию ассоциатов различного состава. Поэтому при теоретическом анализе адсорбции глобулярных белков необходимо учитывать межбелковые взаимодействия в адсорбционном слое. Энергия взаимодействия Гиббса белок–белок всегда оказывается меньше, чем взаимодействия белка с носителем. В этом случае, как при обратимой, так и при необратимой адсорбции ферментов максимальная величина адсорбции отвечает образованию только монослоев глобулярного белка.

К характерным особенностям адсорбции белков можно отнести и тот факт, что она проводится из очень разбавленных водных растворов. Содержание белка в растворе не превышает долей процента, а содержание буфера – нескольких процентов. Это упрощает теоретическую трактовку адсорбционного процесса.

Если адсорбционные коэффициенты реагентов определить через разности энергий Гиббса взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбции воды на том же носителе, то часть поверхности, занятую молекулами воды, можно условно считать свободной, и для анализа процесса адсорбции белка использовать теоретические методы, развитые в теории адсорбции на свободной поверхности. В отношении свойств адсорбированного белка предполагается, что площадка, приходящаяся на одну глобулу белка, постоянна. Адсорбция белка Е на поверхности носителя Ω с образованием единичных адсорбированных молекул E_1, занимающих долю поверхности θ_1:

$$E + \Omega \longleftrightarrow E_1$$

описывается константой равновесия адсорбции

$$K = \theta_1/c\theta_0.$$

Здесь c – концентрация белка в растворе, а θ_1 и θ_0 – соответственно степень заполнения мономеров и доля свободной поверхности носителя. С учетом конкурентной адсорбции компонентов буфера В легко получить соотношение, выражающее θ_1 через θ_E (степень заполнения ферментом Е) и учитывающее конкурентную адсорбцию буфера

$$\theta_1 = KcF_B(1 - \theta_E),$$

$$F_B \equiv 1/(1 + K_B c_B),$$

где K_B и c_B – соответственно адсорбционная константа и концентрация буфера или другого небелкового компонента (гепарина). Изотерма адсорбции для случая бесконечной двухконтактной

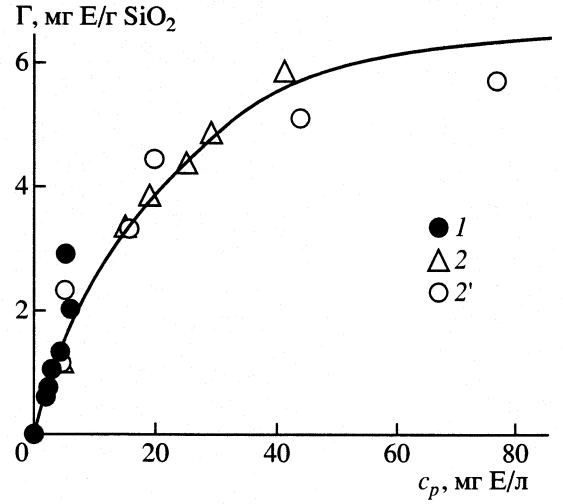


Рис. 1. Кривая сорбции β-галактозидазы при 4°С в течение 7 суток в присутствии гепарина при постоянной (*1* – 1 мг/мл) и различных начальных концентрациях белка (*2*, *2'* – от 0.4 до 4 мг/мл) и начальной навеске силикагеля 0.2 г (*2* и *3*) и от 0.2 до 1 г (*1*).

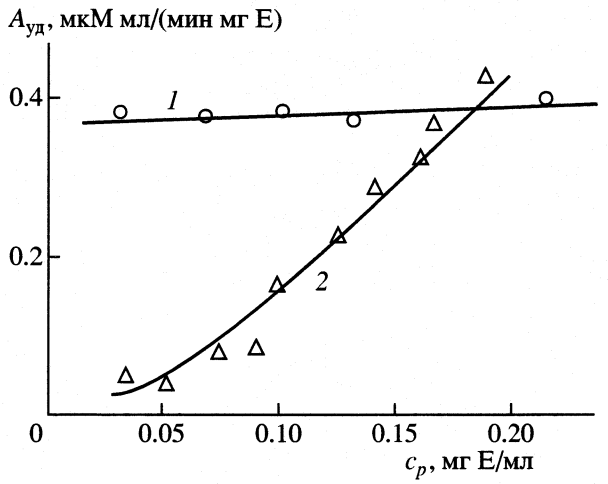


Рис. 2. Зависимости удельной активности β-галактозидазы от начальной концентрации белка (*1*) и равновесной концентрации белка в контактном растворе после адсорбции (*2*).

ассоциации белка с константой парного взаимодействия χ имеет вид

$$y^{1/2} \equiv [c(1-\theta_E)/\theta_E]^{1/2} = \\ = (K_1F_B)^{-1/2} - (K_1F_B)^{1/2}\chi(1-\theta_E)c. \quad (2)$$

Использование уравнения (2) позволяет вычислить эффективную константу парного взаимодействия χ для изотерм рис. 1. Эта величина оказалась равной 0.41 ± 0.05, что свидетельствует о наличии межбелкового взаимодействия в адсорбционном слое.

Интересной особенностью адсорбции β-галактозидазы является закономерное уменьшение удельной каталитической активности в контактном растворе β-галактозидазы при уменьшении концентрации белка (рис. 2). На рис. 2 также показано (кривая *1*), что удельная каталитическая активность в исходном растворе фермента не зависит от начальной концентрации белка. Уменьшение удельной активности с разведением в контактном растворе после адсорбции является следствием неоднородности β-галактозидазы как адсорбата. Это может быть либо следствием избирательной адсорбции из разбавленных растворов более активных форм фермента (тетрамеров и димеров) согласно схеме (1), либо частичной диссоциативной инактивации фермента в контактном растворе в результате обратимых предадсорбционных взаимодействий адсорбата с адсорбентом. При этом в контактном растворе остается больше неактивных мономеров.

Для определения предельной адсорбции данные рис. 1 представлены в двойных обратных координатах, что позволило путем линейной экстраполяции вычислить предельную сорбцию, отвечающую монослойному заполнению поверхности носителя ($\Gamma_\infty \cong 10$ мг/г SiO_2). Эту величину использовали для вычисления степени заполнения $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$.

Из рис. 3 видно, что удельная активность падает с повышением степени заполнения (увеличением количества белка в адсорбционном слое). Это свидетельствует о возникновении на поверхности носителя неактивных ассоциатов более высокого состава, чем тетрамер. В разбавленных адсорбционных

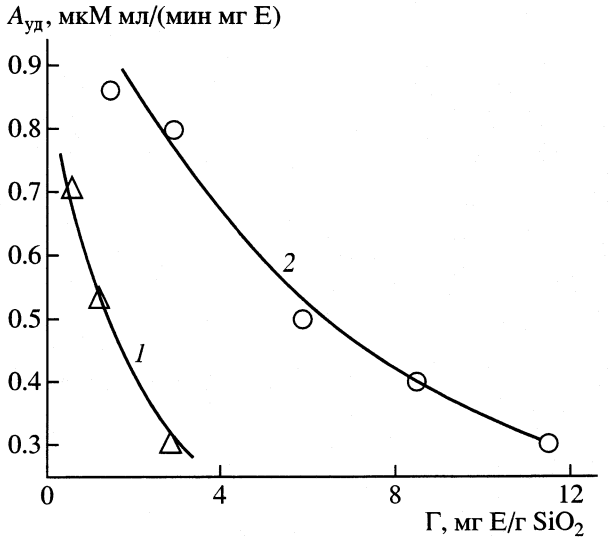


Рис. 3. Зависимости удельной активности адсорбированной β-галактозидазы от степени заполнения белком поверхности носителя; *1* и *2* – см. рис. 1.

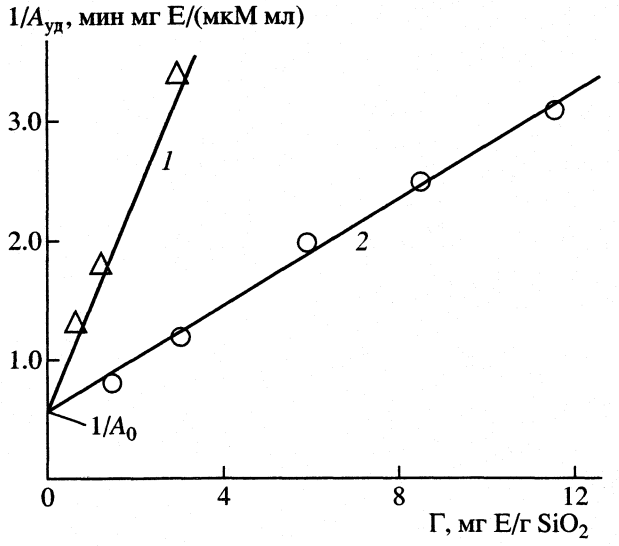


Рис. 4. Линейные анаморфозы кривых рис. 3 для определения A_0; A_0 = 0.41 мкМ мл/(мин мг Е).

слоях преобладают активные формы β-галактозидазы. Для определения активности изолированных активных форм фермента воспользуемся уравнением для случая неограниченной линейной ассоциации [11]:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{K}{A_0}c. \qquad (3)$$

С использованием безразмерной величины θ представим уравнение (3) в виде

$$\frac{\theta}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{\chi}{A_0}\theta. \qquad (3')$$

Данные рис. 4 показывают, что кривые рис. 3 удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения (3), причем прямые пересекают ось ординат в одной точке – 1/A_0. Вычисленная по этим данным величина A_0 = 0.41 мкМ/(мин мг Е) свидетельствует о том, что удельная активность изолированных активных олигомеров на поверхности силикагеля практически совпадает с удельной активностью белка в исходных растворах перед адсорбцией (кривая *1* на рис. 2). Следовательно, падение удельной активности белка с повышением степени заполнения является результатом возникновения в адсорбционных слоях неактивных ассоциатов, тогда как взаимодействие белка с поверхностью не приводит к изменению активности изолированной активной единицы белка (адсорбированного тетрамера или димера). Обработка данных в координатах уравнения (3') с использованием безразмерной величины θ позволила определить из данных о зависимости активности от степени заполнения константу парного взаимодействия $\chi = 0.55 \pm 0.06$. Это значение совпадает с полученным из данных по адсорбции ($\chi = 0.41 \pm \pm 0.05$), что является дополнительным аргументом в пользу выбранного здесь механизма двухконтактной неограниченной ассоциации белка.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32144).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2169.
2. *Karlson U., Koorajiiam S., Labin J.* // J. Ultrastr. Res. 1964. V. 21. P. 335.
3. *Chang B.S., Mahcney R.R.* // Biothechnol. Appl. Biochem. 1994. V. 15. P. 169.
4. *Edvards R.A., Jacobson A.L., Huber R.E.* // Comar. Biochem. Physiol. 1991. V. 29. P. 11001.
5. *Leahy M., Vaughan P., Fanning L. et al.* // Enzyme and Microbia Technology. 2001. V. 28. P. 682.
6. *Jacobson R.H., Zhang X.J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
7. *Bredford M.* // Anal. Biochem. 1978. V. 86. P. 142.
8. *Gallagher C.N., Huber R.E.* // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 1281.
9. *Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1973. Т. 14. № 3. С. 271.
10. *Чухрай Е.С., Веселова М.Н., Полторак О.М., Пряхин А.Н.* // Там же. 1976. Т. 17. № 3. С. 276.
11. *Пряхин А.Н., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1089.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1318–1323

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.45

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

© 2002 г. В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, В. В. Феклистов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень

E-mail: feklistov@ikz.tmn.ru

Поступила в редакцию 03.09.2001 г.

Методом предельного угла преломления измерен показатель преломления n гидрата тетрагидрофурана (n = 1.3372 при 267.15 K для излучения на D-линии Na). Показано, что значения n, рассчитанные по уравнению Лорентц–Лоренца в форме аддитивной функции молярных долей воды и тетрагидрофурана, хорошо согласуются с полученными экспериментально. Вместе с тем в окрестности температуры плавления гидратов тетрагидрофурана в интервале $\Delta T \sim 10$ K экспериментально обнаружен аномальный характер изменения показателя преломления от температуры. Предпринята попытка связать данное поведение $n(T)$ с изменением состава гидрата. С использованием модели Лорентц–Лоренца получены значения n для гидратов метана и воздуха. Рассчитанные значения показателя преломления сравнены с имеющимися литературными данными.

Для изучения кинетики гидратообразования газов все шире применяются оптические методы. Наибольшее развитие среди них получил метод статического рассеяния света в варианте турбидиметрических измерений на нескольких длинах волн – метод многоволновой экстинкции [1–3]. Он позволяет обнаруживать газовые гидраты при их содержании в объеме жидкой фазы 10^{-6} мас. доли, что намного меньше минимального количества кристаллической фазы, необходимого для ее определения при традиционном изучении процесса гидратообразования по изменению макропараметров (p–V–T) системы [4]. Дополнительно по измеренным значениям мутности можно рассчитать размер и концентрацию частиц гидратов и проследить динамику и характер их изменения при различных условиях гидратообразования. Однако подобные вычисления требуют знания показателя преломления гидратов, данные о которых практически отсутствуют в литературе. Имеется всего лишь несколько публикаций [5–8], посвященных данной проблеме. В работе [5] для вычисления показателя преломления газовых гидратов впервые была использована классическая модель Лорентц–Лоренца. При этом удельная рефракция гидратов была представлена в виде аддитивной функции массовых долей воды и газа-гидратообразователя. Однако такое допущение не совсем понятно и физически не обосновано, поскольку гидраты не являются простой механической смесью двух компонентов – молекул хозяина (вода) и гостей (газ).

Мы повторно провели экспериментальные измерения показателя преломления гидратов тетрагидрофурана. Полученные нами результаты отличались от приведенных в [5]. Это заставило нас еще раз обратиться к вопросу об определении показателя преломления газовых гидратов.

МОДЕЛЬ ЛОРЕНТЦ–ЛОРЕНЦА

Формула Лорентц–Лоренца устанавливает связь между показателем преломления вещества n и поляризуемостью α его молекул:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3}\frac{N_A}{M}\alpha, \qquad (1)$$

где ρ – плотность вещества, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса. Несмотря на то, что уравнение (1) является лишь первым приближением, во многих случаях оно обеспечивает хорошее совпадение рассчитанных и экспериментально определяемых значений n и поэтому нашло широкое применение в рефрактометрических методах анализа [9].

Как уже отмечалось выше, применительно к газовым гидратам формула Лорентц–Лоренца впервые была предложена в [5] в виде:

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = \frac{4\pi}{3}(\varphi_w\alpha_w + \varphi_g\alpha_g), \qquad (2)$$

где индекс w относится к молекулам воды, а g – к газу-гидратообразователю, φ –число молекул в единице объема гидратной фазы.

Формула Лорентц–Лоренца в виде (2) означает, что удельная рефракция гидратов газов (левая часть уравнения (1)) предполагается аддитивной функцией массовых долей воды и газа-гидратообразователя. Однако гидраты газов не являются простой механической смесью компонентов, и при их образовании условие аддитивности объе-

мов компонентов не выполняется. В статистической модели Ван-дер-Ваальса–Платтеу [10] газовые гидраты рассматриваются как твердый раствор молекул гидратообразователя в кристаллической решетке, построенной из молекул воды. Поэтому логичнее было бы считать удельную рефракцию гидратов аддитивной функцией молярных (а не массовых) долей воды и гидратообразователя. Обоснованность допущения аддитивности удельной рефракции газовых гидратов следует из того факта, что между молекулами гидратообразователя и молекулами воды нет химической связи, а действуют только слабые силы Ван-дер-Ваальса. В этом случае в первом приближении можно считать, что поляризуемость компонентов системы не изменяется при гидратообразовании. С учетом изложенного, имеем

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = \frac{4\pi}{3a^3}\left(x_w\frac{\alpha_w}{M_w}+x_g\frac{\alpha_g}{M_g}\right)\left(M_wN_w+M_g\sum_j \nu_j\theta_j\right), \quad (3)$$

где $x_{w(g)}$ – мольные доли воды и газа в гидрате, соответственно; a – размер элементарной ячейки кристаллической решетки гидрата; N_w – число молекул воды в элементарной ячейке гидратов; ν_j – число полостей j-го типа ($j = 1, 2$) в элементарной ячейке; θ_j – степень заполнения полостей молекулами газа.

Для гидратов структуры КС-I число $N_w = 46$, ν_1 (малые полости) = 2, ν_2 (большие полости) = 6; соответственно для гидратов структуры КС-II: N_w = = 136, $\nu_1 = 16$, $\nu_2 = 8$.

Степень заполнения полостей молекулами газа в рамках модели Ван-дер-Ваальса–Платтеу определяется изотермами Ленгмюра

$$\theta_j = C_jf/(1+C_jf),$$

здесь C_j – константы Ленгмюра, f – летучесть газа. Константы Ленгмюра являются функциями только температуры и в интервале 260–300 K могут быть вычислены с помощью следующего эмпирического уравнения [11]:

$$C_j = (A/T)\exp(B/T),$$

где A и B – эмпирические константы, зависящие от сорта газа. Уточненные значения констант A и B, а также размер элементарной ячейки a для некоторых гидратов можно найти в [12].

Так как модель Лорентц–Лоренца не всегда (особенно для растворов) обеспечивает правильные результаты, обоснованность ее применения должна проверяться экспериментально. Экспериментальное определение показателей преломления газовых гидратов представляет собой сложную задачу. Это связано с тем, что в обычных условиях гидраты газов нестабильны и разлагаются на воду и газ. Кроме того, сложно получить однородные образцы кристаллов гидратов, пригодные для оптических измерений, поскольку их состав зависит от условий образования, а образующиеся кристаллы содержат окклюзивную воду. Однако указанные трудности в значительной степени можно уменьшить, используя в качестве модели гидрат тетрагидрофурана (Т). Т – летучая жидкость, растворимая в воде. При мольном соотношении в растворе Т : H_2O = 1 : 17 образуются гидраты структуры КС-II, конгруэнтно плавящиеся при p = 101.3 кПа и T = 278.1 K. Такую же кристаллическую структуру имеют гидраты пропана, азота, кислорода, а также смешанные гидраты природных газов при объемном содержании пропана в них более 0.6%. Поэтому гидраты Т часто используются в качестве модели для изучения свойств газовых гидратов. Все это обусловило наш выбор гидратов Т для проверки применимости модели Лорентц–Лоренца для вычисления показателей преломления газовых гидратов.

С учетом строения и состава элементарной ячейки гидрата Т из (3) получаем следующее выражение для определения n:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{2\pi}{27a^3}\left(17\frac{\alpha_w}{M_w}+\frac{\alpha_g}{M_g}\right)(136M_w+8M_g). \quad (4)$$

Поляризуемости молекул воды и гидратообразователя в уравнении (4) можно вычислить по формуле Лорентц–Лоренца, используя для этого известные из литературы или измеренные значения n. Полагая, что поляризуемость молекул воды в гидрате будет такой же, как и во льду, находим $\alpha_w = 1.4986 \times 10^{-30}$ м^3. При этом мы воспользовались средним значением показателя преломления льда $n_i = 1/3n_e + 2/3n_o$, где n_e и n_o – показатели преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей. При 270.15 K для излучения на D-линии натрия $n_e = 1.3104$ и $n_o = 1.3090$ [13]. Поляризуемость молекул Т рассчитали, используя справочные данные для плотности и показателя преломления Т [14], $\alpha_g = 7.9249 \times 10^{-30}$ м^3. Для размера элементарной ячейки гидрата Т и его температурной зависимости $a(T)$ использовали данные в [15]. Для вычисленных по уравнению (4) значений n гидрата Т в диапазоне температур 265–278 K оказалось справедливым следующее регрессионное соотношение:

$$n(T) = 1.3563 - 7.3395 \times 10^{-5}T \pm 3.05 \times 10^{-5}. \quad (5)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Показатели преломления гидрата Т, а также раствора Т в воде измеряли в диапазоне

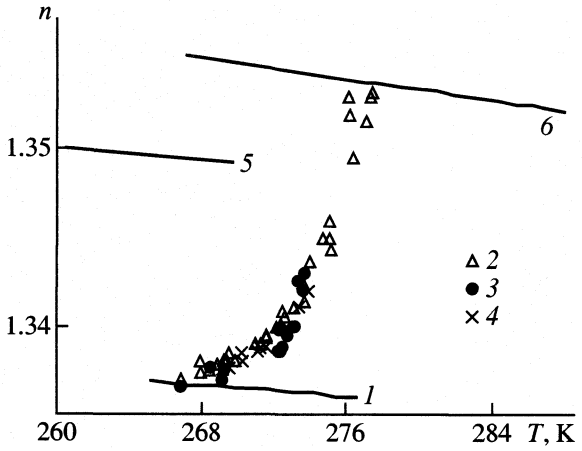


Рис. 1. Показатель преломления гидрата Т (*1–5*) и раствора Т (*6*); *1* – расчет по формуле (4); *2* и *3* – для перекристаллизованных гидратов при нагревании и охлаждении соответственно; *4* – при охлаждении гидратов, кристаллизующихся на затравку; *5* – экспериментальные данные [5], пересчитанные для $\lambda = 589.3$ нм с учетом дисперсии показателя преломления.

267.15–293.15 K. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и Т, дополнительно очищенный по специальной методике [16]. Растворы готовили в мольном соотношении $T : H_2O = 1 : 17$, что отвечает предельному стехиометрическому составу гидрата Т, когда все его большие полости заняты молекулами Т. Измерения проводили на рефрактометре УРЛ-1 по предельному углу преломления для излучения *D*-линии натрия ($\lambda_D = 589.3$ нм) с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$. Гидрат получали при быстром охлаждении пробы раствора, помещаемой между поверхностями осветительной и измерительной призм рефрактометра. Призмы предварительно охлаждали и термостатировали при 266.15–268.15 K. Подобная методика определения показателя преломления твердого тела при его кристаллизации между поверхностями измерительной и осветительной призм была опробована нами на воде. Измеренный таким образом показатель преломления льда при 270 K составил 1.3090, что хорошо согласуется с известными справочными значениями и подтверждает достоверность данной методики.

Образование гидратов Т сопровождалось скачкообразным уменьшением показателя преломления пробы образца. При этом контрастность границы светотени также уменьшалась. Тем не менее, значения n можно было измерить с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$. Было замечено, что показатель преломления гидратов после двух-трех перекристаллизаций в результате циклического повышения температуры призм выше температуры плавления гидрата Т и последующего их охлаждения ниже равновесной температуры гидратообразования имел существенно меньшее значение, чем для гидратов, получаемых при первом замораживании. Из этого можно заключить, что гидраты, образующиеся при больших переохлаждениях (в нашем случае 10–12 K), содержали заметное количество окклюзивной жидкости (раствора), которое уменьшалось при перекристаллизации.

Серия измерений была проведена для кристаллизации гидратов на затравку. Несколько кристалликов предварительно полученных гидратов Т помещали на охлажденную поверхность измерительной призмы, а затем приливали пробу раствора. При таком способе для роста гидратов требовались значительно меньшие переохлаждения. В частности, у нас гидратообразование Т на затравку происходило при 274 K, т.е. при переохлаждении 4.1 K.

Для гидратов Т граница светотени, позволяющая определить их показатель преломления, существовала в интервале 267–277.5 K. При температурах выше и ниже указанных границ светотень исчезала, и определить показатель преломления гидратов не удавалось. Исчезновение границы светотени при $T > 277.5$ K связано с плавлением гидратов. Хотя температура плавления гидратов Т несколько выше (278.1 K), однако, плавление тонкой пленки гидратов между поверхностями осветительной и измерительной призм начиналось раньше. Это обусловлено несовершенством структуры пленки и наличием кристаллических дефектов, образующихся при больших переохлаждениях при гидратообразовании. Исчезновение границы светотени при $T < 267$ K, очевидно, связано с полным вымораживанием прослойки жидкости (раствора), существующей на поверхности кристаллической пленки и обеспечивающей оптический контакт твердого тела и измерительной призмы. Подобное поведение светотени наблюдалось также при определении показателя преломления льда при замораживании пленки воды. В этом случае качественная граница светотени существовала в интервале 269.5–272.1 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения показателя преломления гидрата Т представлены на рис. 1. Сразу же отметим расхождение наших данных с результатами [5]. Оно носит не только количественный характер, но имеется также некоторое качественное отличие поведения показателя преломления гидратов Т в исследуемом температурном интервале. Обнаружено, что поведение n для гидратов Т в интервале 267–277 K носит аномальный характер. С повышением температуры значение n возрастало, а с понижением – уменьшалось. В то же время расчет по формуле Лорентц–Ло-

ренца показывает, что с повышением температуры показатель преломления гидратов должен слегка уменьшаться, а в точке их плавления скачком изменяться до значения показателя преломления раствора. Собственно в контрольном опыте со льдом так и наблюдалось. Таким образом, в отличие от льда для гидратов Т фазовый переход гидрат–раствор оказался размытым на ~10 K.

Второй важный вывод, который следует из данных рис. 1, состоит в том, что по мере понижения температуры измеряемый показатель преломления гидратов Т приближается к рассчитанному по формуле Лорентц–Лоренца в предположении аддитивности удельной рефракции относительно мольных долей компонентов, уравнение (3). Более того, на момент исчезновения границы светотени рассчитанное и измеряемое значения n совпадают с точностью до погрешности измерений.

Наблюдаемое аномальное поведение $n(T)$ для гидратов Т не связано с оклюзией раствора при гидратообразовании и кинетическими особенностями процесса, поскольку зависимости $n(T)$ совпадают при нагревании и охлаждении, а также имеется хорошая сходимость экспериментальных данных для различных серий измерений. Можно попытаться связать наблюдаемую аномальную зависимость $n(T)$ с изменением фазового состава гидратов при плавлении (кристаллизации). Гидраты газов, и тетрагидрофурана в частности, являются нестихеометрическими соединениями, т.е. их состав зависит от условий гидратообразования. У идеального гидрата Т элементарная ячейка состоит из 136 молекул воды и имеются восемь больших полостей, занятых молекулами Т. Малые полости остаются незаполненными, поскольку их размер меньше размера молекулы Т.

Таким образом, для идеального гидрата Т гидратное число h, определяющее его состав, равно 17. Очевидно, что полное заполнение больших полостей достигается лишь в области глубокой стабильности гидратов. В окрестности же температуры плавления гидратов не все большие полости заняты молекулами Т, и поэтому $h > 17$. Поскольку исходный раствор готовился в соотношении 1 : 17, то при неполном заполнении полостей остается избыток Т. Это означает, что измеряемый показатель преломления отвечает значению n для смеси гидратов Т и избыточного тетрагидрофурана.

На рис. 2 приведено рассчитанное по экспериментальным данным значение гидратного числа в предположении, что удельная рефракция смеси гидратов и терагидрофурана является аддитивной функцией их массовых долей. Как следует из представленных данных, с понижением температуры гидратное число уменьшается, стремясь к своему предельному значению. Вычисленное таким образом по данным рефрактометрических измерений значение h для пленки гидрата Т при 267.15 K составило 17.2, что отвечает степени заполнения его больших полостей $\theta_2 = 0.988$. В то же время рассчитанные значения гидратного числа $h > 18$ представляются явно завышенными ($h = 17$ для идеального гидрата Т). Прямое определение состава гидратной пленки нами не проводилось, и выяснение причин аномальной зависимости показателя преломления от температуры для гидрата Т в окрестности температуры его плавления (кристаллизации) требует дальнейших исследований.

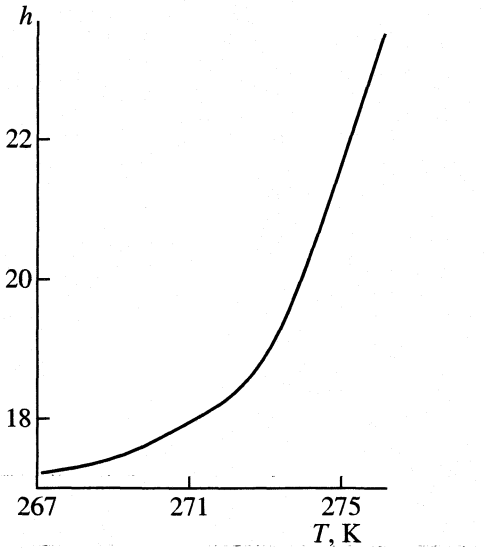


Рис. 2. Изменение состава гидратной пленки Т при плавлении (кристаллизации), рассчитанное по данным рефрактометрических измерений, h – гидратное число.

Используя уравнение (3), рассчитаем показатели преломления гидратов метана и воздуха, для которых имеются экспериментальные данные [6, 8]. Гидрат метана имеет кристаллическую структуру КС-I. Показатель преломления гидрата метана рассчитаем для условий, отвечающих трехфазному равновесию газ–жидкость–гидрат. Равновесные значения давления и температуры гидратообразования возьмем из работы [17]. Для расчета летучести газа воспользуемся уравнением состояния Пенга–Робинсона [18], а необходимые для расчетов значения критических параметров метана имеются в [19]. Размер элементарной ячейки гидрата метана при 273.15 K равен $a = 1.202$ нм [12]. Зависимость размера элементарной ячейки от температуры учитывать не будем. Поляризуемость молекул метана рассчитаем по формуле Лорентц–Лоренца, используя данные для показателя преломления газообразного метана [14].

Показатель преломления n (при λ = 589.3 нм) гидрата метана, рассчитанный на линии фазового равновесия газ –жидкость–гидрат ($h = 46/(2\theta_1 + 6\theta_2)$ – гидратное число)

T, K	p, МПа	f, МПа	θ_1	θ_2	h	n
273.15	2.59	2.287	0.878	0.973	6.057	1.3521
274.15	2.90	2.508	0.883	0.974	6.043	1.3523
275.15	3.19	2.749	0.888	0.976	6.030	1.3525
276.15	3.51	3.013	0.892	0.977	6.017	1.3527
277.15	3.86	3.304	0.897	0.978	6.004	1.3529
278.15	4.26	3.63	0.901	0.979	5.992	1.3530
279.15	4.69	3.972	0.905	0.98	5.981	1.3532
280.15	5.18	4.357	0.909	0.981	5.970	1.3534
281.15	5.72	4.783	0.913	0.982	5.959	1.3535
282.15	6.33	5.248	0.917	0.983	5.949	1.3537
283.15	7.00	5.765	0.921	0.984	5.939	1.3536

Таким образом, находим, что $\alpha_{CH_4} = 2.608 \times \times 10^{-30}$ м^3. Результаты расчетов показателя преломления гидрата метана для излучения на D-линии натрия в диапазоне 273.15–283.15 K представлены в таблице. С увеличением степени заполнения полостей молекулами газа показатель преломления гидрата метана увеличивается. Для идеального гидрата метана $CH_4 \cdot 5.75H_2O$ рассчитанное значение n = 1.3572. В [8] приводится экспериментально определенное значение показателя преломления гидрата метана для излучения на длине волны λ = = 750 нм, равное n = 1.346. Полагая, что у гидратов газов дисперсия показателя преломления такая же, как и у льда, можно оценить, что при λ = 589.3 для гидрата метана это соответствовало бы n = 1.350. Как можно видеть, рассчитанные по формуле (3) значения показателя преломления гидратов метана хорошо согласуются с измеренным значением n.

Воздух образует смешанные гидраты структуры КС-II. В предположении, что гидратное число h = 6, расчет по уравнению (3) для гидратов обычного воздуха (79% N_2 – 21% O_2) дает n = 1.3261. Для гидратов воздуха, обогащенных кислородом (60% N_2 – 40% O_2), имеем n = 1.3265. Для вычислений использовались следующие значения констант: a = 1.726 нм, $\alpha_{N_2} = 1.7582$, $\alpha_{O_2} = 1.6097$. Вычисленные значения близки к измеренному показателю преломления гидратов воздуха n = 1.3137 [6].

Таким образом, уравнение Лорентц–Лоренца в форме аддитивной функции мольных долей воды и газа-гидратообразователя обеспечивает хорошее совпадение рассчитанных значений показателя преломления гидратов газов и имеющихся немногочисленных экспериментальных данных. Это позволяет рекомендовать данную модель для расчета показателей преломления гидратов газов, значения которых в большинстве случаев отсутствуют, а экспериментальное определение представляет сложную задачу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-05-64083), Интеграционной программы фундаментальных исследований СО РАН (проект "Газовые гидраты в природных экосистемах") и Губернской академии при администрации Тюменской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herri J., Gruy F., Cournil M. et al.* // Proc. 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates. Toulouse. 2–6 June 1996. P. 251.
2. *Bylov M., Rasmussen P.* // Ibid. P. 259.
3. *Нестеров А.Н., Феклистов В.В.* // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 2. С. 133.
4. *Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н.* // Докл. РАН. 1992. Т. 323. № 3. С. 549.
5. *Dawidson D.W., O'Brien R.N., Saville P. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1986. V. 3. № 6. P. 864.
6. *Uchida T., Shimada W., Hondoh T. et al.* // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 25. P. 5746.
7. *Herri J.M., Gruy F.* // Material Chemistry and Physics. 1995. V. 42. P. 51.
8. *Bylov M., Rasmussen P.* // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. № 19. P. 3295.
9. *Иоффе Б.В.* // Рефрактометрические методы химии. 3-е изд. перераб. Л.: Химия, 1983. 352 с.

10. *van der Waals J.H., Platteuuw.* // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 1.
11. *Parrish W.R., Prausnitz J.M.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1972. V. 11. № 1. P. 26.
12. *Истомин В.А., Якушев В.С.* // Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 235 с.
13. *Богородский В.В., Гаврило В.П.* // Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 384 с.
14. Краткий справочник по химии / Под ред. А.П. Пилипенко. 5-е изд. испр. и доп. Киев: Наук. думка, 1987. 829 с.
15. *Dawidson D.W., Handa Y.P., Ratclife C.I. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 141. P. 141.
16. *Органикум.* Практикум по органической химии / Под ред. В.М. Потапова. М.: Мир, 1979. Т. 2. 442 с.
17. *Мельников В.П., Нестеров А.Н.* // Криосфера Земли. 2001. Т. 5. № 1. С. 61.
18. *Peng D., Robinson D.B.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. № 1. P. 59.
19. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. / Под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1324–1327

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183:543.226

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $AgNO_3$ НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2002 г. В. Н. Пак, Р. Л. Вережинская, Т. М. Буркат

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

Поступила в редакцию 08.11.2001 г

С целью получения металлического серебра в пористом стекле использован способ пропитки образцов стекла водными растворами нитрата серебра с последующим восстановлением соли до металла. Возможность нанесения заданных количеств серебра на стенки пор носителя реализована путем изменения концентрации пропиточных растворов и циклического повторения операций "пропитка–восстановление". Результаты измерений электропроводности серий металлизированных пластин пористого стекла и плотности введенного серебра позволяют отчетливо разделить две тенденции распределения металла на кремнеземной поверхности. Отмечено, что в случае пошагового введения серебра в образец стекла малыми порциями формируются преимущественно двумерные плоские кластеры, тогда как увеличение "шага" наращивания вызывает возникновение и рост трехмерных металлических частиц.

В последние годы интенсивно развиваются исследования металлических наночастиц в коллоидном и распределенном в полимерных средах состояниях, исследуются механизмы формирования кластеров и их ансамблей, перколяционные свойства металлонаполненных систем, особенности их пространственного строения и свойств с позиций физики фракталов [1–5]. Основной задачей при этом остается разработка способов направленного синтеза, обеспечивающих возможность регулирования размеров и, что не менее важно, достаточную стабильность наноразмерных образований. Последнее представляется наиболее проблематичным в связи с избыточностью поверхностной энергии и высокой склонностью металлических наночастиц к агрегации [1–7]. В этом случае особое значение приобретает характер сил, удерживающих частицы в среде, жесткость их фиксации в объеме и/или на поверхности носителей, определяющие устойчивое сохранение размеров металлических кластеров и структуры их ассоциатов.

Ранее нами был апробирован способ получения наноструктур серебра в пористых стеклах, состоящий в пропитке носителей водными растворами нитрата серебра с последующим обезвоживанием и восстановлением соли водородом до металла [8, 9]. Принципиальным итогом исследований было установление формирования (на ранних стадиях роста) кластеров Ag_n преимущественно плоского (двумерного) строения, возможность получения, конфигурация и устойчивость которых определялись, по нашему мнению, сильными донорно-акцепторными взаимодействиями $Ag_n \longrightarrow SiO_2$. В ходе планируемого наращивания серебра на стенках пор стекла именно высокое сродство поверхности кремнезема к металлу способствовало увеличению размеров кластеров главным образом в тангенциальном направлении, обеспечивая в итоге их слияние в структуру, близкую монослойной [8, 9].

Представляется вполне вероятным, что электронакцепторное действие носителя в определенных условиях может оказаться недостаточным для "сдерживания" агрегации серебра в трехмерные частицы. В используемом нами способе синтеза критерием, определяющим размерность и характер распределения кластеров серебра, является удельное (приведенное к единице поверхности пористого стекла) количество соли Q_c, вводимой в поровый объем стекла в результате его пропитки. Значительное повышение Q_c определяет увеличение удельного содержания серебра на стадии восстановления соли и возникающую при этом возможность формирования трехмерных кластеров наряду с двумерными. Цель настоящей работы – проверка этого предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пористого стекла были получены в виде пластинок $10 \times 10 \times 1$ мм в соответствии с методиками, неоднократно описанными ранее [8–12]. Параметры пористой структуры задавались условиями синтеза и были установлены с использованием известных способов [8, 9, 13]: эффективный радиус пор $r_{эфф} = 20$ нм, удельная поверхность $s_{уд} = 44$ м^2/г, объем пор $\varepsilon = 0.553$ см^3/г. С це-

лью получения серебра в стекле на первой стадии осуществляли пропитку пористого стекла водным раствором нитрата серебра. Планируемое количество соли, вводимой таким образом в поровое пространство пластины, линейно связано с концентрацией раствора и объемом пор стекла:

$$Q_c = c\varepsilon\gamma, \quad (1)$$

где γ – коэффициент, учитывающий отклонение от идеального заполнения.

Величины $\gamma \cong 0.9$ устойчиво обеспечивались при использовании процедуры пропитки пластин пористого стекла за счет капиллярного подъема жидкости в сквозных порах [8, 9]. После тщательного удаления воды из импрегнированных стекол осуществляли восстановление нитрата серебра в токе сухого водорода. В ходе специальных опытов было установлено, что во всех случаях восстановление до металла протекало достаточно быстро (≈1 ч) и полно (на 95–98%) при достижении температуры 160°C [8, 9]. По окончании процедуры восстановления пластины остужали в водороде, тщательно отмывали водой от остатков соли и сушили в атмосфере азота при 100–120°C. Осуществление постепенного наращивания массы серебра на стенках пор пористого стекла реализовали путем повторения операций "пропитка–восстановление" с использованием растворов $AgNO_3$ с концентрациями 0.25 и 1.0 моль/л.

Измерение электропроводности, возникающей в результате металлизации пор стекла, осуществляли поперек пластин на постоянном токе с использованием прижимных электродов и электрической схемы, описанных в [8, 9]. Удельную электропроводность (σ) рассчитывали с учетом реальных размеров пластин пористого стекла (не приводя к содержанию в них серебра). Важно отметить, что полная сохранность стекол в ходе всех операций, их развитые поверхность и пористость обеспечивали возможность надежного весового контроля за ходом и результатами всех стадий синтеза [8, 9]. Так, параллельно осуществляемые измерения массы введенного серебра Q_{Ag} и занимаемого им объема давали хорошо воспроизводимые значения эффективной плотности металла:

$$d_{Ag} = Q_{Ag}/(\varepsilon_0 - \varepsilon), \quad (2)$$

где ε_0 и ε – объемы пор исходного и металлсодержащего стекол соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости содержания серебра в пористом стекле от числа операций "пропитка–восстановление" (рис. 1) линейны и близки планируемым на основе (1). При этом, как и следовало ожидать, темп "пошагового" прироста Q_{Ag} в двух случаях

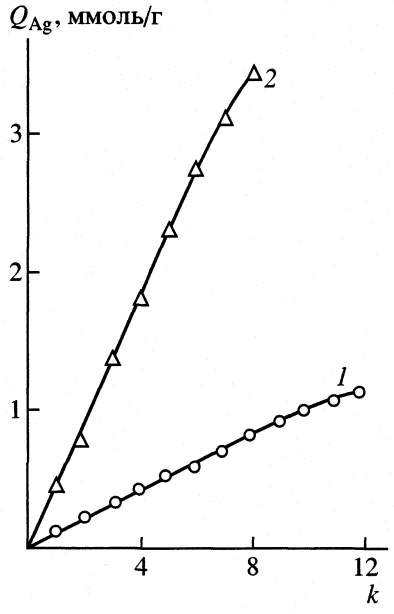


Рис. 1. Зависимости содержания серебра в пористом стекле от числа повторяющихся циклов его синтеза (k) при использовании растворов $AgNO_3$ с концентрацией 0.25 (*1*) и 1.0 моль/л (*2*).

отличается примерно в четыре раза. Зависимость $\lg\sigma(Q_{Ag})$ в случае постепенного (с малым шагом) наращивания серебра в пористом стекле имеет вид почти вертикальной ступени (рис. 2): два пологих участка (стартовый и конечный) разделены скачком электропроводности почти на пять порядков. Такой же характер имеет зависимость эффективной плотности d_{Ag} (2) от массы серебра, вводимого в пористое стекло малыми порциями (рис. 2): на стартовом участке ее величина мала и имеет лишь слабую тенденцию к росту (3.9–4.1 г/см^3), затем наблюдается резкий ее скачок с достижением (и сохранением в дальнейшем) значения плотности массивного серебра d_{Ag} = 10.5 г/см^3. Переход к "крупному шагу", т.е. увеличение в четыре раза количества металла, вводимого в образец стекла в ходе единичной операции, принципиально меняет характер зависимости $\lg\sigma(Q_{Ag})$: начальный участок медленного роста в этом случае сильно растянут, а область протекания оказывается широкой и слабо выраженной. В результате изменения процедуры синтеза, а именно, концентрации пропиточного раствора, обеспечивается, таким образом, более чем значительное различие электропроводности при одинаковом содержании серебра $Q_{Ag} > 0.8$ ммоль/г, распределенного на стенках сквозных каналов стекла. В случае "ускоренного" наращивания металла достижение значений $\sigma \cong 10^{-5}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ требует введения его количеств, почти втрое больших по сравнению с

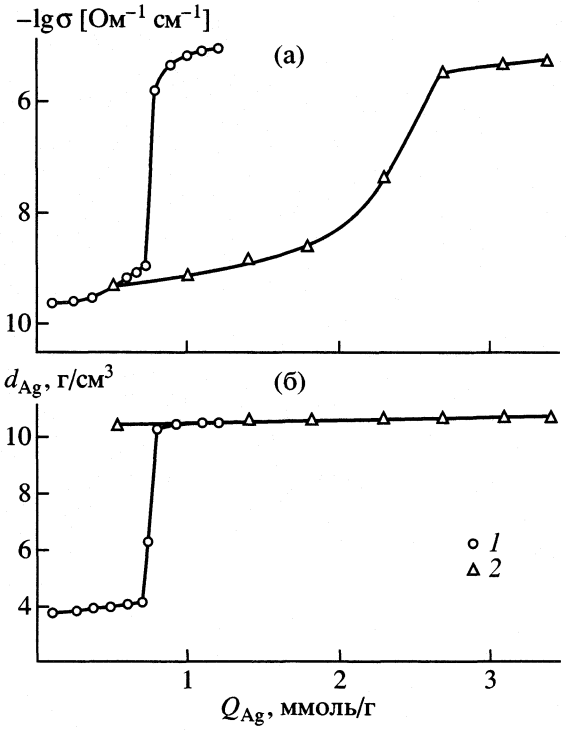


Рис. 2. Кривые электропроводности (а) и плотности (б) серебра в зависимости от его содержания в пористом стекле и способа синтеза при использовании раствора $AgNO_3$ с концентрацией 0.25 (*1*) и 1.0 моль/г (*2*).

вариантом "малого шага". Что касается величины эффективной плотности серебра, то при использовании раствора с концентрацией 1 моль/л она оказывается равной плотности массивного металла уже в результате первого шага наращивания (рис. 2), т.е. при содержании введенного металла Q_{Ag} = 0.50 ммоль/г.

Предположим, что резкие согласованные скачки электропроводности и плотности в ходе постепенного увеличения массы вводимого в пористое стекло серебра определяются формированием плотного монослоя металла, обеспечивающего высокую степень сопряжения электронов проводимости. В таком случае имеет смысл сопоставить характеристическую экспериментально определенную величину Q_{Ag}, отвечающую скачкам σ и d_{Ag} с рассчитанной в модели монослойного распределения из соотношения:

$$\theta_{Ag} = 1 = Q_{Ag}\omega_{Ag}N/S_{уд}, \qquad (3)$$

где θ_{Ag} – степень заполнения поверхности кремнезема серебром, ω_{Ag} – "посадочная площадка" атома серебра, N – число Авогадро. Следуя [8, 9], примем в качестве ω_{Ag} в плотноупакованном металлическом монослое площадь квадрата со стороной, равной диаметру атома в металле D_{Ag} = = 0.288 нм [14], т.е. ω_{Ag} = 0.083 нм². В этом случае оценка на основе (3) приводит к величине Q_{Ag} = 0.88 ммоль/г, с высокой точностью попадающей в экспериментально установленный интервал Q_{Ag} = 0.8–0.9 ммоль/г, в котором наблюдаются резкие скачки электропроводности и плотности.

Таким образом, можно считать, что на внутренней поверхности стенок пор в ходе постепенного наращивания реализуется структура, близкая металлическому монослою. Соответственно, "стартовые" участки зависимостей (рис. 2) отражают накопление и рост в домонослойной области преимущественно изолированных кластеров Ag_n. Отсутствие заметного электронного обмена между ними определяет низкие значения и слабый рост электропроводности. Малые величины плотности могут означать, что межатомные расстояния в кластерах заметно выше, чем в монослое, и, по всей видимости, "навязываются" сильным ориентирующим, электронакцепторным по природе действием кремнеземной поверхности [15, 16], определяющим преимущественно двумерное строение частиц Ag_n и доминирующую тенденцию их роста в тангенциальном направлении. При достижении заполнения, близкого монослойному $\theta \cong 1$, введение в пористое стекло очередной порции серебра вызывает спонтанное уплотнение структуры, сопровождаемое резким увеличением электронного сопряжения.

Установленная стадийность роста наноразмерного серебра и резко выраженный переход от кластерной структуры к монослою обеспечивались условиями синтеза, а именно, постепенностью наращивания металла в пористом стекле. Нарушение этого условия путем увеличения концентрации пропиточного раствора может привести к формированию уже на ранней стадии синтеза трехмерных островков металлоподобного строения. Именно этот случай представлен на рис. 2 в сопоставлении с режимом "малого шага". Величина плотности d_{Ag} = 10.4 г/см³, определенная после первой же операции наращивания (при малом содержании металла Q_{Ag} = 0.50 ммоль/г), свидетельствует, по нашему мнению, об образовании трехмерных наночастиц, имеющих структурные параметры близкие массивному серебру, что может быть следствием трехмерного нанокристаллического строения частиц соли, распределенной в поровом пространстве в результате пропитки носителя раствором с концентрацией 1 моль/л. В данном случае "пошаговый" синтез приводит к значительному приросту "объемной" массы, т.е. увеличению размеров островковых образований не столько в тангенциальном, сколько в нормальном к поверхности направлении. Это обстоятельство существенно ограничивает возможность образования контактов между островками серебра вплоть до его содержаний, заметно превосходящих величину, отвечающую монослойному заполнению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кособудский И.Д., Юрков Т.Ю.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 3.
2. *Gotoh A., Kamiya K., Ikazaki F.* // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. № 3. P. 217.
3. *Высоцкий В.В., Ролдугин В.И.* // Коллоидн. журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 758.
4. *Mitrikas G., Trapalis C.C., Kordas G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 17. P. 8098.
5. *Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В.* // Коллоидн. журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 773.
6. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
7. *Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5457.
8. *Вережинская Р.Л., Буркат Т.М., Пак В.Н.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 3. С. 403.
9. *Вережинская Р.Л., Буркат Т.М., Пак В.Н.* // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 688.
10. *Молчанова О.С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. Л.: Оборонгиз, 1961. 163 с.
11. *Роскова Г.П., Цехомская Т.С.* // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513.
12. *Буркат Т.М., Добычин Д.П.* // Там же. 1992. Т. 19. № 5. С. 129.
13. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
14. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Справочник химика. Л.: Химия, 1967. С. 121.
15. *Чуйко А.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 5. С. 597.
16. *Пак В.Н., Тихомирова И.Ю., Буркат Т.М., Лобов Б.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2024.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1328–1330

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.12

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ВОДЫ НА ЭНЕРГИЮ ГИББСА СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2-8 В Н-ФОРМЕ

© 2002 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.07.2001 г.

Установлена соизмеримость энергии Гиббса межфазного переноса воды и энергии Гиббса сорбции ароматических аминокислот (фенилаланина и тирозина) на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме. Показан положительный вклад переноса растворителя в энергию Гиббса сорбции аминокислоты, который увеличивается в случае фенилаланина.

Одним из факторов, влияющих на селективность сорбции, является изменение набухаемости ионитов. Экспериментально установлено [1–4], что сорбция биологически активных веществ (в частности аминокислот) сопровождается реорганизацией молекул воды в фазе ионообменника, изменением степени гидратации сорбента. Взаимовлияние взаимодействия аминокислоты с функциональной группой ионита и переноса растворителя проявляется в изменении кинетических и термодинамических закономерностей сорбции биологически активных веществ [5, 6]. При поглощении аминокислот величину изменения энергии Гиббса ионного обмена определяет изменение энергии Гиббса, обусловленное переносом молекул воды из фазы ионита во внешний раствор ионообменной системы [1]. В данной работе проведен анализ экспериментальных данных, позволяющий учесть вклад межфазного переноса воды в энергию Гиббса ионного обмена ароматических аминокислот (фенилаланина и тирозина) на сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сульфокатиониты КУ-2-8 в Н-форме и насыщенный ароматическими аминокислотами, по строению подобными структурному звену матрицы ионита: фенилаланином ($Phe^{\pm}$) и тирозином ($Tyr^{\pm}$). Сорбционное равновесие изучали в статических условиях методом переменных концентраций аминокислоты. Исследования проводили в области низких концентраций аминокислот ($c < 5.00$ ммоль/л), где сорбция протекала преимущественно по ионообменному механизму [4]. Анализ цвиттерлита в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом [7].

Энергию Гиббса определяли по известному соотношению [1]:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\tilde{K},$$

где $\tilde{K}$ – коэффициент ионного обмена, рассчитанный из равновесных характеристик сорбции аминокислот [4]. Близость изменения энтальпийной составляющей ионного обмена, полученного экспериментально методом калориметрии [8] и расчетным путем, позволяет считать рассчитанные величины ΔG° достоверными.

Поглощение воды катионитом изучали изопиестическим методом [9] в широком интервале активности воды (a_w): от 0.110 до 0.980. В последнем случае равновесие достигалось со стороны более набухшего ионита. Термодинамический потенциал набухания ($\Delta G^\circ_н$) сульфокатионита в Н-форме и содержащего Phe и Tyr рассчитывали, используя изопиестические данные, по уравнению [1]

$$-\Delta G^\circ_н = n_w RT\ln(p/p_0) - \int_0^{p/p_0} n_w RT d\ln(p/p_0) =$$

$$= RT\int_0^{n_w} \ln(p/p_0)dn_w,$$

где n_w – количество молей воды на эквивалент фиксированных групп. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости $nRT\ln(p/p_0) - p/p_0$. Для исследования состояния воды в фазе сорбента использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали на приборе "Specord IR-75" в интервале частот 4000–400 $см^{-1}$ [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор реакций межфазного переноса воды и изменения энергии Гиббса ионного обмена ароматических аминокислот на сульфокатионите КУ-2-8 обусловлен значительной дегидратацией сорбента при переходе из Н-формы в форму, насыщенную аминокислотой [2]. Уменьшение гидратационной способности катионита в большей степени проявляется в области ионообменной составляющей сорбции. Из равновесных характеристик ионного обмена были определены значения $\Delta G^\circ_{обм}$ [4], характеризующие замещение эквивалентного количества Н-ионов в фазе ионита на эквивалентное количество ионов фенилаланина и тирозина из внешнего раствора (рис. 1). Величина $\Delta G^\circ_{обм}$ незначительно отличается для фенилаланина и тирозина и составляет соответственно –9.03 и –10.40 кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{обм}$) при обмене H^+-ионов на ионы аминокислоты определяется суммой двух слагаемых [1, 11]:

$$\Delta G^\circ_{обм} = \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_{н}.$$

Величина ΔG° зависит от выбора стандартных состояний системы и представляет собой сумму стандартных химических потенциалов в ионите и растворе. Второе слагаемое обусловлено изменением энергии Гиббса системы за счет перехода n молей воды из фазы катионита во внешний раствор при сорбции аминокислоты ($\Delta G^\circ_{н}$) и определяется разностью энергий Гиббса гидратации катионита в Н-форме и содержащего аминокислоту [11]:

$$\Delta G^\circ_{н} = \Delta G^\circ_{н(H)} - \Delta G^\circ_{н(АК)}.$$

Ранее было показано [12], что внедрение аминокислоты вызывает уменьшение гидратационной способности ионита в широком интервале значений $a_w(p/p_0)$, что равносильно эффекту увеличения сетчатости сорбента. Различия в гидратационной способности сульфокатионита в водородной и аминокислотной формах обусловлены появлением энергетически неравноценных активных центров и образованием дополнительных связей, увеличивающих жесткость структуры ионита (например, при гидрофобном взаимодействии боковых радикалов аминокислот).

При рассмотрении особенностей поглощения ароматических аминокислот сульфокатионитами отмечено значительное изменение энергии Гиббса набухания катионообменника в водородной и аминокислотной формах [13, 14], которое было оценено по изотермам равновесной сорбции молекул воды (рис. 2). Установлено, что для всех исследуемых катионитов наибольшее изменение термодинамического потенциала набухания наблюдается при поглощении первых двух молекул воды, когда взаимодействие вода – активные центры наиболее интенсивно. Последующие молекулы воды поглощаются с меньшими энергетическими затратами. Наблюдаемые различия в величинах $\Delta G^\circ_{н}$ для катионита в водородной и аминокислотной формах могут быть обусловлены как появлением новых гидрофильных центров, так и образованием ассоциатов аминокислоты в фазе ионита. Изменение энергии Гиббса набухания для катионита в Н- и аминокислотных формах (Phe и Tyr) составляет соответственно –17.0, –27.5 и –25.2 кДж/моль.

Результаты расчета величин $\Delta G^\circ_{н}$ изложенным выше методом показывают, что при перемещении одного моля фенилаланина (тирозина) из внешнего раствора в фазу ионита, а одного моля

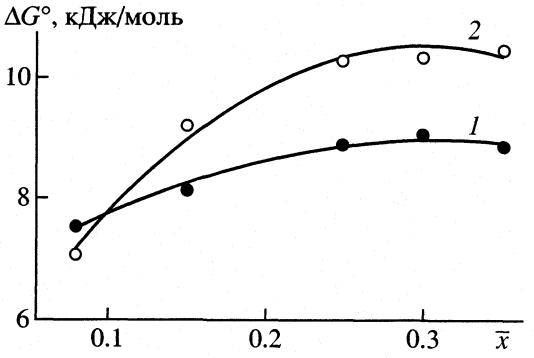


Рис. 1. Зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG°) от степени заполнения ($\bar{x}$) катионита КУ-2-8 аминокислотой; *1* – Phe, *2* – Tyr.

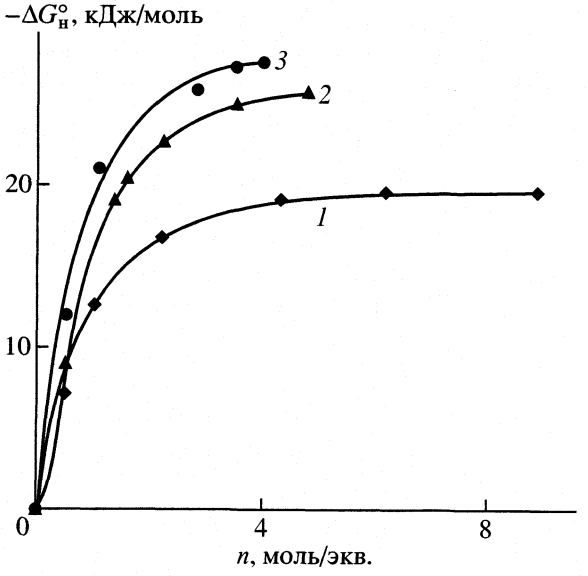


Рис. 2. Изменение термодинамического потенциала набухания сульфокатионита КУ-2-8 в Н-форме (*1*) и насыщенного Tyr (*2*) или Phe (*3*).

H^+-ионов из ионита в раствор энергия Гиббса системы за счет переноса молекул воды увеличивается на 10.5 кДж/моль (8.2 кДж/моль). Полученные результаты свидетельствуют о том, что влияние перераспределения воды между фазой ионита и внешним раствором вследствие различия гидратационных характеристик противоионов на величину $\Delta G^\circ_{обм}$ значительно.

Таким образом, переход из фазы катионита во внешний раствор ионообменной системы вносит положительный вклад в величину энергии Гиббса сорбции аминокислот. Роль межфазного переноса растворителя усиливается в случае фенилаланина, сорбция которого сопровождается более значительным уменьшением набухаемости ионита. Следует отметить, что вклад межфазного переноса воды в энергию Гиббса сорбции ароматических аминокислот соизмерим с величиной этой энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
2. *Селеменев В.Ф.* Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит–вода–аминокислота: Дис. … докт. хим. наук. Воронеж: ВорГУ, 1993. 587 с.
3. *Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 45. № 2. С. 414.
4. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
5. *Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1316.
6. *Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Рожнова О.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 340.
7. *Берштейн Н.Я., Каминский Ю.А.* Спектрофотометрический анализ в физической химии. Л.: Химия, 1986. 186 с.
8. *Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.* Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: ВорГУ, 1991. 102 с.
9. *Киргинцев А.Н.* Очерки о термодинамике водно-солевых систем. М.: Мир, 1976. С. 186.
10. *Литтл Л.* ИК-спектры адсорбционных молекул / Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1969. С. 514.
11. Ионный обмен / Под ред. М.М. Синявина. М.: Наука, 1981. С. 121–125.
12. Химически активные полимеры и их применение / Под ред. К.М. Салдадзе. Л.: Химия, 1969. С. 110–115.
13. *Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2016.
14. *Spink C.Y., Auker M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1742.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1331–1333

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.362.2-143:543.554.6

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ 600°C

© 2002 г. В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, О. В. Демирская

Национальная академия наук Украины,
Институт монокристаллов, Харьков
E-mail: cherginets@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 18.09.2001 г.

Методом ЭДС цепей с переносом с индикаторным мембранным кислородным электродом $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ определена константа диссоциации карбонат-иона ($pK = 2.59 \pm 0.05$, $K = 0.0041$) и произведение растворимости MgO ($pP = 6.99 \pm 0.08$) в расплаве эвтектики KCl–LiCl (0.41 : 0.59) при 600°C. Показано, что в отсутствие CO_2 в атмосфере над расплавом в разбавленных растворах наблюдается полная диссоциация карбоната с образованием O^{2-}. Сдвиг равновесий в сторону продуктов реакции обусловлен значительными кислотными свойствами расплава KCl–LiCl. Величина pP_{MgO} в KCl–LiCl имеет промежуточное значение между соответствующими величинами для расплава CsCl–KCl–NaCl и $CaCl_2$-содержащих расплавов ($CaCl_2$–NaCl, $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl). На основании данных о растворимости оценены индексы оксоосновности расплава KCl–LiCl и $CaCl_2$-содержащих расплавов относительно CsCl–KCl–NaCl.

Физико-химические свойства ионных расплавов на основе галогенидов щелочных металлов в значительной степени зависят от содержания кислородсодержащих примесей, которые являются основаниями Лукса-Флуда [1]:

$$\text{Основание} \rightleftharpoons \text{Кислота} + O^{2-}. \qquad (1)$$

С другой стороны, состав расплава и, прежде всего катионный, существенно влияет на положение равновесия процесса (1) вследствие того, что катионы расплава (кислоты) реагируют с оксид-ионами – продуктом реакции (1). Недавно нами был предложен параметр "индекс оксоосновности" как мера кислотных свойств ионного растворителя (pI_L) и обоснованы методы его оценки [2, 3]. Для расплавов с одинаковым анионным составом этот параметр может быть оценен на основании данных о растворимости оксидов состава MO по формуле:

$$pI_L = pP_{MO^*} - pP_{MO,L}, \qquad (2)$$

где pP_{MO^*} и $pP_{MO,L}$ – значения для "стандартного" и исследуемого расплавов соответственно, мол. доли. Были определены индексы оксоосновности расплавов на основе галогенидов целочных металлов при 700 [4, 5] и 800°C [6].

Что касается возможности оценки кислотных свойств ионных расплавов при 600°C, то в литературе имеются данные о некоторых кислотно-основных реакциях в расплавах на основе галогенидов щелочных металлов с добавками $BaCl_2$ и $CaCl_2$ при ~600°C [7–9]. Однако для эвтектического расплава KCl–LiCl, имеющего широкое практическое применение, таких данных нет. Невыяснен также вопрос о полноте диссоциации ионов CO_3^{2-} в расплавах с сильными кислотными свойствами при 600°C, хотя последнее основание использовалось для потенциометрических исследований [8, 9] без необходимой проверки.

Цель настоящей работы – определение констант равновесий:

$$MgO\downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + O^{2-}, \qquad (3)$$

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2\uparrow + O^{2-}, \qquad (4)$$

в расплаве KCl–LiCl и оценка индексов оксоосновности ряда хлоридных расплавов при 600°C.

Потенциометрическая цепь:

$$\begin{gathered} Pt|Ag|Ag^+, AgCl, \\ KCl\text{–}LiCl||KCl\text{–}LiCl + O^{2-}|ZrO_2(Y_2O_3)|Pt(O_2) \end{gathered} \qquad (5)$$

была предварительно отградуирована добавками сильного основания KOH, которое в сухой атмосфере полностью диссоциирует с образованием O^{2-} [10]. Градуировочная зависимость E–$pm^\circ_{O^{2-}}$($-\lg m^\circ_{O^{2-}}$) для цепи (5) приведена на рисунке (для растворов KOH значение $pm^\circ_{O^{2-}} \equiv pO$). Она состоит из двух линейных участков с тангенсами, близкими к $1.15\,RT/F$ ($pO > 2.5$, зависимость *1*) и $2.3\,RT/F$

Таблица 1. Данные титрования Mg^{2+} ($MgCl_2$, m° = = 0.037 моль/кг) добавками KOH в расплаве эвтектики KCl–LiCl при 600°C

$m^\circ_{O^{2-}}$	E, В	pO	pP
0.0011	0.641	5.59	7.03
0.0025	0.637	5.54	7.00
0.0050	0.634	5.51	7.01
0.0097	0.629	5.46	7.02
0.0158	0.616	5.32	6.99
0.0203	0.603	5.18	6.96
0.0251	0.586	5.00	6.92
0.0314	0.520	4.30	6.55
0.0425	0.308	2.04	–

(pO < 2.5, зависимость *2*), и может быть аппроксимирована уравнениями:

$$E, \text{В} = 0.116(\pm 0.021) + 0.094(\pm 0.008)\text{pO}, \quad \text{pO} > 2.5,$$

$$E, \text{В} = 0.027(\pm 0.011) + 0.154(\pm 0.009)\text{pO}, \quad \text{pO} < 2.5.$$

Такая зависимость характерна для газового мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ в расплавах галогенидов щелочных металлов [10], при снижении температуры расплавленного KCl–LiCl от 700 [11] до 600°C излом смещается в область более высоких значений pO (2 ⟶ 2.5), что связано с повышением устойчивости пероксид-ионов при снижении температуры [10]. В таком случае интервал обратимости электрода по уравнению:

$$0.5O_2^{2-} + \bar{e} \rightleftharpoons O^{2-}, \quad z = 1,$$

которому соответствует тангенс 2.3 RT/F, расширяется [10].

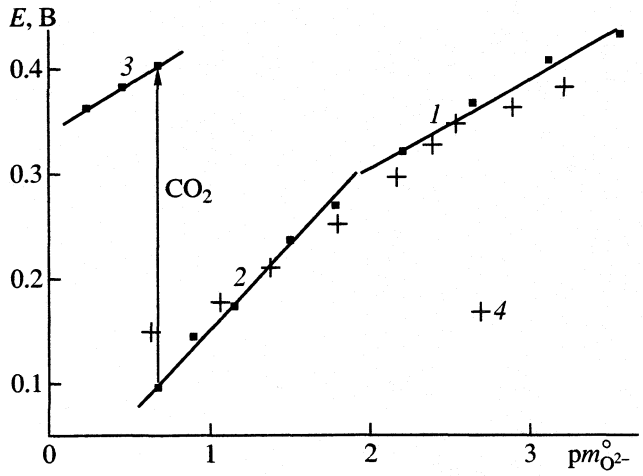
Для определения константы равновесия (4) в исследуемый расплав непосредственно после градуировки начинали пропускать CO_2 (p = 1 атм). При этом наблюдалось значительное повышение ЭДС (рисунок, стрелка) вследствие связывания O^{2-} в карбонат, что соответствует протеканию реакции (4) справа налево. После установления равновесия делали еще несколько добавок (рисунок, зависимость *3*). Полученные данные позволили оценить величину pK реакции (4) равной 2.39 ± 0.05 ($K = 4.1 \times 10^{-3}$). Наряду с этим мы провели исследование диссоциации карбонат-иона (вводимого в расплав в виде K_2CO_3) в инертной атмосфере. Полученная зависимость близка к градуировочной, что подтверждает полноту диссоциации карбоната по уравнению (4). ЭДС при добавках $CO_3^{2-} \sim 0.1$ моль/кг значительно больше соответствующих значений на градуировочной кривой. Это дает основания считать, что диссоциация карбонат-иона в сильно концентрированных растворах неполная. Полная диссоциация карбонат-иона по уравнению (4) в растворах с $m^\circ_{K_2CO_3} \leq \leq 10^{-2}$ моль/кг свидетельствует в пользу корректности параметров равновесий, полученных авторами [8, 9] в расплавах с более сильными кислотными свойствами, и позволяет использовать эти параметры для оценки кислотных свойств расплавов (см. ниже).

Кривая потенциометрического титрования катионов Mg^{2+} в расплаве KCl–LiCl при 600°C типична для практически нерастворимых оксидов [12], соответствующие экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 1. Для оксида магния $pP_m = 6.99 \pm 0.08$ (моляльности), что соот-

Таблица 2. Произведения растворимости MgO в некоторых хлоридных расплавах при ~600 и 700°C и индексы оксоосновности (относительно CsCl–KCl–NaCl)

Расплав	pP_m	pP_N	pI_L
	~600°C		
CsCl–KCl–NaCl (0.455:0.245:<u>0.30</u>)	10.78 ± 0.11 [13]	12.68	0
KCl–LiCl (0.41:<u>0.59</u>)	6.99 ± 0.05	9.45	~+3.2
$BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl (0.235:<u>0.245</u>:0.52)	6.2 ± 0.1 [9]	8.15	~+4.5
CaCl–NaCl (<u>0.5</u>:0.5), 575°C	5.3 ± 0.1 [8]	7.44	~+5.2
	700°C		
KCl–NaCl (0.5:<u>0.5</u>)	9.27 ± 0.06 [14]	11.62	0
CsCl–KCl–NaCl (0.455:0.245:<u>0.30</u>)	9.78 ± 0.11 [15]	11.68	–0.08 ~ 0
KCl–LiCl (0.41:<u>0.59</u>)	5.87 ± 0.05 [11]	8.38	~+3.36
$CaCl_2$–KCl (<u>0.5</u>:0.5)	5.34 ± 0.2 [3]	7.50	~+4.1

Примечание. Индексом m отмечены значения, рассчитанные на основе моляльностей, индексом N – мольных долей. Подчеркнуты цифры, соответствующие мольной доле наиболее кислотного катиона расплава.



Зависимость ЭДС цепи (5) от $-\lg m^{\circ}_{O^{2-}}$ в расплаве KCl–LiCl при 600°С: *1*, *2* – градуировка (KOH), *3* – в атмосфере CO_2 (KOH), *4* – в атмосфере аргона (K_2CO_3).

ветствует $pP_N = 9.45$ (мол. доли). Полученное значение pP для MgO дает возможность оценить кислотность расплава KCl–LiCl по сравнению с расплавом CsCl–KCl–NaCl, для которого аналогичная величина определена в [13], и сравнить ее с кислотными свойствами расплавов $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl и $CaCl_2$–KCl, для которых значения pP_{MgO} были определены в работах [8, 9].

В качестве "стандартного" расплава, которому условно приписывается $pI_L = 0$, при 600°С можно выбрать расплав CsCl–KCl–NaCl, поскольку его кислотность практически равна таковой для KCl–NaCl при 700°С [5], но в отличие от последнего при 600°С эвтектика CsCl–KCl–NaCl находится в жидком состоянии. Значения pP_{MgO} в ряде хлоридных расплавов при 600 и 700°С (для сравнения), а также индексы оксоосновности, рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 2. Содержащиеся в ней данные показывают, что KCl–LiCl обладает значительными кислотными свойствами при 600°С, индекс основности при 600°С равен 3.2, соответствующая величина при 700°С по данным растворимости различных оксидов составляет 3.36 [11].

Кислотные свойства $CaCl_2$-содержащих расплавов еще сильнее. Так, кислотность расплава $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl более чем на порядок превышает таковую для KCl–LiCl, в то время как при 700°С разность индексов оксоосновности кальцийсодержащего расплава $CaCl_2$–KCl и KCl–LiCl составляет ~0.5. Такое различие может быть объяснено тем, что хотя содержание Ca^{2+} в $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl и $CaCl_2$–KCl примерно одинаково ($N \sim$ ~ 0.25), первый расплав содержит катионы Ba^{2+}, обладающие более сильными кислотными свойствами, чем K^+. Значительно более сильные кислотные свойства эквимолярной смеси $CaCl_2$–NaCl ($pI_L \sim 5.2$) являются следствием более высокой концентрации ионов Ca^{2+} в этом расплаве ($N_{CaCl_2} = 0.5$).

Таким образом, изменение температуры от 600 до 700°С не меняет порядка следования расплавленных хлоридных смесей: CsCl–KCl–NaCl (KCl–NaCl) ⟶ KCl–LiCl ⟶ $CaCl_2$–NaCl ($CaCl_2$–$BaCl_2$–NaCl, $CaCl_2$–KCl), в котором кислотные свойства расплавов усиливаются. При этом различие индексов оксоосновности не претерпевает существенных изменений.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № 03.07/00138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lux H.* // Z. Elektrochem. 1939. B. 45. № 4. S. 303.
2. *Cherginets V.L., Rebrova T.P.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. № 3. P. 469.
3. *Cherginets V.L., Rebrova T.P.* // Electrochem. Commun. 2000. V. 2. № 2. P. 97.
4. *Чергинец В.Л., Реброва Т.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 244.
5. *Cherginets V.L., Rebrova T.P.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. № 1. P. 25.
6. *Cherginets V.L., Rebrova T.P., Demirskaya O.V.* // J. Electroanalyt. Chem. In press.
7. *Combes R., Levelut M.N., Tremillon B.* // Electrochim. Acta. 1977. V. 23. № 12. P. 1291.
8. *Castrillejo Y., Martinez A.M., Haarberg G.M. et al.* // Ibid. V. 42. № 10. P. 1489.
9. *Bocage P., Ferry D., Picard J.* // Ibid. 1991. V. 36. № 1. P. 155.
10. *Cherginets V.L.* // Ibid. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
11. *Чергинец В.Л., Реброва Т.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 687.
12. *Cherginets V.L.* // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. № 23–24. P. 3619.
13. *Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1654.
14. *Чергинец В.Л., Баник В.В.* // Расплавы. 1991. № 1. С. 66.
15. *Хайлова Е.Г., Лысенко Т.П., Чергинец В.Л.* //Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 175.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1334–1336

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИНК(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА СО СПИРТАМИ

© 2002 г. Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

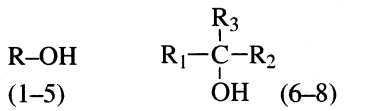
Поступила в редакцию 28.09.2001 г.

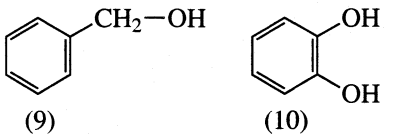
Впервые методом калориметрического титрования получен набор термодинамических характеристик процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с одно- и двухатомными спиртами в среде бензола и четыреххлористого углерода. Проанализировано влияние структуры координируемого лиганда на термодинамическую устойчивость образующихся комплексов.

Данные о термодинамических характеристиках процесса координации металлопорфиринами спиртов весьма ограничены. За период с 1947 по 2000 г. была обнаружена единственная публикация, посвященная этому вопросу [1]. Авторами изучался процесс координации этанола, метанола, 1-пропанола, 1-бутанола, 1-пентанола и 1-гексанола цинк(II)тетрафенилпорфирином (ZnТФП) методом электронной спектроскопии. Наблюдаемые спектральные изменения, происходящие при добавлении спиртов, авторы не считали следствием сольватохромного эффекта, а расценивали как изменения, относящиеся к процессу аксиальной координации, обосновывая данное предположение отсутствием существенных различий в спектрах поглощения $Cl_2SnТФП$ в полярных и неполярных растворителях. Использование $Cl_2SnТФП$ для исследования спектральных и координационных свойств ZnТФП требует дополнительных пояснений. Кроме того, в [1] получены только величины констант равновесия изучаемого процесса. В связи с отсутствием надежных термодинамических данных нами было проведено калориметрическое исследование процессов взаимодействия ZnТФП со спиртами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ZnТФП, синтезированный и очищенный по традиционным методикам. Чистоту контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с данными [2]. Исследовали молекулярные лиганды: метанол (1), этанол (2), 1-пропанол (3), 1-бутанол (4), 1-пентанол (5), 2-пропанол (6), 2-метил-2-пропанол (7), 2-бутанол (8), бензиловый спирт (9), резорцин (10)





(9) (10)

R = CH_3 (1), CH_2–CH_3 (2), CH_2–CH_2–CH_3 (3), CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 (4), CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 (5); $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$(6), $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$; $R_3 = CH_2$–CH_3 (7) и $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ (8).

Одноатомные спирты высушивали при кипячении над безводным $CuSO_4$, затем дважды перегоняли над CaO, доосущивание проводили металлическим натрием, магнием, в ряде случаев, например, 2-пропанол, выдерживали над молекулярными ситами 3А. Резорцин марки "ч" очищали возгонкой при пониженном давлении, температура плавления, определенная на дериватографе 1000 D (фирма МОМ, Венгрия), соответствует данным [3].

Калориметрическое исследование проводили на дифференциальном калориметре титрования. Методика исследования и математическая обработка экспериментальных данных подробно изложены в [4, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные термодинамические характеристики приведены в табл. 1. Цинк(II)тетрафенилпорфирин образует молекулярные комплексы со всеми изученными одноатомными спиртами состава 1 : 1, в то время как с резорцином ZnТФП специфически не взаимодействует. Очевидно, причина этого – наличие второго атома кислорода в молекуле резорцина, понижающего электронную плотность на соседнем атоме кислорода за счет суммарного $-F$-эффекта [6]. Из табл. 1 следует, что термодинамическая устойчивость (K_c) молекулярных комплексов ZnТФП · L в бензоле и четыреххлористом углероде увеличивается в следующем ряду лигандов: 1 < 2 < 3 < 4 < 5. Вероятно,

Таблица 1. Термодинамические характеристики процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина со спиртами в C_6H_6 и CCl_4 при 298.15 K

Лиганд	C_6H_6			CCl_4		
	K_c	$-\Delta H°$	$\Delta S°$	K_c	$-\Delta H°$	$\Delta S°$
Метанол	59 ± 4	13.45 ± 0.02	− 11 ± 5	600 ± 15	13.21 ± 0.04	9 ± 5
Этанол	93 ± 6	4.17 ± 0.08	24 ± 9	729 ± 12	2.24 ± 0.03	47 ± 8
1-Пропанол	189 ± 7	6.45 ± 0.07	22 ± 7	1133 ± 47	1.84 ± 0.01	52 ± 7
2-Пропанол	235 ± 11	5.25 ± 0.04	28 ± 7	1600 ± 35	1.00 ± 0.04	58 ± 6
2-Метил-2-пропанол	247 ± 10	4.34 ± 0.04	31 ± 5	1298 ± 68	3.13 ± 0.05	49 ± 5
1-Бутанол	194 ± 8	2.60 ± 0.02	35 ± 10	1563 ± 45	2.45 ± 0.03	53 ± 4
2-Бутанол	327 ± 6	3.37 ± 0.06	37 ± 9	1736 ± 67	2.86 ± 0.09	52 ± 9
1-Пентанол	409 ± 15	9.83 ± 0.04	17 ± 8	2497 ± 81	8.54 ± 0.02	36 ± 7
Бензиловый спирт	48 ± 6	6.01 ± 0.07	12 ± 4	204 ± 10	2.80 ± 0.07	35 ± 6

Примечание. С резорцином комплекс не образуется. Величины $\Delta H°$ в кДж/моль, $\Delta S°$ – в Дж/(моль K).

причиной увеличения K_c является положительный индукционный эффект алкильных групп, приводящий к увеличению электронной плотности на атоме кислорода спиртов [6].

Известно, что при увеличении длины углеводородной цепи происходит затухание индукционного эффекта [6], т.е. константы равновесия 1-бутанола и 1-пентанола должны менее отличаться друг от друга, чем метанола и 1-пропанола, чего в данном случае не наблюдается (табл. 1). Возможной причиной является наличие аттрактивных взаимодействий между протяженными алкильными заместителями координированного лиганда и π-ароматической системой макроцикла. Действительно, в отсутствие аттрактивного взаимодействия полученные константы устойчивости, в соответствии с уравнением Гаммета, должны линейно зависеть от индукционных констант заместителей σ*. Проведенные расчеты (табл. 2) показали, что при увеличении длины алкильного заместителя наблюдаются существенные расхождения в значениях σ*, рассчитанных на основании уравнения Гаммета [7] и табулированных [6].

Как следует из табл. 1, при переходе от 1-пропанола к 2-пропанолу и от 1-бутанола к 2-бутанолу константа устойчивости возрастает, что, очевидно, обусловлено как +*I*-эффектом алкильных заместителей в молекулах 6 и 8, так и их расположением. В случае 2-пропанола и 2-бутанола затухание индукционного эффекта выражено меньше, чем для лигандов 3 и 4, в которых +*I*-эффект обусловлен электронодонорными свойствами единственной полиметиленовой цепи. Дальнейшее разветвление цепи при переходе от 2-пропанола к 2-метил-2-пропанолу не приводит к существенному изменению величины K_c, что, по всей вероятности, обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми алкильными заместителями лиганда 7 при координации на ZnТФП. Замещение электронодонорной CH_3-группы на электроноакцепторную C_6H_5-группу при переходе от лиганда 2 к лиганду 9 приводит к снижению константы устойчивости образующихся молекулярных комплексов ~2 раза.

Следует отметить, что в основном процесс координации спиртов более экзотермично протекает в бензоле, в то время как в четыреххлористом углероде константы устойчивости характеризуются более высокими значениями. Аналогичная закономерность обнаружена для процессов координации аминов, амидов, эфиров, альдегидов, кетонов, гетероциклических соединений и обусловлена, как было показано ранее, особенностями сольватационного взаимодействия ZnТФП с бензолом и четыреххлористым углеродом.

Таким образом, проведенное исследование показало, что ZnТФП специфически взаимодействует с одноатомными спиртами, причем в случае спиртов,

Таблица 2. Индукционные константы алкильных заместителей σ*, табулированные и вычесленные на основании уравнения Гаммета

Заместитель	− σ* [6]	− σ* (C_6H_6)	− σ* (CCl_4)
$-CH_3$	0.00	0.00	0.00
$-CH_2-CH_3$	0.10	0.102	0.101
$-CH_2-CH_2-CH_3$	0.115	0.207	0.157
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0.130	0.212	0.217
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0.162	0.447	0.347

расположенных в гомологическом ряду ниже 1-пропанола, процесс координации на ZnТФП сопровождается дополнительным аттрактивным взаимодействием алкильного заместителя лиганда с π-системой макроцикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карманова Т.В., Койфман О.И., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 1983. Т. 9. № 6. С. 772.
2. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. М.: Наука, 1961.
4. *Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1140.
5. *Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 795.
6. *Фешин В.П.* Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 378 с.
7. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии: учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1979. 520 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1337–1338

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.28

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО H/D-ЗАМЕЩЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ НЕОНА В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2002 г. Н. Г. Иванова, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева

Российская академия наук. Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vxa@ihnr.politech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 28.09.2001 г.

Измерена растворимость неона в CH_3OH, CD_3OH и CH_3OD при 101325 Па в интервале температур 278.15–318.15 K с шагом 10 K (погрешность измерений ≤0.3%). Предположено, что разность растворимости Ne в изотопных H/D-аналогах (H/D-изотопомерах) метилового спирта обусловлена геометрическими (конфигурационными) изменениями в структурной упаковке растворителя, индуцированными заменой протонов дейтронами в его молекулах.

Волюмоманометрическим методом на микрогазометрической установке [1, 2] с погрешностью не более 0.3% измерена растворимость неона в метаноле (L_H) и его дейтерированных аналогах (D-изотопомерах) – CD_3OH(L_{1D_3}) и CH_3OD(L_{D_1}) – при 278.15–318.15 K и $p_{общ}$ = 101325 Па. Содержание газообразных примесей (N_2, O_2) в неоне не превышало 0.003 об. %, а воды в спиртах (после их очистки) – 0.02 мас. %. Степень дейтерирования CD_3OH и CH_3OD ("Изотоп", С-Пб.) составляла 99.0 ± 0.1 ат. %. Предельная (при данной температуре) концентрация растворенного в спирте $L_{H(D)}$ газа выражалась в форме коэффициента абсорбции Бунзена β_{Ne} [2]:

$$\beta_{Ne} = V^{\circ}_{Ne} z^{\circ}_{Ne} / [V_L(T, p) z_{Ne}(T, p)],$$

не зависящего (по определению) от состава парогазовой смеси над раствором. В указанном уравнении V°_{Ne} – объем чистого газа, абсорбированного в растворителе L, приведенный к нормальным условиям (T° = 273.15 K, $p^{\circ}_{общ}$ = 101325 Па); $V_L(T, p)$ – объем дегазированного растворителя L при температуре опыта T и $\bar{p}_{Ne} = p_{общ}$ = 101325 Па; z°_{Ne} и $z_{Ne}(T, p)$ – коэффициенты сжимаемости "реального" газа, вычисляемые по методу Ли–Кеслера [3].

Результаты экспериментального определения растворимости Ne в H/D-изотопомерах метанола представлены в таблице, наряду с полученными нами ранее [4, 5] данными по изотопным H/D-эффектам в молярном объеме растворителя. Из таблицы видно, что величины $\Delta_{tr}\beta_{Ne}(L_H \longrightarrow$

Растворимость Ne ($см^3/см^3$ растворителя) в H/D-изотопомерах метилового спирта при 101325 Па и изотопные эффекты в термодинамических свойствах системы метанол–неон (V_L, $см^3$/моль)

Параметр	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
$\beta_{Ne}(CH_3OH) \times 10^2$	40.22	42.24	44.22	46.16	48.03
$\beta_{Ne}(CD_3OH) \times 10^2$	39.38	41.47	43.53	45.52	47.46
$\beta_{Ne}(CH_3OD) \times 10^2$	41.75	43.82	45.85	47.84	49.77
$\Delta_{tr}\beta_{Ne}(L_H \longrightarrow L_{1D_3}) \times 10^2$	−0.84	−0.77	−0.69	−0.64	−0.57
$\Delta_{tr}\beta_{Ne}(L_H \longrightarrow L_{D_1}) \times 10^2$	1.53	1.58	1.64	1.68	1.74
$V_L(CH_3OH)$	39.796	40.265	40.747	41.244	41.756
$V_L(CD_3OH)$	39.578	40.050	40.535	41.035	41.549
$V_L(CH_3OD)$	39.856	40.329	40.815	41.315	41.829
$V_L(L_H \longrightarrow L_{1D_3})$	−0.218	−0.215	−0.212	−0.209	−0.207
$V_L(L_H \longrightarrow L_{D_1})$	0.060	0.064	0.068	0.071	0.073

$\longrightarrow L_D) = \beta_{Ne}(L_D) - \beta_{Ne}(L_H)$ по знаку и по тенденции их изменения с ростом температуры находятся в хорошей корреляции с изотопными эффектами $\Delta_{tr}V_L(L_H \longrightarrow L_D)$. Исходя из "квазигеометрических" представлений о строении разбавленных растворов неполярных неэлектролитов, данный факт можно объяснить возрастанием или сокращением под влиянием дейтерозамещения и температуры свободного (или так называемого "исключенного") объема в исследуемой жидкой среде, заполняемого одноатомными молекулами растворенного газа. По-видимому, в процессе растворения в метаноле сферически симметричных и слабовзаимодействующих с растворителем молекул неона вследствие низких значений их поляризуемости ($\alpha_{0,Ne} \approx 0.393 \times 10^{-24}$ см^3 [3]) и параметров потенциала Леннард-Джонса ($\sigma_{Ne} = 2.82 \times 10^{-8}$ см, $\varepsilon_{Ne}/k = 32.8$ K [3]), доминирующую роль играют эффекты, связанные с изменением взаимного расположения (или геометрической конфигурации упаковки) молекул в структурной матрице растворителя при его дейтерировании и при повышении температуры. В пользу такого предположения также свидетельствуют содержащиеся в работах [5, 6] выводы о сокращении частоты (энергии) колебаний и размеров молекул метилового спирта в ряду $CH_3OH > CH_3OD > CD_3OH$ и наблюдаемая из данных таблицы тенденция к увеличению значений β_{Ne} с ростом температуры.

Таким образом, полученные результаты позволяют, по крайней мере, на качественном уровне делать выводы о влиянии температуры и молекулярного (изотопного) состава на степень структурированности жидкого метанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Страхов А.Н., Кудрявцев С.Г., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 781.
2. *Абросимов В.К., Страхов А.Н.* // Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 215–255.
3. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей 3-е изд., перераб. и доп.; / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 70.
5. *Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К. и др.* // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Сб. научн. тр. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 135–160.
6. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1339–1342

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.26'128

АДСОРБЦИЯ *н*-ГЕКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

© 2002 г. З. В. Псху, Е. И. Карева, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 23.10.2001 г.

Изучена адсорбция *н*-гексана на поверхности массивного никеля в форме пеноникеля. В интервале 233–323 K наряду с уменьшением количества обратимо адсорбированного *н*-C_6H_{14} обнаружена активированная адсорбция – увеличение количества адсорбата. Появление активированной адсорбции объяснено увеличением с ростом температуры числа центров активированной адсорбции за счет подвижных адатомов никеля. Специальные термообработки адсорбента (закалка и отжиг) подтвердили это предположение.

При адсорбции H_2, CO, CH_4, C_2H_4 на поверхности массивных и дисперсных металлов (Ni, Rh, Ta) в форме фольги, пленок и ультрадисперсных порошков наблюдается обратимая активированная адсорбция [1–5]. Наряду с нормальным уменьшением количества адсорбата с ростом температуры происходит увеличение количества адсорбата с ростом температуры, т.е. изобары адсорбции проходят через минимум. В некоторых опытах наблюдается только активированная адсорбция.

В [5] предложено объяснение появления активированной адсорбции вследствие существования двух типов адсорбционных центров: доступных для адсорбции молекул из газовой фазы непосредственно (тип I) и недоступных для адсорбции молекул непосредственно из газовой фазы (тип II). Молекулы, адсорбированные на центрах типа II находятся в равновесии с молекулами, адсорбированными на центрах типа I и, следовательно, с веществом в газовой фазе. Согласно этой модели центры типа II находятся в подповерхностном слое металла или представляют собой недоступные для молекул газовой фазы дефекты. Переход молекул I ⟶ II – эндотермический процесс, активированная адсорбция наблюдается при условии, что тепловой эффект этого перехода по абсолютной величине больше, чем изостерическая теплота адсорбции на центрах типа II.

Подобное объяснение не пригодно для крупных молекул (например C_2H_4), поскольку их проникновение в подповерхностный слой невозможно, а локализация на точечных дефектах, недоступных для молекул газовой фазы, маловероятна. В связи с вышеизложенным представляется интересным провести детальные исследования адсорбции на поверхности металла достаточно крупных молекул, внедрение которых в подповерхностный слой полностью исключено, и в случае обнаружения активированной адсорбции оценить количественно ее характеристики. Для данного исследования в качестве адсорбата был выбран *н*-гексан, а в качестве адсорбента – массивный никель в форме пеноникеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пеноникель имел структуру пентододекаэдра, открытопористый каркас, средний диаметр пор от 0.5 до 5 мм, долю свободного объема ~80–90%, объемную плотность 0.1–0.3 г/см^3, размеры ячеек-шаров ~0.2–2 мм, удельную поверхность ~0.5 м^2/г [6]. Навески адсорбента – 0.27 и 1.23 г.

Навески образцов пенометаллического никеля промывали эфиром, этиловым спиртом, дистиллированной водой и высушивали. Перед началом эксперимента их поверхность восстанавливали в водороде в течение 1 ч при давлении водорода ~1.5 мм рт. ст. и 623 K, затем откачивали до ~10^{-6} мм рт. ст.

Изотермы адсорбции *н*-гексана были получены в интервале 230–323 K методом натекания через капилляр по Кавтарадзе, описание которого дано в [7]. Термопарный манометр предварительно калибровали по *н*-гексану. Равновесные давления C_6H_{14} определяли термопарным манометром с относительной ошибкой 2–3%, количества адсорбата рассчитывали с точностью 5–7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено несколько серий опытов, в каждой серии определялись 6–8 изотерм при различных температурах в интервале от 230 до 323 K. Серии различались по условиям предварительной термообработки: 1) при переходе от одной температуры к другой после завершения опыта адсорбент откачивали при температуре опыта; 2) откачку проводили при 353 K в течение 15 мин для более полного удаления адсорбированных молекул; 3) образец никеля предварительно нагревали до 770 K в вакууме и медленно охлаждали до 298 K

Таблица 1. Доли индуцированной адсорбции (β, %) при различных температурах (K)

T	β	T	β	T	β
I серия		II серия		III серия	
295	40	263	70	233	52
304	50	278	50	248	33
320	30	293	12	263	26
330	85	308	16	293	7
				308	40
				323	10

(отжиг) или быстро за 1 мин охлаждали до 77 K (закалка).

Обнаружена небольшая прочная адсорбция вещества, не удаляемого откачкой при температуре опыта, составляющая ≈7% от общего количества адсорбата. Прочная адсорбция блокирует часть поверхности металла и одновременно индуцирует дополнительное количество обратимой адсорбции за счет изменения электронного состояния свободной части поверхности металла; трактовка этого эффекта приведена в [7].

В табл. 1 в качестве примера приведены относительные изменения количеств индуцированной адсорбции *н*-C_6H_{14} на поверхности Ni при сравнении первого N_I и третьего натеканий N_{III}. Доля усредненной индуцированной адсорбции β представлена в %, $\beta = [(N_{III} - N_I)/N_I]100$. Количество обратимо адсорбированного вещества за счет предварительного модифицирования состояния поверхности, может увеличиться довольно существенно (табл. 1).

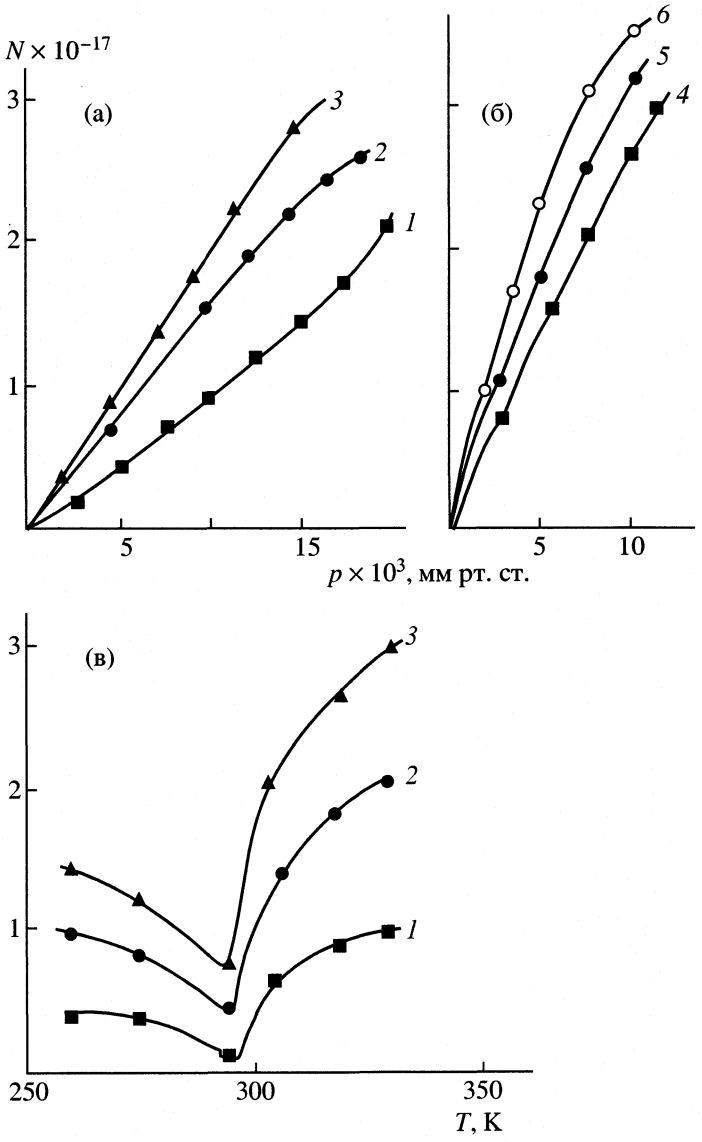


Рис. 1. Изотермы (а, б) и изобары (в) адсорбции *н*-гексана на пеноникеле при 295 (*1*), 272 (*2*), 258 (*3*), 304 (*4*), 320 (*5*), 330 K (*6*) и $p = 2.5 \times 10^{-3}$ (*1*), 5×10^{-3} (*2*), 7.5×10^{-3} мм. рт. ст. (*3*); N – число молекул.

Независимо от условий проведения опытов была обнаружена активированная обратимая адсорбция *н*-гексана на пеноникеле. На рис. 1 в качестве примера приведены изотермы (а, б) и изобары (в) адсорбции, полученные в одной из серий опытов, из которых видно, что наблюдается как нормальная адсорбция до $T = 295$ K, так и активированная адсорбция. Из изотерм адсорбции при 295, 285, 272, 258 K (рис. 1) были получены изостеры адсорбции (рис. 2), с помощью которых оценивали изостерическую теплоту адсорбции q_{st} и изменение дифференциальной мольной энтропии адсорбции ΔS^{0s}: $q_{st} = 14.6$ кДж/моль и $\Delta S^{0s} = -101.6$ Дж/(моль K). В другой серии опытов наблюдалась только активированная адсорбция (рис. 3).

Предварительное объяснение наблюдаемых зависимостей состоит в том, что в адсорбции участвуют поверхностные центры типа I и II различной природы. Число центров типа I не зависит от температуры и обратимая адсорбция на них происходит так, что количество адсорбата уменьшается с температурой (левые ветви изобар на рис. 1 до точки минимума). Напротив, число центров типа II возрастает с температурой и общее количество адсорбата по этой причине также увеличивается (правые ветви изобар на рис. 1 и изобары на рис. 3). Отсутствие точки минимума на изобарах (рис. 3) вероятно связано с тем, что для данного состояния образца эта точка смещена к более низкой температуре, которая не попадает в исследовавшийся температурный интервал.

В области Генри адсорбцию *н*-гексана (Γ) можно представить в виде:

$$\Gamma = (K^{I} + K^{II})C,$$

где C – равновесная концентрация адсорбата в газовой фазе, K^{I} – константа Генри на центрах типа I, K^{II} – константа адсорбционного равновесия, относящаяся к центрам типа II, их можно выразить следующим образом [8]:

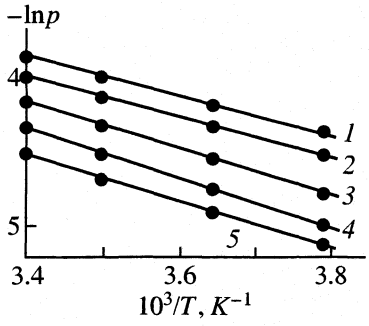


Рис. 2. Изостеры адсорбции *н*-гексана на пеноникеле (по данным рис. 1а: $N \times 10^{-17} = 2.0$ (*1*), 1.8 (*2*), 1.6 (*3*), 1.3 (*4*), 1.0 (*5*). Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Значения параметров нормальной и активированной обратимой адсорбции в различных сериях опытов

q'_{st}, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}'^{0s}$, Дж/(моль K)	$-Q$, кДж/моль	ln$A$
14.6	101.6	29.3	6.4
13.0	78.5	41.8	13.3
14.2	92.0	25.2	10.0
–	–	22.2	9.8

$$K^{I} = \exp\{\overline{\Delta S}'^{0s}/R\}\exp\{q'_{st}/RT\},$$

где q'_{st} и $\Delta S'^{0s}$ относятся к адсорбции на центрах типа I:

$$K^{II} = A\exp\{Q/RT\},$$

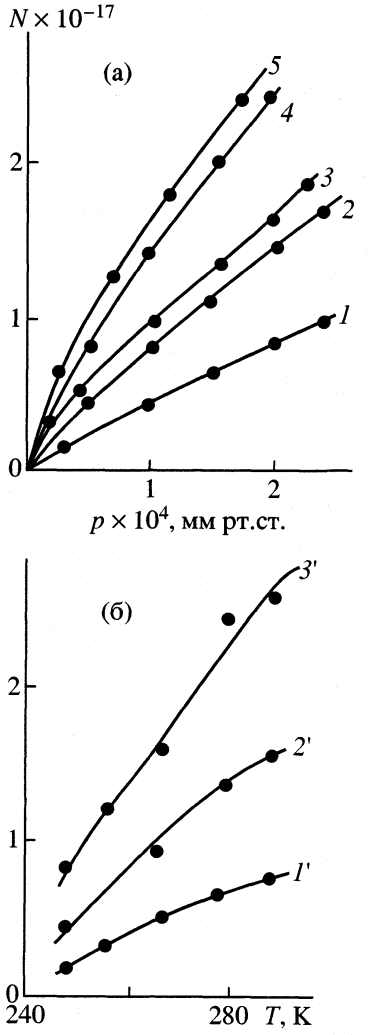


Рис. 3. Изотермы (а) и изобары (б) активированной адсорбции при 246 (*1*), 256 (*2*), 267 (*3*), 279 (*4*), 287 (*5*) и $p = 0.5 \times 10^{-4}$ (*1'*), 1×10^{-4} (*2'*), 2×10^{-4} мм рт. ст. (*3'*).

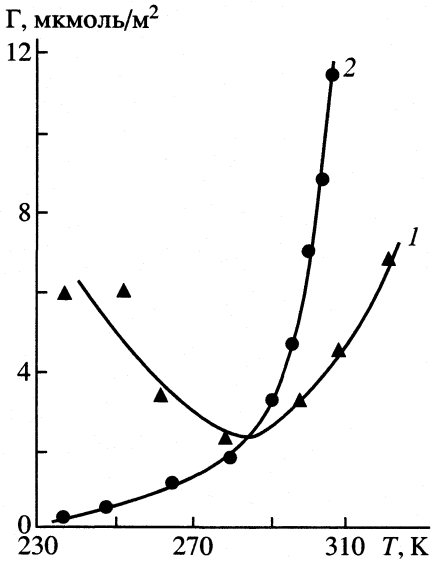


Рис. 4. Изобары адсорбции *н*-гексана на пеноникеле после отжига (*1*) и закалки (*2*).

где A – энтропийный фактор, Q – эндотермический тепловой эффект ($Q < 0$).

В табл. 2 приведены значения изостерических теплот адсорбции и изменения мольной дифференциальной энтропии при адсорбции, а также параметров A и Q для активированной адсорбции в различных сериях опытов.

Эти параметры оценены из температурных зависимостей количества адсорбата Γ (мкмоль/м^2) и равновесных концентраций *н*-C_6H_{14} в газовой фазе C (мкмоль/м^3) для левой и правой ветвей изобар в координатах $\ln(\Gamma/C) - T^{-1}$. Последняя строка относится к той серии опытов, в которой была обнаружена только активированная адсорбция.

Зависимость числа центров от температуры, которая характеризуется величинами A и Q, можно связать с подвижностью адатомов металла по поверхности граней металла. Если увеличить долю поверхностно подвижных адатомов металла, то это должно привести к увеличению числа центров типа II и количества активированной адсорбции. Число подвижных атомов можно увеличить применением соответствующей предварительной термообработки адсорбента.

Известно, что выше температуры 0.34 $T_{пл}$ (температура Таммана) реализуется активная поверхностная подвижность адатомов металла [9], поэтому резкое охлаждение адсорбента от этой температуры до температуры жидкого азота (77 K) может увеличить число подвижных адатомов Ni при температурах адсорбционных опытов.

Опыты проводились следующим образом: 1) медленно охлаждали образец пеноникеля от 723 K до 298 K в течение 2 ч (отжиг) и 2) резко охлаждали жидким азотом до 77 K за 1 мин (закалка).

На рис. 4 показаны изобары адсорбции *н*-гексана, полученные на образце пеноникеля после отжига (1) и закалки (2). После отжига получается изобара с точкой минимума (T = 278 K), а после закалки наблюдается только активированная адсорбция. Выше 278 K наблюдается увеличение количества адсорбата. Предположение о возможной природе центров типа II подтверждается результатами данного опыта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 590.
2. *Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2031.
3. *Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 817.
4. *Кужель Л.М., Черноус О.В., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1992. Т. 66. № 10. С. 2783.
5. *Ягодовский В.Д., Михаленко И.И., Братчикова И.Г. и др.* // Материалы IV Всероссийского симпозиума "Актуальные проблемы адсорбционных процессов". М.: Изд-во Ин-та физ. хим. РАН. 1998. С. 115.
6. *Девочкин А.Н., Пестряков А.И., Курина Л.И., Сиханов А.Л.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 275.
7. *Зубарев Ю.А., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1194.
8. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 340.
9. *Зайт В.* Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 430.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 7, с. 1343–1344

ХРОНИКА

ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ БЛЮМЕНФЕЛЬД (К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

23 ноября 2001 года исполнилось 80 лет со дня рождения Льва Александровича Блюменфельда – выдающегося ученого России в области биофизики и физической химии.

Окончив с золотой медалью московскую школу, он поступил на химический факультет МГУ. Однако его студенчество вскоре было прервано войной. С 1941 года практически до конца войны он в действующей армии в пехоте, а затем в танковых частях. В 1943 г. несколько месяцев он находился под Москвой в составе вновь формирующегося полка самоходной артиллерии. Сразу после войны, находясь в госпитале после тяжелого ранения, Л.А. Блюменфельд подготовил, а после демобилизации защитил дипломную работу. Затем он поступил в аспирантуру Научно-исследовательского института физической химии им. Л.Я. Карпова под руководством известных ученых в области квантовой химии Я.К. Сыркина и М.Е. Дяткиной. Л.А. Блюменфельд одним из первых овладел квантово-химическими методами расчета и применил их для теоретического анализа электронного спектра ароматических углеводородов. Эти исследования легли в основу его кандидатской диссертации, успешно защищенной в 1948 году.

В 1949 г. Л.А. Блюменфельд начал работать в Центральном институте усовершенствования врачей (кафедра А.М. Чарного). Исследования различных гемсодержащих белков привели Л.А. Блюменфельда к открытию реакции трансгемирования–переноса гемовой группы из гемоглобина на различные белки плазмы крови, в частности на альбумин. Была продемонстрирована тесная взаимосвязь между этой реакцией и различными патологиями. Результаты этих исследований составили основу докторской диссертации Л.А. Блюменфельда, защищенной им в 1954 году и опубликованной в виде монографии. Следует отметить, что аналогичные исследования на Западе были начаты лишь в 70-е годы. Они полностью подтвердили существование реакции трансгемирования и ее связь с патологическими процессами.

Работа с биообъектами усилила интерес Льва Александровича к физико-химическим процессам, протекающим в живых системах, в частности к идее полупроводникового механизма функционирования окислительно-восстановительных ферментов. Для изучения этой идеи, еще будучи на кафедре А.М. Чарного, Л.А. Блюменфельд вместе с детским врачом А.Э. Калмансоном собрал и запустил спектрометр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). На этом приборе они зарегистрировали в тканях животных узкие сигналы ЭПР с g-фактором, равным 2, которые могли быть ответственны за появление в биопрепаратах неспаренных электронов. Параллельно в США исследования биосистем с использованием метода ЭПР были начаты Б. Коммонером. Затем этот метод начал широко внедряться в биоисследования. Таким образом Л.А. Блюменфельд вместе с Б. Коммонером выступили инициаторами использования метода ЭПР в биологии, обеспечившего мощный прорыв в таких ее разделах как биофизика и биохимия.

В 1957 году лауреат Нобелевской премии академик Н.Н. Семенов приглашает Л.А. Блюменфельда работать в Институт химической физики АН СССР. Здесь совместно с В.В. Воеводским Лев Александрович создает коллектив молодых физикохимиков, начавших исследования в химии с использованием метода ЭПР. Результаты этих исследований заложили основу для широкой области науки, связанной с изучением роли свободных радикалов и парамагнитных металлсодержащих центров в химических процессах. Это направление было отражено в пионерской монографии Л.А. Блюменфельда, В.В. Воеводского и А.Г. Семенова "Применение электронного парамагнитного резонанса в химии".

Тем не менее основное внимание Льва Александровича остается сосредоточенным на биологических проблемах. Следует отметить, что на его биологическое мировоззрение значительное влияние оказало общение с великим русским биологом Н.В. Тимофеевым-Рессовским, с которым Льва Александровича связывала многолетняя дружба. Под руководством Л.А. Блюменфельда в Институте химической физики и кафедре биофизики Физического факультета МГУ были развернуты широкие исследования в области физической химии белков, механизмов ферментативного катализа и биоэнергетики. В основу этих исследований были положены оригинальные представления Л.А. Блюменфельда о конформационно-релаксационной природе ферментативного катализа. Эти представления Л.А. Блюменфельда изложены в его широко известной у нас и за рубежом монографии "Современные проблемы биофизики".

Дальнейшее развитие этих представлений привело к созданию Львом Александровичем концепции о работе ферментов и мультиферментных комплексов как молекулярных машин. Данная концепция в наиболее полной форме изложена в монографии Л.А. Блюменфельда и А.Н. Тихонова "Биофизическая термодинамика внутриклеточных процессов. Молекулярные машины живой клетки", вышедшей в издательстве "Шпрингер" в 1994 году. Идеи о биологических молекулярных машинах, высказанные Львом Александровичем еще в начале 70-х годов, получили в настоящее время блестящее подтверждение в работах зарубежных исследователей. Была продемонстрирована крупномасштабная перестройка ферментов в ходе ферментативного акта, имеющая "машинный" характер. Появился термин, обозначающий вращающиеся (АТФ-синтаза) и линейные (актомиозиновый и кинезин-тубулиновый комплексы) "моторные" белки.

Л.А. Блюменфельд – блестящий педагог. Всем нам, его ученикам, памятны лекции по теории ЭПР, физической химии, по проблемам функционирования биосистем. Его умение четко поставить задачу исследования и дать полную свободу ученику, лишь иногда ненавязчиво корректируя работу, обеспечили научную карьеру многим его последователям. Среди многочисленных учеников Л.А. Блюменфельда боле 100 кандидатов наук и 30 докторов наук.

Для Льва Александровича характерна необъятная научная эрудиция, острый критический ум, интуиция в научных вопросах. Его доброжелательность, мягкий юмор, широта интересов привлекает к нему широкий круг друзей. К чисто научной деятельности Льва Александровича следует добавить и его опыты в литературе. Он автор известной повести, в которой отражены важнейшие моменты его жизни. В последнее время он издал сборник стихов.

Друзья и коллеги желают Льву Александровичу здоровья, успехов в науке, дальнейшего сохранения оптимизма в нашей суровой научной действительности, веры в то, что наука в России не исчезнет.

А.Ф. Ванин, Э.К. Рууге, А.Н. Тихонов

Сдано в набор 21.01.2002 г. Подписано к печати 21.05.2002 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.4 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 385 экз. Зак. 6321

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6