ISSN 0044-4537

Том 77, Номер 6

Июнь 2003

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 6 2003 Июнь

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
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

© Российская академия наук, 2003 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 77, номер 6, 2003**

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства "димера" фуллерена $C_{60}$, полученного сжатием фуллерита $C_{60}$, в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K
*А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, А. Г. Ляпин, М. В. Кондрин, В. В. Бражкин* 967

Статистическая оценка размеров нематика в процессе фазового разделения изотропных жидкостей
*В. В. Зуев, С. В. Бронников* 974

Состав пара и термодинамические параметры трихлорида лантана
*Л. С. Кудин, А. М. Погребной, Г. Г. Бурдуковская* 977

Термодинамические характеристики газообразных молибдатов и вольфраматов хрома
*С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, Г. А. Семенов, В. И. Барановский* 985

Теплопроводность бинарных смесей метилового и *н*-децилового спиртов при высоких давлениях
*Я. М. Назиев, М. М. Баширов, Дж. Я. Назиев* 991

Масс-спектрометрическое исследование ионной сублимации монокристалла KI
*М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин* 997

Термодеструкция гидробромидов алкилзамещенных α,α-дипирролилметенов, их фурил-, тиенилпроизводных и комплексов с цинком(II)
*О. М. Чернова, М. Б. Березин, Е. В. Антина* 1002

Расчет теплоемкости систем многих частиц по методу Боголюбова
*И. П. Базаров, П. Н. Николаев* 1007

Влияние малых добавок лантана на термодинамические характеристики трития в расплавах системы Li–Pb
*В. П. Красин* 1014

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термическая генерация синглетного кислорода цеолитами и его роль в окислении олефинов
*О. В. Удалова, Е. В. Хаула, М. Я. Быховский, Ю. Н. Руфов, А. Н. Романов* 1018

Влияние количества скелетного никеля и давления водорода на скорость и селективность жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола
*М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. А. Зуенко* 1023

Кинетические закономерности озонирования малеиновой кислоты
*М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин* 1028

ИК- и УФ-спектры озонированных фенола и гваякола
*Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин* 1032

Низкотемпературное взаимодействие бромистого водорода с озоном
*С. В. Савилов, Т. В. Ягодовская, А. В. Зосимов, В. В. Лунин* 1036

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диэлектрическая релаксация в расплавах карбосилановых дендримеров с алкилоксицианобифенильными концевыми группами
*А. П. Ковшик, Д. А. Рагимов, С. А. Ковшик, Н. И. Бойко, А. В. Лезов, Е. И. Рюмцев* 1041

Термодинамика ступенчатой ионизации иминодиянтарной кислоты в водном растворе
*В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапшина* 1046

Электрооптические свойства карбосилановых дендримеров с мезогенными концевыми группами в растворе
*А. В. Лезов, Г. Е. Полушина, М. Е. Михайлова, Е. А. Ребров, А. М. Музафаров, Е. И. Рюмцев* 1050

Молекулярное рассеяние света клатратоподобными структурами в системе вода–2-бутанол–ацетон
*Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар* 1054

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Соотношения для полных энергий молекул и их ионов
*И. В. Станкевич, Р. Сэто* 1058

Методы и программы масштабирования квантово-механических силовых полей молекул
*Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков* 1062

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Текстура дисперсных фторидов щелочно-земельных металлов
*А. В. Рудакова, Т. С. Минакова* 1070

Описание избыточных изотерм и априорные расчеты равновесий при адсорбции бинарных растворов неэлектролитов на микропористых адсорбентах
*А. М. Толмачев, М. В. Бородулина, Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова* 1075

Оценка неоднородности пористой структуры промышленных активных углей по кинетическим характеристикам адсорбции
*В. В. Самонин, М. С. Ченцов* 1083

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сорбционное концентрирование органических соединений на гидрофобных сорбентах в динамических условиях
*О. А. Филиппов, Т. И. Тихомирова, Г. А. Бадун, Г. И. Цизин* 1088

Оценка коэффициентов диффузии органических сорбатов в политриметилсилилпропине методом капиллярной газовой хроматографии
*В. Г. Березкин, А. А. Королев, И. В. Малюкова, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, В. С. Хотимский, Ю. П. Ямпольский* 1095

Применение ВЭЖХ для определения сорбционных констант равновесия и их зависимости от давления и температуры
*Н. И. Виноградова, Л. Н. Коломиец, С. Н. Ланин, О. Г. Ларионов* 1104

Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК
*М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, О. М. Иванчук, С. В. Прокунин* 1108

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Пьезокварцевое микровзвешивание в неоднородном магнитном поле – новый метод изучения магнитных свойств материалов
*В. Н. Гребенников, П. А. Манорик, А. В. Шульженко, М. А. Федоренко* 1113

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетика адгезии тромбоцитов человека на поверхность твердых тел
*И. А. Титушкин, С. Л. Васин, В. И. Севастьянов* 1118

Электронно-микроскопический анализ взаимодействия тромбоцитов с поверхностью биоматериалов
*С. Л. Васин, И. А. Титушкин, В. И. Севастьянов* 1123

Облегченная диффузия аминокислот в анионообменных мембранах
*В. И. Васильева, В. А. Шапошник, И. А. Землянухина, О. В. Григорчук* 1129

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Адсорбция паров воды на силикагеле, модифицированном тетрафенилпорфирином
*С. Г. Киреев, Б. В. Романовский, В. М. Мухин, В. В. Чебыкин* 1133

Стандартные энтальпии сгорания и образования медного комплекса тетраметил-тетраэтилпорфина в кристаллическом состоянии
*Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин* 1136

Об энергетически выгодном расположении трех зарядов на сфере
*А. Е. Дубинов* 1139
Структурные особенности сольватации и ассоциации $LiClO_4$ в метаноле
*О. Н. Калугин, Я. В. Колесник* 1142
Полевые постоянные частот ЯКР $^{35}Cl$ в комплексе $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$
*Г. К. Семин, А. А. Богуславский, Е. В. Брюхова* 1145
Структурные характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов
*А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий* 1147

**ХРОНИКА**

Юрий Михайлович Кесслер (1924–2002) 1150
К сведению читателей и авторов 1151

# Contents

**Vol. 77, No. 6, 2003**

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

## CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Properties of Fullerene $C_{60}$ "Dimer" Obtained by Fullerite $C_{60}$ Compression in the Temperature Range from $T \longrightarrow 0$ to 340 K

*A. V. Markin, N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, A. G. Lyapin, M. V. Kondrin, and V. V. Brazhkin* 967

Statistical Estimation of Nematic Dimensions during Phase Separation of Isotropic Liquids

*V. V. Zuev and S. V. Bronnikov* 974

Vapor Composition and the Thermodynamic Parameters of Lanthanum Trichloride

*L. S. Kudin, A. M. Pogrebnoi, and G. G. Burdukovskaya* 977

The Thermodynamic Characteristics of Gaseous Chromium Molybdates and Tungstates

*S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, G. A. Semenov, and V. I. Baranovskii* 985

The Heat Conductivity of Methanol–*n*-Decanol Binary Mixtures at High Pressures

*Ya. M. Naziev, M. M. Bashirov, and Dzh. Ya. Naziev* 991

A Mass Spectrometric Study of Ionic Sublimation from a KI Single Crystal

*M. F. Butman and L. S. Kudin* 997

Thermal Decomposition of Alkylated α,α-Dipyrrolylmethene and Their Furyl and Thienyl Derivative Hydrobromides and of Dipyrrolylmethene Complexes with Zn(II)

*O. M. Chernova, M. B. Berezin, and E. V. Antina* 1002

Heat Capacity Calculations for Systems of Many Particles by the Bogolyubov Method

*I. P. Bazarov and P. N. Nikolaev* 1007

The Influence of Small Lanthanum Admixtures on the Thermodynamic Characteristics of Tritium in Li–Pb Melts

*V. P. Krasin* 1014

## CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Thermal Generation of Singlet Oxygen by Zeolites and Its Role in the Oxidation of Olefins

*O. V. Udalova, E. V. Khaula, M. Ya. Bykhovskii, Yu. N. Rufov, and A. N. Romanov* 1018

The Effect of the Amount of Raney Nickel and Hydrogen Pressure on the Rate and Selectivity of Liquid-Phase Hydrogenation of 2-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Methylazobenzene

*M. P. Nemtseva, O. V. Lefedova, V. P. Gostikin, and M. A. Zuenko* 1023

Kinetic Patterns of Maleic Acid Ozonization

*M. M. Ksenofontova, A. N. Mitrofanova, E. A. Tveritinova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin* 1028

IR and UV Spectra of Ozonized Phenol and Guaiacol

*N. A. Mamleeva, E. M. Ben'ko, M. N. Bokova, E. A. Tveritinova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin* 1032

Low-Temperature Interaction between Hydrogen Bromide and Ozone

*S. V. Savilov, T. V. Yagodovskaya, A. V. Zosimov, and V. V. Lunin* 1036

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Dielectric Relaxation in Melts of Carbosilane Dendrimers with Alkyloxycyanobiphenyl Terminal Groups

*A. P. Kovshik, D. A. Ragimov, S. A. Kovshik, N. I. Boiko, A. V. Lezov, and E. I. Ryumtsev* 1041

The Thermodynamic Characteristics of Step Ionization of Iminodisuccinic Acid in Aqueous Solutions

*V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, V. V. Chernikov, D. V. Filippov, and L. E. Lapshina* 1046

The Electrooptical Properties of Carbosilane Dendrimers with Mesogenic Terminal Groups in Solution

*A. V. Lezov, G. E. Polushina, M. E. Mikhailova, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, and E. I. Ryumtsev* 1050

Molecular Light Scattering by Clathrate-like Structures in the Water–2-butanol–Acetone System
*L. V. Lanshina and G. M. Dakar* 1054

**STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY**

Relations for the Total Energies of Molecules and Their Ions
*I. V. Stankevich and R. Seto* 1058

The Methods and Programs for Scaling Quantum-Mechanical Molecular Force Fields
*Yu. N. Panchenko and A. V. Abramenkov* 1062

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA**

Texture of Dispersed Fluorides of Alkali-Earth Metals
*A. V. Rudakova and T. S. Minakova* 1070

Description of Excess Adsorption Isotherms and *A Priori* Calculations of Adsorption Equilibriums of Binary Nonelectrolyte Solutions on Microporous Adsorbents
*A. M. Tolmachev, M. V. Borodulina, N. G. Kryuchenkova, and T. A. Kuznetsova* 1075

Estimation of the Nonuniformity of the Porous Structure of Commercial Active Carbons from Kinetic Characteristics of Adsorption
*V. V. Samonin and M. S. Chentsov* 1083

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHOMATOGRAPHY**

Sorption Concentration of Organic Compounds on Hydrophobic Sorbents in Dynamic Conditions
*O. A. Filippov, T. I. Tikhomirova, G. A. Badun, and G. I. Tsizin* 1088

Estimation of Diffusion Coefficients of Organic Sorbates in Polytrimethylsilylpropyne Using Capillary Gas Chromatography
*V. G. Berezkin, A. A. Korolev, I. V. Malyukova, T. P. Popova, V. E. Shiryaeva, V. S. Khotimskii, and Yu. P. Yampol'skii* 1095

Sorption Equilibrium Constants and Their Dependence on Pressure and Temperature as Studied by HPLC
*N. I. Vinogradova, L. N. Kolomiets, S. N. Lanin, and O. G. Larionov* 1104

Rate of Water Transport Through MF-4SK Sulfocationic Membrane
*M. B. Rozenkevich, I. L. Rastunova, O. M. Ivanchuk, and S. V. Prokunin* 1108

**PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY**

Piezoquartz Microweighing in a Nonuniform Magnetic Field: A New Method for Studying the Magnetic Properties of Materials
*V. N. Grebennikov, P. A. Manorik, A. V. Shul'zhenko, and M. A. Fedorenko* 1113

**BIOPHYSICAL CHEMISTRY**

Kinetics of the Adhesion of Human Platelets to Solid Surfaces
*I. A. Titushkin, S. L. Vasin, and V. I. Sevast'yanov* 1118

Analysis of Interactions of Platelets with Biomaterial Surfaces by Electron Microscopy
*S. L. Vasin, I. A. Titushkin, and V. I. Sevast'yanov* 1123

Facilitated Diffusion of Amino Acids in Ion-Exchange Membranes
*V. I. Vasil'eva, V. A. Shaposhnik, I. A. Zemlyanukhina, and O. V. Grigorchuk* 1129

**SHORT COMMUNICATIONS**

Adsorption of Water Vapor on Silica Gel Modified with Tetraphenylporphyrin
*S. G. Kireev, B. V. Romanovskii, V. M. Mukhin, and V. V. Chebykin* 1133

Standard Enthalpies of Formation and Combustion of a Crystalline Copper Complex with Tetraethyltetramethylporphine
*D. R. Zakirov, M. I. Bazanov, A. V. Volkov, and A. S. Semeikin* 1136

Minimum-Energy Arrangement of Three Charges on a Sphere
*A. E. Dubinov* 1139

Structural Characteristics of the Solvation and Association of $LiClO_4$ in Methanol
*O. N. Kalugin and Ya. V. Kolesnik* 1142
$^{35}Cl$ NQR Field Constants for the $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$ Complex
*G. K. Semin, A. A. Boguslavskii, and E. V. Bryukhova* 1145
Structural Properties of Molten Alkali Metal Halides
*A. L. Novozhilov and A. V. Povolotskii* 1147

**CHRONICLE**

Yurii Mikhailovich Kessler (1924–2002) 1150

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 967–973*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 536.7*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА "ДИМЕРА" ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$, ПОЛУЧЕННОГО СЖАТИЕМ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$, В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 340 K

**© 2003 г. А. В. Маркин*, Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, А. Г. Ляпин**, М. В. Кондрин**, В. В. Бражкин****

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

***Российская академия наук, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, Троицк*

*E-mail: lebedev@ichem.unn.runnet.ru*

Поступила в редакцию 08.05.2002 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K и стандартном давлении изучена температурная зависимость теплоемкости образца, полученного сжатием $C_{60}$ до давления 8 ГПа при 290 K и идентифицированного как преимущественно кристаллический димер фуллерена $C_{60}$–$(C_{60})_2$. По полученным результатам рассчитаны термодинамические функции димера $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$ и $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ для той же области температуры. Определены фрактальные размерности $D$ в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая; в интервале от $T > 20$ K величина $D = 1$, что указывает на цепочечное строение димера. Рассчитаны стандартная энтропия образования димерной фазы $(C_{60})_2$ из простого вещества – графита при 298.15 K и стандартном давлении, а также энтропия превращения исходного фуллерита $C_{60}$ в димерную фазу $(C_{60})_2$ при тех же физических условиях.

При воздействии высоких давлений ($p$) и температур ($T$) на фуллерит $C_{60}$, в зависимости от их значений, он претерпевает ряд структурных превращений, приводящих к образованию разнообразных кристаллических и разупорядоченных фаз [1–9]. К важнейшим из них относят кристаллы линейных (1D) и двух типов плоских (2D) полифуллеренов $C_{60}$, почти непрерывного ряда трехмерных (3D) полимеров $C_{60}$, а также слабо полимеризованных димеров – $(C_{60})_2$. Образование полимерных структур происходит, как правило, по механизму [2 + 2] циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными двойными C=C-связями соседних атомов углерода на поверхности двух соединяющихся молекул $C_{60}$ [10]. Воздействие на фуллерит высоких давлений и температур приводит к разрушению молекул фуллерена $C_{60}$ и образованию аморфных разупорядоченных фаз, содержащих атомы углерода в $sp^2$- и $sp^3$-гибридизованных валентных состояниях [5, 7, 8], превращающихся при дальнейшем увеличении давления и температуры, в графит и алмаз. Большинство упомянутых фаз удается сохранить в виде термодинамически метастабильных при обычном давлении и температуре соединений. Это обстоятельство открывает возможности для всестороннего изучения их различных свойств.

В [11–13] приведены и обсуждены результаты калориметрических исследований орторомбического 1D полифуллерена $C_{60}$, тетрагонального и ромбоэдрического 2D полифуллеренов $C_{60}$, а также графитоподобной фазы, полученной высокотемпературной обработкой фуллерита $C_{60}$. В [14, 15] впервые отмечено влияние физических условий ($p$ и $T$) получения перечисленных выше метастабильных полимерных фаз фуллерена $C_{60}$ на их термодинамические свойства. В [16] впервые изучена температурная зависимость теплоемкости димера $(C_{60})_2$, полученного обработкой фуллерита $C_{60}$ давлением 1.5 ГПа при 423 K.

Целью настоящей работы является получение температурной зависимости теплоемкости кристаллического димера фуллерена $C_{60}$, синтезированного сжатием фуллерита $C_{60}$ до давления 8 ГПа при 290 K, в области от 6 до 340 K, выявление возможных физических превращений при его нагревании и охлаждении, оценка их термодинамических характеристик, вычисление по полученным данным термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$ и $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K, а также расчет стандартной энтропии образования кристаллического димера из простого вещества – графита при 298.15 K и энтропии реакции синтеза изученного димера – $(C_{60})_2$ из исходного фуллерита $C_{60}$ при тех же физических условиях; сравнение термодинамических свойств димеров – $(C_{60})_2$, полученных

в настоящей работе и в [16], а также определение фрактальных размерностей $D$ $(C_{60})_2$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Характеристики исследуемого образца*

Для получения исследуемого образца был использован фуллерит $C_{60}$, приготовленный в Институте металлоорганической химии РАН (г. Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 мас. %. Сжатие исходного $C_{60}$ до давления 8 ГПа при 290 K осуществлялось в камере высокого давления типа "тороид" [17] с использованием медного контейнера, причем под давлением образец выдерживался около минуты.

Согласно примерной фазовой диаграмме $C_{60}$ [8] температура и давление синтеза соответствуют области существования димерной фазы $C_{60}$. Структура полученных образцов исследовалась с помощью рентгеновской дифракции (излучение Cu $K_\alpha$) как на дифрактометре, так и фотографическим методом порошка. По данным рентгеновской дифракции структура образца может быть идентифицирована как ГЦК с параметром решетки $a$ = 14.02 ± 0.05 Å (в исходном фуллерите $C_{60}$ параметр решетки равен $a_0$ = 14.17 Å, для полностью полимеризованного $C_{60}$ этот параметр равен ~12.25 Å [6]). Очевидно, что полученный образец является слабо полимеризованной фазой $C_{60}$ и, как можно предположить, представляет в основном смесь димерной и мономерной фаз. Действительно, данные рентгеновской дифракции позволяют исключить наличие какого-либо заметного количества 1D (орторомбической) и 2D (тетрагональной и ромбоэдрической) полимеризованных фаз (см., например, [8]). Кроме того, согласно модели, предложенной в [6], из величины параметра решетки следует оценка доли димерных связей (т.е. молекулярных пар, связанных ковалентно) в исследуемом образце $n_p$ = 0.076–0.08, что соответствует среднему числу димерных связей на одну молекулу $C_{60}$ ($n_pZ$ = 0.96, координационное число $Z$ = 12), т.е. очень близко к единице.

Таким образом, можно сделать вывод, что образец представляет собой почти полностью димеризованную фазу $(C_{60})_2$ с небольшой долей исходного $C_{60}$. Кроме того, в образце могут присутствовать в качестве незначительных примесей линейные полимолекулы более высокого порядка $(C_{60})_3$ и т.д. По данным дилатометрических исследований в области структурного ориентационного фазового перехода было получено, что скачок объема в области перехода уменьшается примерно в 30 раз по сравнению с амплитудой эффекта в исходном $C_{60}$. Наблюдаемое уменьшение аномалии объема в области перехода позволяет оценить долю мономерной фазы примерно в 3–4%, что в хорошем соответствии со структурной оценкой величины $n_pZ$.

Последующие калориметрические измерения подтвердили состав исследуемого образца: в нем найдено 10 мол. % исходного фуллерита $C_{60}$, не превратившегося в $(C_{60})_2$ в процессе барической обработки. В дальнейшем было принято, что исследуемый образец содержал 90 мол. % $(C_{60})_2$ и 10 мол. % исходного $C_{60}$. Он обозначен нами как DS и подробно изучен калориметрически. Полагали, что свойства смеси $(C_{60})_2$ и $C_{60}$ в DS являются аддитивными.

### *Аппаратура и методика измерений*

Для изучения температурной зависимости теплоемкости DS использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений теплоемкости ($C_p^\circ$) описаны в [18, 19]. По результатам калибровок и поверок калориметра выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах в пределах 2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и становится равной ~0.2% в области от 40 до 340 K.

### *Результаты измерений*

Теплоемкость образца DS изучена в интервале температур от 6 до 340 K. Масса его, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла $0.5723 \times 10^{-3}$ кг. В трех сериях, отражающих последовательность измерений $C_p^\circ$, получено 209 экспериментальных значений $C_p^\circ$ (табл. 1). Теплоемкость исследуемого образца всюду составляла от 25 до 50% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек $C_p^\circ$ проводили на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки $C_p^\circ$ и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$, представлены на рис. 1 (кривая *1*). Там же для сравнения приводится температурная зависимость теплоемкости исходного фуллерита $C_{60}$ по данным [20] (кривая *2*).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Теплоемкость*

Из температурной зависимости теплоемкости (рис. 1) видно, что на кривой $C_p^\circ = f(T)$ для DS в ин-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) образца DS (смеси 90 мол. % $(C_{60})_2$ и 10 мол. % $C_{60}$) в расчете на моль $C_{60}$ ($M$ = 720.66 г / моль)

| $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ | $T$, K | $C_p^\circ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Серия 1 | | 44.72 | 40.63 | 127.82 | 134.9 | 213.47 | 335.0 | 296.31 | 524.0 | 255.20 | 457.3 |
| 6.02 | 4.564 | 47.23 | 41.90 | 130.25 | 139.4 | 215.80 | 340.9 | 298.32 | 528.2 | 256.19 | 460.8 |
| 6.45 | 5.410 | 49.74 | 43.00 | 132.67 | 144.3 | 218.10 | 346.5 | 300.15 | 532.2 | 257.14 | 464.7 |
| 6.85 | 6.142 | 52.26 | 43.68 | 135.09 | 149.5 | 220.42 | 352.4 | 302.13 | 537.1 | 258.12 | 467.4 |
| 7.27 | 7.082 | 54.78 | 45.15 | 137.51 | 154.3 | 222.73 | 357.8 | 304.11 | 542.3 | 259.09 | 470.3 |
| 7.66 | 7.767 | 57.30 | 46.59 | 139.93 | 159.6 | 225.03 | 363.5 | 306.08 | 546.1 | 260.06 | 472.1 |
| 8.06 | 8.716 | 59.81 | 48.51 | 142.35 | 164.5 | 227.34 | 369.4 | 308.03 | 551.5 | 260.87 | 473.5 |
| 8.45 | 9.781 | 62.35 | 50.27 | 144.76 | 170.0 | 229.64 | 376.0 | 309.97 | 555.0 | 262.78 | 472.0 |
| 8.93 | 10.26 | 64.85 | 51.89 | 147.17 | 175.1 | 231.92 | 381.5 | 311.89 | 560.5 | 263.75 | 468.6 |
| 9.40 | 11.04 | 67.37 | 53.65 | 149.58 | 180.5 | 234.15 | 387.1 | 313.80 | 565.0 | 264.71 | 465.0 |
| 9.85 | 11.89 | 69.89 | 55.40 | 151.98 | 185.7 | 236.44 | 393.4 | 315.70 | 569.0 | 265.67 | 464.2 |
| 10.29 | 12.48 | 72.40 | 56.20 | 154.38 | 191.3 | 238.72 | 398.5 | 317.58 | 572.4 | 266.61 | 466.3 |
| 10.74 | 13.26 | 74.92 | 58.90 | 156.78 | 196.4 | 240.99 | 404.9 | 319.45 | 576.2 | 267.55 | 461.0 |
| 11.19 | 13.95 | 77.44 | 61.45 | 159.16 | 202.0 | 243.26 | 411.9 | 321.25 | 580.3 | 268.46 | 461.2 |
| 11.65 | 14.71 | 79.96 | 63.62 | 161.55 | 207.5 | 245.52 | 419.2 | 323.09 | 585.0 | 269.40 | 463.1 |
| 12.10 | 15.48 | 82.48 | 66.79 | 163.95 | 213.3 | 247.76 | 425.2 | 324.92 | 587.6 | 270.19 | 464.0 |
| 12.84 | 16.55 | 85.00 | 69.50 | 166.34 | 219.0 | 250.00 | 433.9 | 326.67 | 592.0 | 271.21 | 469.0 |
| 13.58 | 17.63 | 88.40 | 73.45 | 168.73 | 224.8 | 252.25 | 442.0 | 328.40 | 595.4 | 272.14 | 468.1 |
| 14.34 | 18.75 | Серия 2 | | 171.12 | 230.5 | 254.49 | 450.5 | 329.85 | 600.0 | 273.05 | 471.4 |
| 15.09 | 19.82 | 80.91 | 65.10 | 173.50 | 236.3 | 256.72 | 461.7 | 331.62 | 603.6 | 273.97 | 473.7 |
| 15.83 | 20.96 | 83.82 | 68.25 | 175.88 | 242.2 | 258.95 | 469.4 | 333.38 | 607.5 | 274.88 | 476.2 |
| 16.57 | 21.93 | 86.28 | 70.95 | 178.26 | 248.0 | 261.17 | 474.2 | 335.13 | 612.0 | 278.49 | 483.6 |
| 17.32 | 22.00 | 88.75 | 73.90 | 180.63 | 253.8 | 263.40 | 472.3 | 336.86 | 617.1 | 279.39 | 486.1 |
| 18.08 | 23.85 | 91.21 | 76.72 | 182.99 | 261.1 | 266.26 | 464.3 | 338.58 | 622.1 | 280.28 | 487.8 |
| 18.82 | 24.85 | 93.66 | 79.85 | 185.36 | 266.3 | 268.65 | 464.5 | 340.29 | 628.1 | 281.74 | 492.0 |
| 19.54 | 25.71 | 96.12 | 83.01 | 187.72 | 272.8 | 270.86 | 466.9 | Серия 3 | | 283.78 | 496.6 |
| 20.26 | 26.50 | 98.57 | 86.36 | 190.08 | 278.4 | 273.05 | 470.1 | 244.48 | 415.4 | 285.76 | 501.3 |
| 22.03 | 28.48 | 101.01 | 89.80 | 192.44 | 284.1 | 275.20 | 474.6 | 246.26 | 424.1 | 287.77 | 505.0 |
| 24.58 | 30.52 | 103.46 | 93.10 | 194.79 | 290.0 | 277.37 | 480.2 | 247.25 | 426.9 | 289.57 | 508.3 |
| 27.13 | 32.40 | 105.90 | 96.51 | 197.12 | 295.2 | 281.67 | 490.7 | 248.27 | 430.8 | 291.56 | 512.6 |
| 29.67 | 33.90 | 108.35 | 100.2 | 199.47 | 301.9 | 283.78 | 495.7 | 249.27 | 435.0 | 293.55 | 517.5 |
| 32.16 | 35.45 | 110.79 | 104.1 | 201.82 | 307.0 | 285.92 | 501.0 | 250.28 | 437.7 | 295.51 | 522.0 |
| 34.67 | 36.88 | 115.67 | 112.1 | 204.16 | 312.1 | 288.03 | 505.0 | 251.28 | 440.2 | 297.44 | 526.2 |
| 37.19 | 37.75 | 120.53 | 121.2 | 206.49 | 318.0 | 290.14 | 509.6 | 252.26 | 444.3 | | |
| 39.70 | 38.64 | 122.97 | 125.6 | 208.82 | 323.9 | 292.20 | 513.9 | 253.23 | 446.1 | | |
| 42.20 | 39.91 | 125.40 | 130.2 | 211.15 | 330.0 | 294.24 | 518.5 | 254.22 | 450.2 | | |

тервале от 185 до 280 K проявляется физическое превращение, как и у исходного фуллерита $C_{60}$. Однако, судя по соотношению площадей под соответствующими участками кривых теплоемкостей *БГДБ* и *БВДБ* (рис. 1) в интервале превращений, энтальпия перехода в исследуемом образце в несколько раз меньше, чем у исходного фуллерита $C_{60}$. Согласно [20–22] превращение у фуллерита $C_{60}$ при нагревании связано с фазовым переходом ориентационно-упорядоченной простой кубической решетки $C_{60}$ в ориентационно-неупорядоченную гранецентрированную кубическую решетку, в которой молекулы $C_{60}$ совершают практически свободное вращение. Указанное фазовое превра-

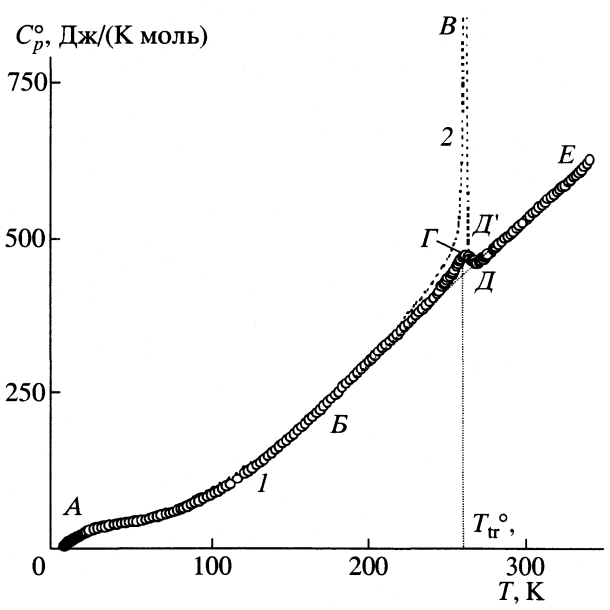



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости: *1* – образца DS, *2* – исходного фуллерита $C_{60}$ [20].

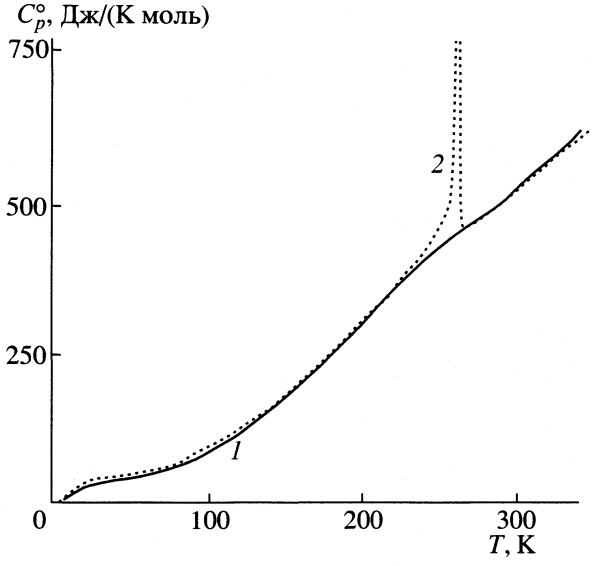



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости: *1* – кристаллического димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль $C_{60}$, *2* – исходного фуллерита $C_{60}$ [20].

щение является обратимым. Температура превращения ($T_{tr}^\circ$) у образца DS составляет 261.2 K, если ее принять соответствующей максимальному значению кажущейся теплоемкости DS в интервале перехода от 185 до 280 K ($C_{p,\max}^\circ$ = 474.2 Дж/(К моль)). Энтальпия перехода $\Delta H_{tr}^\circ$ = 0.77 ±0.03 кДж/моль определена графически как площадь, ограниченная кривой БГДБ (рис. 1). Согласно [20] соответствующие значения величин для исходного фуллерита $C_{60}$ следующие: интервал перехода от 185 до 275 K, $T_{tr}^\circ$ = 260.7 K ($C_{p,\max}^\circ$ = 34747 Дж/(К моль)) и $\Delta H_{tr}^\circ$ = 7.46 ± 0.15 кДж/моль. Если предположить аналогично тому, как это сделано в [16], что превращение в исследуемом образце DS обусловлено наличием исходного фуллерита $C_{60}$, не перешедшего в димер $(C_{60})_2$ в процессе его обработки давлением, то количество остаточного фуллерита $C_{60}$ в исследуемом образце DS можно легко оценить по уравнению

$$n(C_{60}, \text{мол. \%}) = [\Delta H_{tr}^\circ(\text{DS})/\Delta H_{tr}^\circ(C_{60})]100\%. \quad (1)$$

Подставив в (1) соответствующие численные значения, получим, что содержание исходного $C_{60}$ в исследуемом образце DS составляет 10 мол. %. Заметим, что данный результат неплохо согласуется с выводами о доле исходного $C_{60}$, сделанными из рентгеновских измерений. Для последующих расчетов приняли, что содержание $C_{60}$ в исследуемом образце DS составляет 10 мол. %, а димера $(C_{60})_2$ – 90 мол. %.

Значения нормальной теплоемкости смеси $C_{60}$ и $(C_{60})_2$ в исследуемом образце DS в интервале превращения были получены интерполяцией хода кривой $C_p^\circ = f(T)$ от точки *Б* до точки *Д* (пунктирная линия *БД* на рис. 1). Таким образом, кривая *АБДЕ* представляет собой температурную зависимость теплоемкости аддитивной смеси 10 мол. % фуллерита $C_{60}$ и 90 мол. % димера $(C_{60})_2$.

Используя теплоемкости смеси (DS) и фуллерита $C_{60}$, а также количественный состав смеси, была вычислена теплоемкость димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль $C_{60}$ в соответствии с уравнением

$$0.9\,C_p^\circ\{(C_{60})_2\} + 0.1\,C_p^\circ(C_{60}) = C_p^\circ(\text{DS}), \quad (2)$$

где $C_p^\circ\{(C_{60})_2\}$, $C_p^\circ(C_{60})$ и $C_p^\circ(\text{DS})$ – соответственно мольные теплоемкости димера фуллерена, фуллерита и изученной смеси $(C_{60})_2$ и исходного фуллерита $C_{60}$ при соответствующих температурах. Выразив из (2) величину $C_p^\circ\{(C_{60})_2\}$ и подставив численные значения $C_p^\circ$ смеси и фуллерита $C_{60}$ при соответствующих температурах, получим значения теплоемкости димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль $C_{60}$. Найденные значения $C_p^\circ$ димера приведены ниже.

По полученным данным построили зависимость $C_p^\circ$ от $T$ для $(C_{60})_2$ (рис. 2). Там же, для сравнения, приведена соответствующая зависимость $C_p^\circ$ от $T$ для исходного фуллерита $C_{60}$ [20]. Из сравнения приведенных зависимостей следует, что теплоемкость димера меньше теплоемкости ис-

ходного фуллерита $C_{60}$ в интервале температуры от $T \longrightarrow 0$ до 120 K; максимум различий (32%) наблюдается при 25 K. Далее, от 120 до 250 K значения $C_p^\circ$ обоих соединений различаются не более, чем на 2 %. Величина $C_p^\circ$ выше у фуллерита $C_{60}$, а при $T > 250$ K теплоемкости димера и исходного фуллерита $C_{60}$ практически совпадают, различия лежат в пределах погрешности измерения теплоемкости в указанном интервале температуры. Какие-либо физические превращения на зависимости $C_p^\circ$ от $T$ у изученного $(C_{60})_2$ отсутствуют.

На рис. 3 представлены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ димера $(C_{60})_2$ по данным настоящей работы (кривая *1*), димера $(C_{60})_2'$ по данным [16] (в дальнейшем этот димер будет обозначаться нами как $(C_{60})_2'$) (кривая *2*) и, для сравнения, исходного фуллерита $C_{60}$ [20] (кривая *3*) в области от 6 до 100 K. Теплоемкость соединений дана в расчете на моль $C_{60}$. На зависимости $C_p^\circ$ от $T$ у образца $(C_{60})_2$, в отличие от исходного фуллерита $C_{60}$ и димера $(C_{60})_2'$ [16], не проявился *G*-переход (стеклоподобное превращение). Отсутствие этого перехода может быть обусловлено более жесткими условиями обработки исходного $C_{60}$ при получении DS ($p = 8$ ГПа), по сравнению с DS' ($p = 1.5$ ГПа). В результате в рассматриваемых образцах может быть различной геометрия расположения димерных молекул, а также доля полимеризованных цепочечных молекул более высокого порядка $(C_{60})_3$ и т.д. Это, в свою очередь, существенно влияет на ориентационные перемещения молекул димера в его кристаллической решетке. В интервале от 40 до 60 K теплоемкость $(C_{60})_2$ всюду несколько меньше $C_p^\circ$ для $(C_{60})_2'$. Максимальное различие составляет 8.5% при 55 K. Возможно, это обусловлено тем, что у $(C_{60})_2$ (как уже упоминалось) отсутствует стеклоподобное превращение, которое проявляется у $(C_{60})_2'$ именно в этом интервале температуры и связано с более быстрым ростом $C_p^\circ$, чем у $(C_{60})_2$. В области от 80 до 340 K теплоемкости сравниваемых димеров практически совпадают (различие численных значений в пределах экспериментальных погрешностей измерения теплоемкости). Теплоемкости обоих димеров близки также при $T < 40$ K.

Представлялось интересным оценить фрактальные размерности $D$ кристаллического димера $(C_{60})_2$ и сравнить полученные значения с соответствующими данными для фуллерита $C_{60}$. В фрактальном варианте теории теплоемкости Дебая [23, 24] величина $D$ – это показатель степени при $T$ в функции теплоемкости. Важность значений $D$

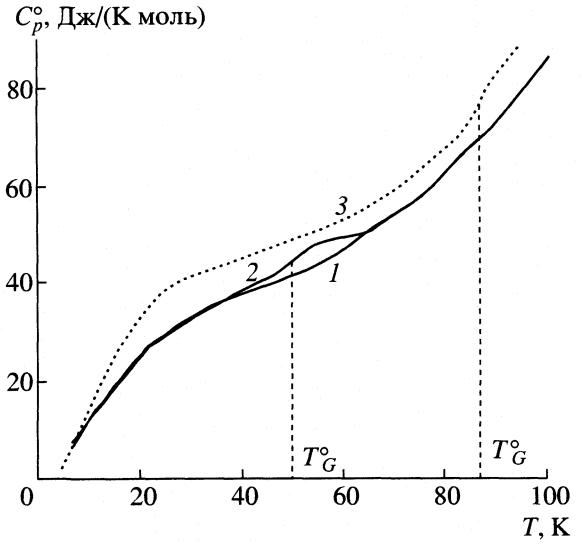



**Рис. 3.** Теплоемкости в области низких температур: *1* – кристаллического димера $(C_{60})_2$ (в расчете на моль $C_{60}$), *2* – кристаллического димера $(C_{60})_2'$ (в расчете на моль $C_{60}$) [16] и *3* – исходного фуллерита $C_{60}$ [20].

для твердых тел заключается в том, что они позволяют делать заключение о гетеродинамичности их структуры. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [25, 26], являющейся частным случаем мультифрактального обобщения теории теплоемкости твердых тел Дебая [23, 24], для тел цепной структуры зависимость $C_p^\circ$ от $T$ в области пониженных температур пропорциональна $T^1$, твердых тел слоистой структуры – $T^2$, пространственной – $T^3$, т.е. для них значения $D$ соответственно равны 1, 2, 3. Значения $D$ могут быть дробными и в этом случае твердые тела имеют смешанные структуры: цепочечно-слоистую, слоисто-пространственную и другие. Согласно [23] величину $D$ можно оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_v$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{max})^D, \quad (3)$$

где $N$ – число частиц в молекуле, $k$ – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – $\xi$-функция Римана, $\theta_{max}$ – характеристическая температура, $D$ – фрактальная размерность, которая согласно [24] может принимать, в принципе, значения от 1 до 4. Уравнение (3) можно записать в виде

$$C_v = AT^D, \quad (4)$$

где $A = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)/\theta_{max}^D$.

Без существенной погрешности можно принять $C_p^\circ = C_v$ при $T < (50–60)$ K. По графику зави-

**Таблица 2.** Термодинамические функции кристаллического димера $(C_{60})_2$ ($M$ = 720.66 г/моль), $p$ = 101.325 кПа

| $T$, K | $C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль) | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж / моль |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 3.116 | 0.0041 | 1.095 | 0.00139 |
| 10 | 11.98 | 0.0420 | 5.994 | 0.0179 |
| 15 | 19.24 | 0.1197 | 12.20 | 0.0633 |
| 20 | 25.10 | 0.2315 | 18.59 | 0.1404 |
| 25 | 29.83 | 0.3710 | 24.80 | 0.2490 |
| 30 | 33.36 | 0.5294 | 30.56 | 0.3875 |
| 35 | 36.05 | 0.7032 | 35.92 | 0.5540 |
| 40 | 38.14 | 0.8890 | 40.88 | 0.7461 |
| 45 | 40.19 | 1.085 | 45.49 | 0.9621 |
| 50 | 42.24 | 1.291 | 49.83 | 1.201 |
| 60 | 47.92 | 1.739 | 57.97 | 1.740 |
| 70 | 54.97 | 2.254 | 65.90 | 2.359 |
| 80 | 63.35 | 2.840 | 73.71 | 3.057 |
| 90 | 74.02 | 3.528 | 81.81 | 3.835 |
| 100 | 87.40 | 4.342 | 90.34 | 4.692 |
| 110 | 101.9 | 5.280 | 99.29 | 5.642 |
| 120 | 118.9 | 6.394 | 108.9 | 6.677 |
| 130 | 138.4 | 7.666 | 119.1 | 7.822 |
| 140 | 159.0 | 9.158 | 130.1 | 9.061 |
| 150 | 180.6 | 10.85 | 141.8 | 10.43 |
| 160 | 203.7 | 12.78 | 154.2 | 11.90 |
| 170 | 227.3 | 14.93 | 167.3 | 13.51 |
| 180 | 251.7 | 17.32 | 181.0 | 15.25 |
| 190 | 277.6 | 19.96 | 195.3 | 17.14 |
| 200 | 302.9 | 22.87 | 210.1 | 19.16 |
| 210 | 330.1 | 26.03 | 225.6 | 21.34 |
| 220 | 358.9 | 29.48 | 241.6 | 23.67 |
| 230 | 385.4 | 33.20 | 258.1 | 26.17 |
| 240 | 410.1 | 37.17 | 275.0 | 28.84 |
| 250 | 433.1 | 41.40 | 292.3 | 31.68 |
| 260 | 453.3 | 45.82 | 309.6 | 34.68 |
| 270 | 472.3 | 50.46 | 327.1 | 37.87 |
| 280 | 489.2 | 55.26 | 344.6 | 41.23 |
| 290 | 509.7 | 60.25 | 362.1 | 44.76 |
| 298.15 | 528.3 | 64.49 | 376.5 | 47.77 |
| 300 | 532.8 | 65.47 | 379.8 | 48.47 |
| 310 | 556.3 | 70.91 | 397.6 | 52.36 |
| 320 | 578.4 | 76.58 | 415.6 | 56.42 |
| 330 | 600.1 | 82.48 | 433.8 | 60.67 |
| 340 | 628.5 | 88.62 | 452.1 | 65.10 |

симости $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ для димера $(C_{60})_2$ и (4) находим, что в интервале от 20 до 50 K величина $D$ = 1, $\theta_{max}$ = 120.4 K. С найденными значениями параметров $D$ и $\theta_{max}$ уравнение (4) воспроизводит экспериментальные значения $C_p^\circ$ в указанном интервале температуры с погрешностью в пределах 1%. При понижении температуры теплоемкость тел любой гетеродинамической структуры (цепной, слоистой, слоисто-цепной и других) следует закону $T^3$ Дебая.

При $T$ < 12 K величина $C_p^\circ$ димера хорошо описывается функцией теплоемкости Дебая, т. е. $C_p^\circ \sim T^3$:

$$C_p^\circ = n\mathbf{D}(\theta_D/T), \qquad (5)$$

где **D** – символ функции теплоемкости Дебая, а $n$ и $\theta_D$ – специально подобранные параметры. При $n$ = 3 и $\theta_D$ = 41.60 K уравнение (5) воспроизводит экспериментальные значения $C_p^\circ$ в интервале от 7 до 12 K с погрешностью ~0.6%.

Для фуллерита $C_{60}$ фрактальная размерность $D$ = 3 при $T$ < 50 K, что соответствует его пространственной структуре. Для димера $C_{60}$ в интервале от 20 до 50 K, в котором имеет место нормальное межмолекулярное взаимодействие, $D$ = 1. Оно сохраняется, по-видимому, и при $T$ > 50 K. Это означает, что кристаллический димер $(C_{60})_2$ имеет цепную структуру.

### *Термодинамические функции*

По данным о температурной зависимости теплоемкости кристаллического димера $(C_{60})_2$ рассчитали его термодинамические функции для области от $T \longrightarrow 0$ K до 340 K (табл. 2). Энтальпию $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и энтропию $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$ вычислили численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ по температуре. Функцию Гиббса $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в [27].

### *Энтропия реакции димеризации и стандартная энтропия образования димера $(C_{60})_2$ при 298.15 K*

Реакция димеризации фуллерита, также как его полимеризация, происходит по механизму [2 + 2] циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными C=C-связями соседних молекул фуллерита $C_{60}$ и протекает по схеме, приведенной, например, в [10, 28] с образованием четырехчленного цикла между молекулами $C_{60}$

$$2C_{60}(к) \longrightarrow (C_{60})_2(к), \qquad (6)$$

где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: к – кристаллический. В соответствии с (6) энтропия реакции $\Delta_r S^\circ = -100$ Дж/(К моль).

Как и следовало ожидать, энтропия в процессе (6) уменьшается как, практически, при любых реакциях ассоциации. Значение энтропии димера взято из табл. 2, а исходного фуллерита из [20]. При расчете $\Delta_r S°$ димера принимали, что его $S°(0) = 0$.

Значение стандартной энтропии образования димера фуллерена $C_{60}$ – это энтропия реакции

$$120C(\text{гр}) \longrightarrow (C_{60})_2(\text{к}). \qquad (7)$$

Ее вычисляли по абсолютным энтропиям графита (гр) [29] и димера фуллерена (табл. 2). В результате получили $\Delta_f S°\{(C_{60})_2\} = 64.2$ Дж/(К моль). Относительно небольшое изменение энтропии в рассмотренном процессе связано, конечно с тем, что как исходный углерод в форме графита, так и конечный продукт – димер фуллерена $C_{60}$, представляют собой фазы, состоящие из атомов углерода, находящихся преимущественно (димер) или полностью (графит) в $sp^2$-состояниях.

Таким образом, по данным прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии получена температурная зависимость теплоемкости кристаллического димера фуллерена $C_{60}$–$(C_{60})_2$ в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K и стандартном давлении. По полученным результатам рассчитаны термодинамические функции димера $C_p°(T)$, $H°(T)$–$H°(0)$, $S°(T)$–$S°(0)$ и $G°(T)$–$H°(0)$ для той же области температуры. При 298.15 K значения величин составили 528.3 Дж/(К моль), 64.49 кДж/моль, 376.5 Дж/(К моль) и 47.77 кДж/моль соответственно. Определены фрактальные размерности $D$ в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая; в интервале от 20 до 45 K величина $D = 1$, что указывает на цепочечное строение димера. Рассчитаны стандартная энтропия образования кристаллического димера $(C_{60})_2$ из простого вещества – графита при $T = 298.15$ K и стандартном давлении $\Delta_f S°\{(C_{60})_2\} = 64.2$ Дж/(К моль), а также энтропия превращения исходного фуллерита $C_{60}$ в кристаллический $(C_{60})_2$ при тех же физических условиях, $\Delta_r S° = -100$ Дж/(К моль). При расчетах принимали, что нулевая энтропия кристаллического димера $S°(0) = 0$. Выполнено сравнение теплоемкостей димера $(C_{60})_2$, изученного в настоящей работе и димера $(C_{60})_2'$, полученного обработкой фуллерита $C_{60}$ давлением 1.5 ГПа при температуре 423 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект 00-807), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-06510, 01-03-32061, 00-03-40136 и 01-02-17543) и Минпромнауки и технологий РФ (решение от 15.01.1996).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ywasa Y., Arima T., Fleming R.M. et al.* // Science. 1994. V. 264. P. 1570.
2. *Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491.
3. *Nunnez-Requeiro M., Marques L., Hodeau J.-L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 278.
4. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 328.
5. *Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.* // Phys. Lett. A. 1996. V. 220. P. 149.
6. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 18. P. 11465.
7. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Волошин Р.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. С. 822.
8. *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al.* // Phys. Rev. 2000. V. 61. P. 11937.
9. *Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. и др.* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. XLV. С. 25.
10. *Rao A.M., P. Zhou P., Wang K.A. et al.* // Science. 1993. V. 259. P. 955.
11. *Inaba A., Matsuo T., Fransson A., Sundqvist B.* // J. of Chemical Physics. 1999. V. 110. P. 12226.
12. *Lebedev B.V., Zhogova K.B., Smirnova N.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 364. P. 23.
13. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 277.
14. *Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 775.
15. *Лебедев Б.В., Маркин А.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 3. С. 419.
16. *Lebedev B.V., Markin A.V., Davydov V.A. et al.* // Thermochimica Acta. 2003. V. 399. № 3. P. 99.
17. *Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P.* // High Temp.-High Press. 1977. V. 9. P. 637.
18. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
19. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
20. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
21. *Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2911.
22. *Dworkin A., Szwarc H., Leach S. et al.* // Acad. Sci. Paris. Ser. II. 1991. V. 312. P. 979.
23. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
24. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. 1996. С. 200.
25. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
26. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
27. *Lebedev B.V.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
28. *Карпачева Г.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42. С. 1974.
29. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 974–976*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 548.3*

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НЕМАТИКА В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**© 2003 г. В. В. Зуев, С. В. Бронников**

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*E-mail: zuev@hq.macro.ru*

Поступила в редакцию 16.05.2002 г.

В рамках универсальной модели обратимой агрегации описано стационарное статистическое распределение размеров капель нематика при фазовом переходе изотропная жидкость–нематик для низкомолекулярных, полимерных и капсулированных полимером нематических жидких кристаллов.

Фазовый переход изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл (ЖК), являясь переходом первого рода, в точке просветления в квазистационарном состоянии на макроскопическом уровне представляет собой картину сосуществования капель нематика и изотропной жидкости [1]. Температурный интервал области бифазового разделения может простираться в пределах от 1–2°C (для низкомолекулярных веществ) до десятков градусов (для полимеров). Особый случай представляют собой так называемые капсулированные полимером нематические ЖК (КПНЖК), в которых фазовое разделение в смеси нематический ЖК–мономер происходит в процессе полимеризации мономера. КПНЖК являются важными материалами для электрооптических применений, например, в ЖК-дисплеях. Их морфология, включая размер, форму, пространственное и объемное распределение капель ЖК, является важной технической характеристикой, определяющей электронно-оптические свойства КПНЖК [2–4].

Кинетика роста упорядоченной ЖК-фазы при фазовом разделении жидкости в изотермических условиях после температурной закалки экспериментально изучена как для нематической [5], так и холестерической [6, 7] фаз. В частности, установлен закон изменения диаметра $y$ капель ЖК-фазы с течением времени $t$ в виде $y \approx t^n$, где $n$ в зависимости от условий эксперимента меняется от 0.5 до 1 [6, 7]. Однако экспериментальные статистические распределения диаметра капель ЖК-фазы в определенные моменты времени до сих пор не изучались, и их аналитическое описание неизвестно.

В данной работе для описания стационарного статистического распределения диаметра капель нематических ЖК, возникающих в процессе фазового разделения жидкостей, использована модель обратимой агрегации [8, 9], успешно применявшаяся ранее для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы: частиц углеродной сажи в наполненных каучуках [9], структурных единиц полиметилметакрилата [8, 9], микродоменов полиамидокислоты в процессе ее превращения в полиимид [10, 11], кластеров дрожжей и бактерий в процессе их роста [9], а также размеров дефектов на поверхности металлов [9]. В рамках модели агрегаты рассматриваются как метастабильные образования с анизотропной "жидкоподобной" внутренней структурой [9]. Поэтому представляется возможным использовать предложенную модель для описания статистического распределения капель ЖК-фазы по размерам в случае перехода изотропная жидкость–нематик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы следующие системы, испытывающие фазовый переход изотропная жидкость–нематик:

I – низкомолекулярный жидкий кристалл–4-н-децилоксикоричная кислота при 166°C [1];

II – поли-1,9-триметилен-4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-окса-нонаметилен-терефталоиламид (полисилоксантерефталамид) при 260°C [12];

III – КПНЖК, полимеризованная под действием УФ-излучения смесь (в соотношении 1 : 1) коммерческого нематика E7 (Merck Ltd., Poole, Англия) с 2-этилгексилакрилатом при 21°C [13].

На фотографиях, полученных с помощью поляризационного микроскопа с нагревательным столиком при увеличении 100 (для исследованных образцов между стеклами размер зазора – 5 мкм) капли нематика в изотропной среде в стационарном режиме (спустя 1 ч после фазового разделения) имели вид, близкий к сферическому. Число капель, анализируемых на каждой фотографии, варьировало от 200 до 800. Диаметр капель определялся по фотографиям, увеличенным в 3 раза, с погрешностью ±1 мкм.

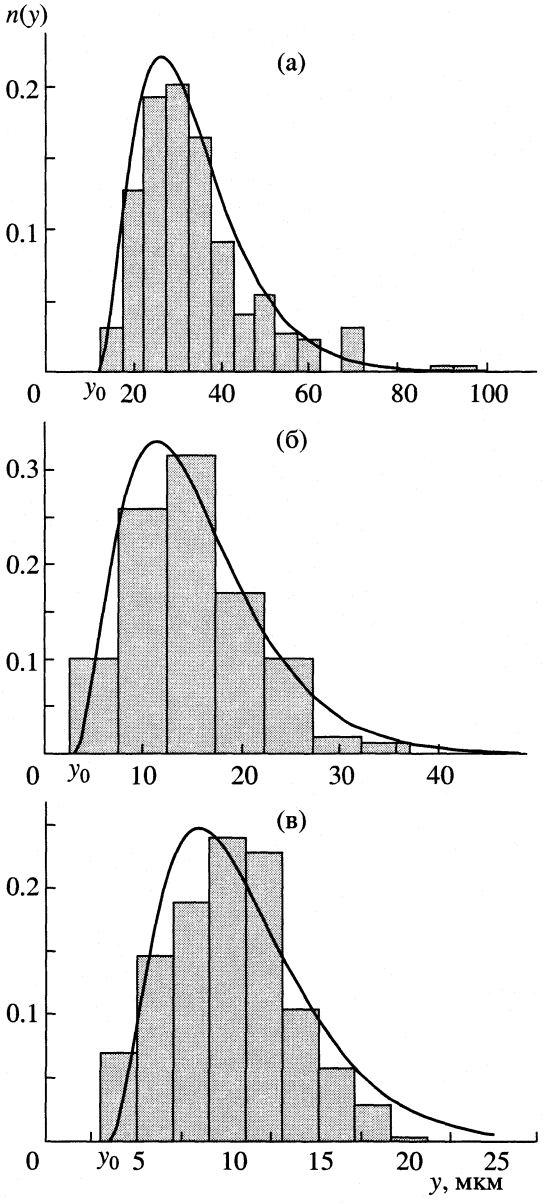
*Модель*

В модели обратимой агрегации [8, 9] полагается, что вещество в жидком состоянии флуктуирует, создавая последовательность эквивалентных микроструктур. Структурные элементы – агрегаты – непрерывно возникают и исчезают, т.е. характеризуются конечным временем жизни. В результате флуктуаций возникает множество оптимизированных конфигураций ансамблей, характеризующихся стационарным распределением размеров агрегатов. Наблюдаемые на фотографиях ансамбли агрегатов демонстрируют лишь одну из множества возможных конфигураций. Условием оптимизации ансамблей является максимальное производство энтропии. Предполагается, что в системах с флуктуационными суперструктурами квазистационарное распределение агрегатов по размерам способно быстро устанавливаться даже в неравновесном состоянии. Однако полное равновесие достигается лишь при термической релаксации, когда система проходит через последовательность квазистационарных состояний, причем производство энтропии в релаксационных процессах минимизировано [8, 9].

Образование ансамбля агрегатов может быть представлено как множество одновременно протекающих обратимых химических реакций. Термодинамическая интерпретация констант реакций приводит к статистическому описанию размеров агрегатов в виде [8, 9]

$$n(y-y_0) = \\ = n_0(y-y_0)^m \exp[-\beta(y-y_0)\Delta U_0], \quad (1)$$

где $y_0$ – наименьший (зародышевый) диаметр капель, $n_0$ – нормировочный коэффициент, $\beta \equiv 1/k_B T$, $k_B$ – константа Больцмана, $T$ – абсолютная температура, $\Delta U_0$ – энергия агрегации, $m$ – показатель степени, характеризующий размерность пространства, в котором происходит агрегация [9]. В статистической термодинамике уравнение (1) представляет плотность вероятности термодинамической фазы с показателем степени, являющимся линейной функцией энергии (каноническое распределение Гиббса) [14].




Статистическое распределение диаметров капель нематика при фазовом переходе изотропных жидкостей: 4-н-децилоксикоричной кислоты при 166°C (а), полисилоксантерефталамида при 250°C (б) и КПНЖК Е7 (поли-2-этилгексилакрилата) после УФ-полимеризации при 21°C (в).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статистическая обработка фотографий представлена на рисунке в виде распределения $n(y)$ диаметра капель нематика. Видно, что для всех образцов капли нематика образуют мономодальный статистический ансамбль. Результаты компьютерных вычислений с использованием (1) представлены на рисунке в виде линий. При расчетах параметры $y_0$, $n_0$ и $\Delta U_0$ использованы в качестве свободных (подгоночных). Как видно из рисунка, уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальное распределение диаметров капель нематического ЖК при фазовом переходе изотропная жидкость–нематик для всех исследованных объектов. Определены также значения среднего диаметра капель $\langle y \rangle$ как нормированное математическое ожидание, определяемое выражением

$$\langle y \rangle - y_0 = \\ = \int_0^\infty (y-y_0)n(y-y_0)dy \Big/ \int_0^\infty n(y-y_0)dy = \frac{3}{\beta \Delta U_0}.$$

Значения $\langle y \rangle$ составили 33.4 мкм для низкомолекулярного нематика (образец I), 15.5 мкм для нематического полимера (образец II) и 10.5 мкм для КПНЖК (образец III), энергия агрегации (в значениях $\Delta U_0$ и $\beta\Delta U_0$) составила 0.510 (0.14), 1.063 (0.24) и 0.977 кДж/(моль мкм) (0.40 мкм$^{-1}$) соответственно. Малость величин $\Delta U_0$ по сравнению с $k_BT$ гарантирует, что ансамбли капель нематика могут формироваться и перестраиваться под действием термических флуктуаций. Возможность описания экспериментальных данных распределением (1) свидетельствует о том, что выполняется условие оптимизации ансамбля капель нематика по размерам: производство энтропии при образовании статистических ансамблей максимально [8, 9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Demus D., Richter L.* Textures of liquid crystals. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundschtoffidustrie, 1978. 228 s.
2. *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
3. *Doane J.M.* Liquid Crystals; Applications and Uses / Ed. by B. Bahadur. Singapore: World Scientific, 1990. Chap. 14.
4. *Drzaic P.C.* Liquid crystal dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. 335 p.
5. *Picken S.J., van Wijk R.J., Lichtenbelt J.W.T. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 1995. V. 261. P. 535.
6. *Dierking I.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10 642.
7. *Dierking I.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 307.
8. *Kilian H.G., Zink B., Metzler R.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
9. *Kilian H.G., Köpf M., Vettegren V.I.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 2001. V. 117. № 2. P. 172.
10. *Bronnikov S., Sukhanova T.* // Image Analysis & Stereology. 2001. V. 20. Suppl. 1. P. 133.
11. *Бронников С.В., Суханова Т.Е., Лайус Л.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 42. № 6. С. 940.
12. *Зуев В.В., Скороходов С.С.* // Там же. Б. 1991. Т. 33. № 5. С. 384.
13. *Roussel F., Maschke U., Coqueret X., Buisin J.M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 329. P. 199.
14. *Гиббс Д.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 374, 375.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 977–984*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 539.12*

# СОСТАВ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТРИХЛОРИДА ЛАНТАНА

**© 2003 г. Л. С. Кудин, А. М. Погребной, Г. Г. Бурдуковская**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: kudin@isuct.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2002 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав пара над трихлоридом лантана. В интервале температур от 937 до 1144 K в насыщенном паре обнаружены мономерные $LaCl_3$ и димерные $La_2Cl_6$ молекулы и ионы $Cl^-$, $LaCl_4^-$ и $La_2Cl_7^-$. Определены парциальные давления компонентов пара и с использованием II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации $\Delta_s H°(298.15\ K)$ в виде мономерных и димерных молекул: $340 \pm 4$ ($LaCl_3$), $486 \pm 20$ ($La_2Cl_6$) кДж/моль. Исследованы ионно-молекулярные равновесия с участием отрицательных ионов, определены константы равновесия и рассчитаны энтальпии реакций и энтальпии образования, $\Delta_f H°(298.15\ K)$, молекул и ионов: $-737 \pm 5$ ($LaCl_3$), $-1668 \pm 20$ ($La_2Cl_6$), $-1266 \pm 19$ ($LaCl_4^-$), $-2244 \pm 30$ ($La_2Cl_7^-$) кДж/моль.

Термодинамика испарения трихлорида лантана изучена ранее в [1–7] и недавно в [8]. Авторами [1–4] эффузионным методом Кнудсена, [5, 7] – методом точек кипения и [8] эффузионно-торсионным методом измерено давление насыщенного пара и по температурной зависимости давления пара определена энтальпия сублимации/испарения. В целом данные разных авторов в пределах погрешностей согласуются друг с другом. Одним из недостатков перечисленных работ является то, что все измерения выполнены с использованием интегральных методик, которые дают лишь информацию об общем давлении и не позволяют проводить контроль состава пара в процессе испарения. Поэтому обработка результатов во всех случаях проводилась в предположении мономерного состава пара.

Впервые состав пара над трихлоридом лантана был изучен масс-спектрометрическим методом Хэсти, Фикалорой и Маргрейвом [9]. В масс-спектре электронного удара авторы [9], кроме ионов и с одним атомом лантана, зарегистрировали ион $La_2Cl_5^+$, указывающий на присутствие в паре также димерных молекул. С привлечением данных [3] авторы [9] рассчитали парциальные давления мономерных и димерных молекул и показали, что при 1030 K давление димеров составляет всего 0.17% от общего давления пара, и только при температуре кипения ($T_b$ = 2085 K) доля димеров, по оценкам авторов, становится существенной (~85%).

Проведенные нами исследования состава пара над трихлоридами диспрозия, лютеция, гольмия, тербия, тулия, гадолиния показали, что в насыщенных парах этих соединений, кроме мономерных и димерных молекул, присутствуют более сложные молекулярные ассоциаты [см. напр. 10, 11]. Наибольшая степень ассоциированности пара отмечена у трихлоридов лютеция и тулия, для которых обнаружены ассоциаты вплоть до гексамеров $(LuCl_3)_6$ и пентамеров $(TmCl_3)_5$ соответственно. Более того, оказалось, что в насыщенных парах трихлоридов лантанидов при температурах порядка 1000 K присутствуют также разнообразные ионы.

Цель данного исследования – уточнение состава и термохимических характеристик компонентов насыщенного пара трихлорида лантана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 (∠90 град, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Комбинированный источник ионов позволял работать в режимах электронного удара и термической эмиссии и исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. Подробнее методика эксперимента изложена в [10].

Испарение препарата $LaCl_3$ марки "х.ч." производилось из молибденовой ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.6 мм$^2$), равным ~400. Препарат загружался в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги предварительно обезвоживался в вакууме (~$10^{-1}$ Па) непосредственно в масс-спектромет-

**Таблица 1.** Масс-спектр электронного удара (энергия ионизирующих электронов 50 эВ, температура 1086 K) и энергии появления (*AE*, эВ) ионов по данным авторов и [9, 12]

| Ион | *I* | *AE* | *AE* [9] | *AE* [12] |
|---|---|---|---|---|
| $La^+$ | 13.6 | 21.1 ± 0.5 | 23 ± 1 | 21.43 ± 0.08 |
| $LaCl^+$ | 12.5 | 15.7 ± 0.5 | 17.5 ± 1 | 16.04 ± 0.07 |
| $LaCl_2^+$ | 100 | 12.4 ± 0.5 | 13.6 ± 0.5 | 12.37 ± 0.06 |
| $LaCl_3^+$ | 3.0 | 11.4 ± 0.5 | 13.8 ± 1 | 11.38 ± 0.08 |
| $La_2Cl_5^+$ | 0.16 | 14.6 ± 0.5 | 15 ± 1 | |

Обозначения: *I* – относительная интенсивность (пересчитана на сумму изотопных разновидностей). Калибровка шкалы энергии ионизирующих электронов проведена по ионам ртути.

ре при температуре ~150°C в течение нескольких часов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Состав пара*

*Нейтральные компоненты пара.* В насыщенном паре над трихлоридом лантана в масс-спектре электронного удара в интервале температур от 937 до 1144 K, как и в [9], зарегистрированы ионы $La^+$, $LaCl^+$, $LaCl_2^+$, $LaCl_3^+$, $La_2Cl_5^+$, относительные интенсивности которых приведены в табл. 1.

Стандартная процедура определения молекулярных предшественников зарегистрированных ионов заключалась в анализе форм кривых эффективности ионизации (рис. 1), энергий появления ионов (определены методом линейной экстраполяции кривых эффективности ионизаций, табл. 2), температурных зависимостей ионных токов (рис. 2):

$La^+$ $\ln(IT) = (-35.68 \pm 0.59) \times 10^3/T + (47.48 \pm 0.56)$,

$LaCl^+$ $\ln(IT) = (-35.86 \pm 0.60) \times 10^3/T + (47.33 \pm 0.57)$,

$LaCl_2^+$ $\ln(IT) = (-34.41 \pm 0.37) \times 10^3/T + (47.80 \pm 0.35)$,

$LaCl_3^+$ $\ln(IT) = (-36.87 \pm 0.83) \times 10^3/T + (46.07 \pm 0.77)$,

$La_2Cl_5^+$ $\ln(IT) = (-60.50 \pm 2.25) \times 10^3/T + (65.69 \pm 2.04)$.

На основе проведенного анализа сделан вывод о том, что ионы $La^+$, $LaCl^+$, $LaCl_2^+$ и $LaCl_3^+$ являются продуктами ионизации мономерных молекул $LaCl_3$, а ионы $La_2Cl_5^+$ образуются в результате диссоциативной ионизации димерных молекул $La_2Cl_6$.

*Ионные компоненты пара.* В режиме термической эмиссии в интервале температур от 1027 до 1109 K в масс-спектре идентифицированы отрица-

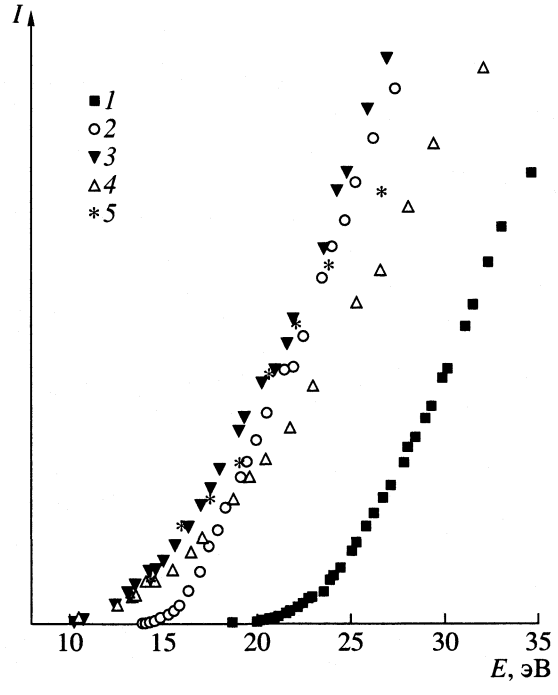



**Рис. 1.** Кривые эффективности ионизации: $La^+$ (*1*), $LaCl^+$ (*2*), $LaCl_2^+$ (*3*), $LaCl_3^+$ (*4*), $La_2Cl_5^+$ (*5*).

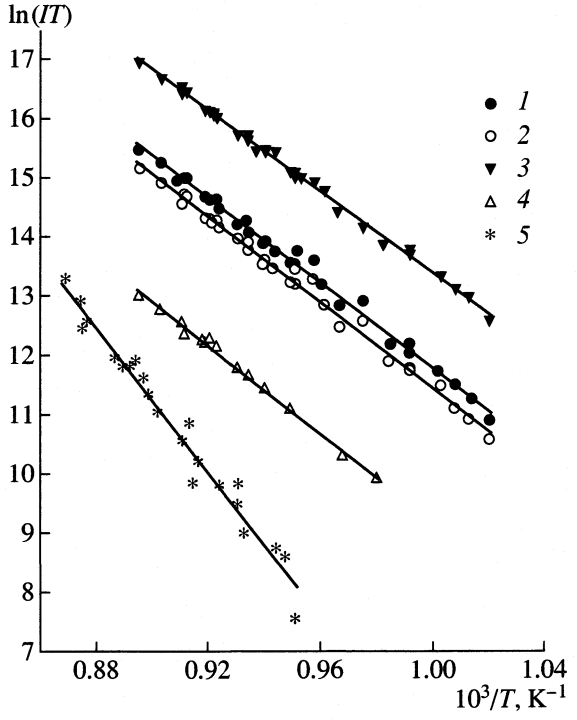



**Рис. 2.** Температурные зависимости ионных токов (энергия ионизирующих электронов 30 эВ). Обозначения см. рис. 1.

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

| $T$, K | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $LaCl_3$ [13] | | $La_2Cl_6$ | | $LaCl_4^-$ | | $La_2Cl_7^-$ | | $[LaCl_3]$ | |
| 298.15 | 299.16 | 19.07 | 444.81 | 41.41 | 316.24 | 24.90 | 460.79 | 43.25 | 69.87 | 20.19 |
| 800 | 367.57 | 58.91 | 595.78 | 131.32 | 406.45 | 78.12 | 621.77 | 142.27 | 149.70 | 74.55 |
| 900 | 376.29 | 66.96 | 615.23 | 149.49 | 418.02 | 88.86 | 642.87 | 162.42 | 160.86 | 86.58 |
| 1000 | 384.16 | 75.02 | 632.81 | 167.67 | 428.47 | 99.61 | 662.00 | 182.61 | 171.14 | 99.00 |
| 1100 | 391.33 | 83.09 | 648.86 | 185.88 | 438.00 | 110.37 | 679.49 | 202.83 | 180.70 | 111.81 |
| 1135 | | | | | | | | | 183.90 | 116.39 |
| 1135 | | | | | | | | | 183.90 | 171.39 |
| 1200 | 397.92 | 91.16 | 663.61 | 204.10 | 446.76 | 121.14 | 695.60 | 223.08 | 192.32 | 181.66 |
| 1500 | 414.99 | 115.39 | 701.85 | 258.82 | 469.44 | 153.49 | 737.47 | 283.93 | 226.25 | 229.06 |
| 2000 | 437.26 | 155.80 | 751.87 | 350.12 | 499.09 | 207.45 | 792.45 | 385.65 | 270.38 | 308.06 |

Примечания. В расчетах термодинамических функций димерных молекул $La_2Cl_6(D_{2h})$ использованы молекулярные постоянные из [14]: межъядерные расстояния $r_b$(La–Cl) = 0.2814, $r_t$(La–Cl) = 0.2584 нм (индексы "b" и "t" соответствуют мостиковой и концевой связи), углы $\angle(Cl_b–La–Cl_b)$ = 80.6 град, $\angle(Cl_t–La–Cl_t)$ = 117 град и частоты колебаний ($см^{-1}$): 333, 329, 328, 317, 234, 230, 226, 190, 97, 88, 65, 64, 54, 42, 33, 32, 29, 14. Молекулярные постоянные иона $LaCl_4^-$ ($T_d$) взяты из [15]: межъядерное расстояние $r$(La–Cl) = 0.2672 нм, частоты нормальных колебаний ($см^{-1}$): 289(3), 64(2), 282, 75(3). Молекулярные постоянные иона $La_2Cl_7^-$ ($D_{3d}$) оценены: межъядерное расстояние $r$(La–Cl) = 0.268 нм, $\angle(Cl_t–La–Cl_t)$ = 112 град частоты нормальных колебаний ($см^{-1}$): 508, 386(4), 299(2), 129(3), 109(5), 60(3), 20(2). Термодинамические функции иона $La_2Cl_7^-$ рассчитаны с учетом заторможенного вращения [16]; барьер внутреннего вращения 2 кДж/моль принят таким же, как в ионе $Al_2F_7^-$ [17]. Статистический вес $g$ основного электронного состояния молекул $LaCl_3$, $La_2Cl_6$ и ионов $LaCl_4^-$, $La_2Cl_7^-$ принят равным статистическому весу основного электронного состояния иона $La^{3+}$ ($g$ = 1, $^1S_0$) [18]. Вклад в термодинамические функции возбужденных электронных состояний не учитывался. Погрешности в функциях энергии Гиббса оценены по методике, предложенной в [19], и приняты равными: ±10 ($LaCl_3$), ±15 ($LaCl_4^-$), ±25 ($La_2Cl_6$), ±30 ($La_2Cl_7^-$) Дж/(моль K).

тельные ионы $Cl^-$ (4), $LaCl_4^-$ (100), $La_2Cl_7^-$ (0.3) с относительными интенсивностями ионных токов, приведенными в скобках для 1050 K. Для масс-спектра положительных ионов характерна интенсивная эмиссия ионов щелочных металлов $M^+$, обусловленная наличием в препарате следов соединений щелочных металлов.

### *Термодинамика испарения*

*Парциальные давления* нейтральных компонентов пара ($p$) определены по общепринятой в масс-спектрометрии методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma}\sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i}, \qquad (1)$$

где $K$ – константа чувствительности прибора (определена в ходе полного изотермического испарения навески серебра), $T$ – температура ячейки, $\sigma$ – полное сечение ионизации компонента пара при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов, взятых из [19]) по выражению $\sigma = 0.75\Sigma\sigma_i$ [19]), $\Sigma I_i/a_i\gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из данной молекулы, $\gamma$ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, $M$ – молекулярная масса иона), $a_i$ – природная распространенность $i$-го изотопа.

Температурные зависимости давления $p$ (атм) насыщенного пара мономерных и димерных молекул аппроксимированы уравнениями

$$\ln p(LaCl_3) = (-38.363 \pm 0.248) \times 10^3/T + (23.104 \pm 0.246), \quad T = 937–1067 \text{ K}, \qquad (2)$$

$$\ln p(La_2Cl_6) = (-56.078 \pm 1.758) \times 10^3/T + (32.664 \pm 1.589), \quad T = 1055–1144 \text{ K}. \qquad (3)$$

Со знаком "±" приведено стандартное отклонение.

На рис. 3 парциальные давления компонентов насыщенного пара над трихлоридом лантана приведены вместе с литературными данными по общему давлению пара. Как видно из рис. 3, наши результаты для мономерных молекул не проти-

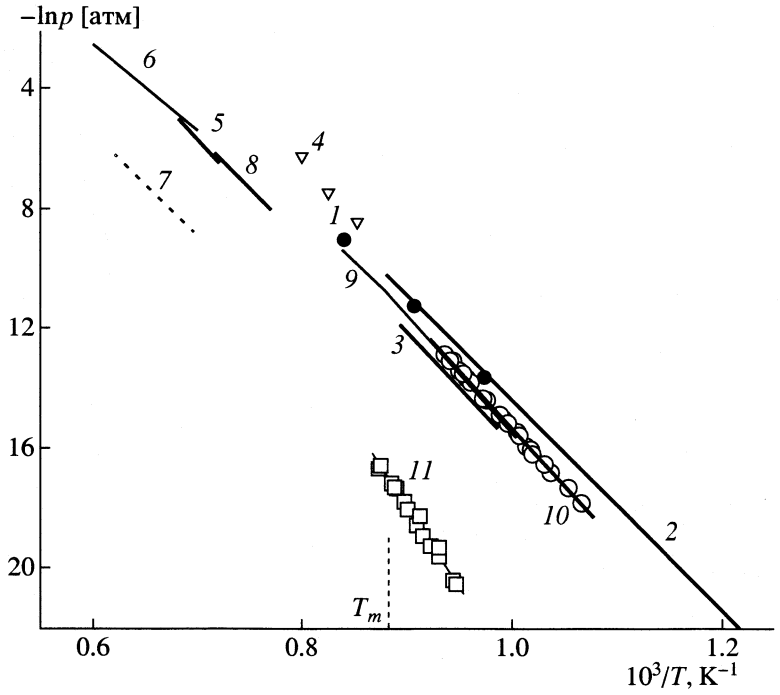



**Рис. 3.** Температурные зависимости давления пара трихлорида лантана:
*1* – [1], *2* – [2], *3* – [3], *4* – [4], *5* – [5], *6* – [6] (мономер), *7* – [6] (димер, оценка), *8* – [7], *9* – [8], *10* – наши данные (мономер), *11* – наши данные (димер).

воречат результатам [5–8]. Наилучшее согласие наблюдается с недавно опубликованными результатами тензиметрических исследований [8].

*Энтальпии сублимации* в виде мономерных и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонентов насыщенного пара с использованием методики обработки экспериментальных данных по II и III закону термодинамики[1]. Необходимые для вычислений термодинамические функции $LaCl_3$ в газообразном состоянии взяты из [13]. В этой работе термодинамические функции рассчитаны с учетом ангармоничности неплоского колебания $\nu_2$ этой молекулы в соответствии с результатами неэмпирических расчетов геометрических параметров и частот колебаний молекул тригалогенидов лантана и лютеция, выполненных в [20, 21]. Термодинамические функции $La_2Cl_6$ рассчитаны нами в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор" по молекулярным постоянным, полученным в результате квантово-химических расчетов в [14]. Термодинамические функции $[LaCl_3]$ в конденсированном состоянии рассчитаны Бергманом (Термоцентр РАН, Москва). Значения приведенной энергии Гиббса $-[G°(T) - H°(0)]/T$ и функций энтальпии $H°(T) - H°(0)$ представлены в табл. 2.

Экспериментальные данные (табл. 3) и результаты их обработки вместе с имеющимися литературными данными представлены в табл. 4. Как видно из табл. 4, энтальпии сублимации в виде мономерных молекул, рассчитанные по III закону термодинамики по измеренным разными авторами давлениям пара, хорошо согласуются между собой. Согласие величин, полученных по II и III законам для литературных данных, наблюдается только в случае работ [3] и [2]. Следует отметить, что, как энтальпии, так и энтропии сублимации мономерных молекул, рассчитанные из наших данных по II и III законам согласуются между собой наилучшим образом. Кроме того, для наших данных отсутствует температурный ход в величинах энтальпии сублимации, рассчитанных по III закону. Все это указывает на надежность полученных в данной работе величин.

Для димерных молекул экспериментальные измерения давления пара в зависимости от температуры проведены впервые. Как видно из табл. 4, значения энтальпии сублимации в виде димерных молекул, вычисленные по II и III законам, хорошо согласуются между собой. Полученная нами ве-

[1] Необходимые для обработки данных термодинамические функции $LaCl_3$ в конденсированной и газовой фазах взяты из отчета по гранту РФФИ № 01-03-32194 "Комплексное исследование строения, энергетики и реакционной способности трихлоридов лантанидов методами высокотемпературной масс-спектрометрии и неэмпирической квантовой химии" (руководитель Л.С. Кудин), 2001. Часть работы проводилась в Термоцентре РАН (Москва) Л.Н. Гороховым, А.В. Гусаровым, Е.Л. Осиной и Г.А. Бергманом.

**Таблица 3.** Экспериментальные данные по парциальным давлениям (атм) мономерных и димерных молекул при различных температурах

| $-\ln p$ | $T$, K | $-\ln p$ | $T$, K | $-\ln p$ | $T$, K | $-\ln p$ | $T$, K | $-\ln p$ | $T$, K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $LaCl_3$ | | | | | |
| 13.052 | 1058 | 13.742 | 1039 | 13.625 | 1043 | 14.336 | 1024 | 14.938 | 1007 |
| 15.386 | 994 | 15.851 | 985 | 16.775 | 963 | 17.276 | 948 | 16.407 | 969 |
| 16.079 | 978 | 15.503 | 992 | 15.093 | 1004 | 14.826 | 1010 | 14.313 | 1024 |
| 13.790 | 1039 | 12.831 | 1067 | 13.404 | 1051 | 14.288 | 1026 | 15.132 | 1003 |
| 15.953 | 981 | 17.758 | 937 | 16.117 | 979 | 13.466 | 1048 | 13.038 | 1061 |
| | | | | $La_2Cl_6$ | | | | | |
| 16.661 | 1144 | 16.556 | 1141 | 17.329 | 1122 | 17.297 | 1125 | 17.765 | 1113 |
| 18.043 | 1109 | 18.555 | 1098 | 18.903 | 1091 | 19.278 | 1082 | 19.633 | 1074 |
| 20.365 | 1059 | 20.506 | 1055 | 19.285 | 1074 | 18.259 | 1095 | 17.163 | 1128 |

**Таблица 4.** Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль K)) сублимации/испарения трихлорида лантана в виде мономерных и димерных молекул

| Ссылки | $\Delta T$, K | $N$ | $T_{ср}$ | II закон | | | III закон | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\Delta_{s(v)}H°(T_{ср})$ | $\Delta_{s(v)}S°(T_{ср})$ | $\Delta_sH°(298.15)$ | $\Delta_sH°(298.15)$ | $\Delta_sS°(T_{ср})$ |
| | | | | $[LaCl_3] = LaCl_3$ | | | | |
| | 937–1067 | 25 | 1009 | 318.6 ± 4.2 | 192.1 ± 4.0 | 341.9 ± 4.2<br>(340 ± 4) | 338.4 ± 10 | 188.7 ± 10 |
| [1] | 1028–1192 | 3 | | | | | 334 ± 10 | |
| [2] | 842–1101 | | 983 | 293 | 173 | 315 | 331 ± 10 | 190 ± 10 |
| [3] | 1022–1110 | 15 | 1077 | 302.3 ± 10.8 | 171.2 ± 10.1 | 328.8 ± 10.8 | 344 ± 10 | 186 ± 10 |
| [4] | 1173–1253 | 3 | | | | | 322 ± 10 | |
| [5] | 1397–1493 | 11 | 1433 | 305 | 166 | 412 | 342 ± 10 | 116 ± 10 |
| [6] | | | 1550 | 237.7 ± 4.2 | 121.0 ± 2.7 | 354.1 ± 4.2 | 338.1 ± 10 | 110 ± 10 |
| [7] | | | 1380 | 281 | 149 | 384 | 343 ± 10 | 119 ± 10 |
| [8] | 1006–1122 | 65 | 1064 | 325.6 ± 2.0 | 197 ± 2 | 352 ± 2 | 339 ± 10 | 186 ± 10 |
| | 1137–1188 | 13 | 1164 | 267.7 ± 5.2 | 146 ± 4 | 355 ± 5 | 338 ± 10 | 133 ± 10 |
| | | | | $2[LaCl_3] = La_2Cl_6$ | | | | |
| | 1055–1128 | 13 | 1094 | 449.8 ± 36.4 | 256.2 ± 12.8 | 488.1 ± 18.2<br>(486 ± 20) | 485.2 ± 25 | 253.6 ± 25 |
| [6] | | | 1550 | 285 ± 21 | 125 ± 16 | 490 ± 21 | 472 ± 25 | 112 ± 25 |

Примечание. Для величин, рассчитанных по II закону со знаком "±" приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу; по III закону – предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в температуре, в давлении, в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

В скобках приведена принятая средневзвешенная величина.

Использованы результаты пересчета данных [1–8] с термодинамическими функциями, принятыми в настоящей работе.

Обработка результатов [1, 4] по II закону не проводилась ввиду ограниченного числа измерений; $T_{ср}$ – средняя гармоническая температура, $N$ – число измерений.

личина находится в соответствии с оценкой [6], выполненной на основе тензиметрических измерений общего давления пара и энергии димеризации из работы [9].

Расчет концентрации димеров в точке кипения, проведенный нами на основе полученных результатов, приводит к величине, не превышающей 4%, что не подтверждает результат оценки [9].

**Таблица 5.** Термохимические характеристики молекул и ионов в газообразном состоянии (298.15 K)

| Соединение | $-\Delta_f H°$, кДж/моль | Связь | $D°$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $LaCl_3$ | 737 ± 5 | $LaCl_3$–$LaCl_3$ | 194 ± 22 |
| $La_2Cl_6$ | 1668 ± 20 | $LaCl_3$–$ErCl_3$ | 204 ± 25 |
| $LaErCl_6$ | 1641 ± 25 | $Cl^-$–$LaCl_3$ | 295 ± 16 |
| $LaCl_4^-$ | 1266 ± 19 | $Cl^-$–$La_2Cl_6$ | 342 ± 37 |
| $La_2Cl_7^-$ | 2244 ± 30 | $LaCl_4^-$–$LaCl_3$ | 241 ± 34 |
| $LaErCl_7$ | 2203 ± 30 | $LaCl_4^-$–$ErCl_3$ | 237 ± 34 |
| | | $ErCl_4^-$–$LaCl_3$ | 218 ± 34 |

Примечание. Со знаком "±" приведена предельная погрешность, рассчитанная по закону накопления ошибок. Для $La_2Cl_7^-$ приведено среднее значение из двух величин: –2246 ± 39 и –2242 ± 42 кДж/моль, рассчитанных соответственно по реакции (1) и (3) (см. табл. 7). Для $LaErCl_7^-$ приведено среднее значение из двух величин: –2204 ± 39 и –2202 ± 42 кДж/моль, рассчитанных соответственно по реакции (4) и (5) (см. табл. 7).

**Таблица 6.** Экспериментальные данные $K_p^\circ$ и результаты расчета энтальпий (кДж/моль) ионно-молекулярных реакций при различных температурах

| $\ln K_p^\circ$ | $T$, K | $\ln K_p^\circ$ | $T$, K |
|---|---|---|---|
| $[LaCl_3] + Cl^- = LaCl_4^-$ * | | $2[LaCl_3] + Cl^- = La_2Cl_7^-$ ** | |
| 5.357 | 1021 | –0.412 | 1021 |
| 5.290 | 1060 | 0.069 | 1060 |
| 5.695 | 1031 | 0.322 | 1031 |
| 5.511 | 1063 | 0.651 | 1063 |
| 5.538 | 1028 | 0.159 | 1028 |
| 5.761 | 1078 | 1.063 | 1078 |
| $\Delta_r H°$(298.15, II) | 40 ± 35 | $\Delta_r H°$(298.15, II) | 179 ± 61 |
| $\Delta_r H°$(298.15, III) | 54 ± 15 | $\Delta_r H°$(298.15, III) | 162 ± 30 |

Примечание. Со знаком "±" приведена предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса и константах равновесия (III закон) и статистическую погрешность, соответствующую 95% доверительному интервалу (II и III закон). Величина $\Delta_r H°$*(1047 K) = 17.5 ± 35.4 кДж/моль, $\Delta_r H°$**(1047 K) = = 159.6 ± 61.4 кДж/моль.

### *Термохимия молекул и ионов*

*Энтальпия диссоциации димерной молекулы*, $\Delta_d H°$(298.15 K) = 194 ± 21 кДж/моль, рассчитана комбинацией полученных величин энтальпий сублимации мономерных и димерных молекул. Она согласуется как с экспериментальным значением 213 ± 17 кДж/моль, определенным автором [6] из исследования равновесия димеризации, так и с теоретическим значением 182 кДж/моль, рассчитанным в [14] с использованием метода функционала плотности.

*Энтальпии образования молекул $LaCl_3$ и $La_2Cl_6$* (табл. 5) определены на основании принятых энтальпий сублимации и энтальпии образования трихлорида лантана в конденсированном состоянии[2] $\Delta_f H°(LaCl_3, к, 298.152) = -1077 \pm 5$ кДж/моль. Для $LaCl_3$ наша величина –737 ± 5 кДж/моль хорошо согласуется с величиной –735 ± 9 кДж/моль, полученной в [26] из энергии появления $AE(La^+/LaCl_3)$, но противоречит величине –674 ± 29 кДж/моль, рассчитанной в [27] на основе обменной реакции

$$2La + 3BaCl_2 = 2LaCl_3 + 3Ba. \qquad (4)$$

Укажем, что различие в термодинамических функциях газообразных молекул $LaCl_3$, используемых нами и автором [27], не может привести к наблюдаемому разногласию. По нашему мнению, оно может быть обусловлено ненадежными измерениями констант равновесия (4).

*Энтальпии образования ионов.* Для определения энтальпий образования ионов $LaCl_4^-$ и $La_2Cl_7^-$ авторами [28] были изучены гетерогенные ионно-молекулярные реакции вида

$$n[LaCl_3] + Cl^- = La_nCl_{3n+1}^-, \quad n = 1, 2. \qquad (5)$$

Константы равновесия (5) определялись по соотношению

$$K_p^\circ = \frac{I(La_nCl_{3n+1}^-)}{I(Cl^-)}\left(\frac{M(La_nCl_{3n+1}^-)}{M(Cl^-)}\right)^{1/2}. \qquad (6)$$

Исходные данные [28] и результаты пересчета энтальпий ионно-молекулярных реакций (5) по II и III закону термодинамики с принятыми в данной работе термодинамическими функциями приведены в табл. 6. Термодинамические функции ионов $LnCl_4^-$ и $La_2Cl_7^-$ рассчитаны в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор" по молекулярным постоянным, приведенным в примечании под табл. 2. Термодинамические функции $Cl^-$ взяты из [19]. Вычисленные двумя методами величины $\Delta_r H°$(298.15 K) в пределах указанных погрешностей согласуются друг с другом.

Комбинация энтальпий (5), полученных по III закону термодинамики (определены с меньшей погрешностью), с энтальпиями образования

[2] Величина энтальпии образования $LaCl_3$ в конденсированном состоянии рекомендована на основе анализа литературных данных [22–24], проведенного Гусаровым в рамках указанного выше гранта. Для трихлорида лантана в [25] методом ЭДС получено значение $\Delta_f H°(LaCl_3, к, 298.15\ K) = -1062.3 \pm 1.1$ кДж/моль, которое заметно отличается от результатов калориметрических исследований [22–24], поэтому оно не было использовано при выборе рекомендованной величины.

**Таблица 7.** Экспериментальные данные $K_p^\circ$ и результаты расчета энтальпий обменных реакций по III закону термодинамики при различных температурах

| Реакция | $\ln K_p^\circ$ | $T$, K | $\Delta_f H°$(298.15 K), кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $LaCl_4^- + ErCl_3 = LaCl_3 + ErCl_4^-$ (1) | 0.92 | 1109 | $-19.2 \pm 10$[a] |
| $La_2Cl_7^- + 2ErCl_3 = 2LaCl_3 + Er_2Cl_7^-$ (2) | 0.07 | 1109 | $-2.5 \pm 10$ |
| $2LaCl_4^- + Er_2Cl_7^- = La_2Cl_7^- + 2ErCl_4^-$ (3) | 1.78 | 1109 | $-31.8 \pm 10$ |
| | 1.82 | 1080 | |
| $La_2Cl_7^- + ErCl_4^- = LaErCl_7^- + LaCl_4^-$ (4) | −0.18 | 1096 | $22.1 \pm 10$ |
| | −0.69 | 1080 | |
| | −1.69 | 1109 | |
| $Er_2Cl_7^- + LaCl_4^- = LaErCl_7^- + ErCl_4^-$ (5) | −1.64 | 1096 | $-10.6 \pm 10$ |
| | −1.64 | 1080 | |
| | −1.70 | 1109 | |
| $LaErCl_6 = LaCl_3 + ErCl_3$ (6) | −6.47 | 1092 | $204.2 \pm 10$ |

Примечание. Погрешности в величинах энтальпий всех приведенных в данной таблице реакций оценены с учетом взаимной компенсации погрешностей в функциях приведенной энергии Гиббса участников реакций, стоящих слева и справа в уравнениях реакций.

$\Delta_f H°(Cl^-, г, 298.15\ K) = -233.67 \pm 0.29$ [19], $[LaCl_3]$, $LaCl_3$ и $La_2Cl_6$ (см. выше) приводит к следующим величинам энтальпий образования ионов: $\Delta_f H°(LaCl_4^-, г, 298.15\ K) = -1257 \pm 15$ кДж/моль, $\Delta_f H°(La_2Cl_7^-, г, 298.15\ K) = -2226 \pm 30$ кДж/моль.

В [29] было показано, что при исследовании трихлоридов лантанидов в измеряемую интенсивность ионного тока $Cl^-$ могут вносить вклад неравновесные ионы $Cl^-$, эмитируемые с наружной поверхности ячейки. Поэтому для определения энтальпий образования ионов $LnCl_4^-$ в [29] было предложено исследовать бинарные системы $LnCl_3$–$Ln'Cl_3$ (где Ln, Ln' – два различных лантанида). В этом случае измеряются константы равновесия обменных ионно-молекулярных реакций без участия ионов хлора

$$LnCl_4^- + Ln'Cl_3 = Ln'Cl_4^- + LnCl_3, \qquad (7)$$

где $Ln'Cl_4^-$ – ион с известной энтальпией образования, по которому определяется энтальпия образования интересующего иона $LnCl_4^-$.

В данной работе была исследована система $LaCl_3$–$ErCl_3$. Энтальпия образования иона $ErCl_4^-$ определена нами ранее в [30].

В масс-спектре электронного удара, кроме ионов, образованных из мономерных и димерных молекул, обнаружены также гетерокомплексные ионы $LaErCl_5^+$, являющиеся продуктами диссоциативной ионизации молекул $LaErCl_6$. В масс-спектре термической эмиссии над системой зарегистрированы ионы $Cl^-$, $LaCl_4^-$, $La_2Cl_7^-$, $ErCl_4^-$, $Er_2Cl_7^-$ и $LaErCl_7^-$.

Экспериментальные данные и результаты расчетов по III закону термодинамики энтальпий реакций, изученных над системой, представлены в табл. 7. Термодинамические функции молекул $ErCl_3$ ионов $ErCl_4^-$ и $Er_2Cl_7^-$, взяты из [30]. Термодинамические функции гетерокомплексных молекул ($LaErCl_6$) и ионов ($LaErCl_7^-$) определены как полусумма соответственно термодинамических функций молекул $La_2Cl_6$ и $Er_2Cl_6$, ионов $La_2Cl_7^-$ и $Er_2Cl_7^-$ с учетом понижения симметрии.

Реакции, приведенные в табл. 7, не являются независимыми: любая из них получается из двух других. Тем не менее, мы провели обработку всех трех реакций для того, чтобы убедиться во внутренней согласованности проведенных расчетов и надежности полученных экспериментальных результатов.

Комбинированием энтальпий реакций (табл. 7) и энтальпий образования $\Delta_f H°(ErCl_3, г, 298.15\ K) = -700 \pm 6$, $\Delta_f H°(ErCl_4^-, г, 298.15\ K) = -1248 \pm 15$, $\Delta_f H°(Er_2Cl_7^-, г, 298.15\ K) = -2174 \pm 35$ кДж/моль [25] и $\Delta_f H°(LaCl_3, г, 298.15\ K)$ (см. выше) рассчитаны

энтальпии образования ионов –1266 ± 19 ($LaCl_4^-$) и –2244 ± 30 кДж/моль ($La_2Cl_7^-$). Последние в пределах погрешностей согласуются с величинами, полученными при исследовании ионно-молекулярных реакций вида (5), но представляются нам более надежными, так как определены по константам равновесия реакций, не включающих ионы $Cl^-$.

Таким образом, установлено, что насыщенный пар над трихлоридом лантана в интервале температур от 937 до 1144 K состоит преимущественно из мономерных и небольшого количества (~0.01–0.7%) димерных молекул. В точке кипения концентрация димеров не превышает, по нашим данным, 4%. Заряженные компоненты пара представлены отрицательными ионами $LaCl_4^-$ и $La_2Cl_7^-$ и примесными положительными ионами щелочных металлов. Измерены парциальные давления нейтральных компонентов пара и с использованием II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации в виде мономерных и димерных молекул. Уточнены термодинамические характеристики процесса испарения и определены термохимические характеристики зарегистрированных молекул и ионов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32194).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Harrison E.R.* // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. № 8. P. 601.
2. *Несмеянов А.А., Сазонов Л.А.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 1. С. 230.
3. *Shimazaki E., Niwa K.* // Z. anorg. allg. Chem. 1962. B. 314. № 1//2. S. 21.
4. *Moriarty J.L.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. Part 1. V. 8. № 3. P. 422.
5. *Новиков Г.И., Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 6. С. 1349.
6. *Поляченок О.Г.* Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1972. 32 с.
7. *Nissel'son L.A., Lyslov Yu.A., Solov'ev S.I.* // Zh. Neorg. Khim. 1978. V. 23. P. 787.
8. *Brunetti B., Villani A.R., Piacente V., Scardala P.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 231.
9. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
10. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. P. 1536.
11. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B.* // High Temp. High Press. 2000. V. 32. № 5. P. 557.
12. *Евдокимов В.И., Балуев А.В., Сапегин А.М.* Масс-спектрометрическое исследование термохимических свойств хлоридов редкоземельных элементов // Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХП АН СССР. Черноголовка. 1984. 63 с.
13. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // "Исследовано в России". Электронный журнал. 2002. Т. 188. С. 2086.
14. *Kovacs A.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. P. 238.
15. *Solomonik V.G., Smirnov A.N., Mileev M.A.* // IX-th Austin Symposium on Molecular Structure. The University of Texas at Austin. Austin, Texas, U.S.A. March 3–5. 2002. Book of Abstracts. P. 101.
16. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 420 с.
17. *Гусаров А.В., Пятенко А.Т., Горохов Л.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1980. Т. 18. № 5. С. 961.
18. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* Atomic energy levels. The rare-earth elements. NSRDS NBS60. Washington: National Bureau of Standards, 1978. 411 p.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. 3-е изд., перераб. и расшир. / Пер. ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
20. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
21. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2296.
22. *Morss L.R.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 827.
23. *Cordfunke E.H.P., Booji A.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. № 8. P. 897.
24. *Oppermann H., Morgenstern A., Ehrlich S.Z.* // Naturforschung. B: Chem. Sci. 1997. B. 52. № 9. S. 1062.
25. *Лаптев Д.М., Киселева Т.В.* // Всерос. семинар по хим. термодинамике и калориметрии. 1–3 февраля 1994. Н. Новгород: Изд-во Нижегор. ун-та, 1994. С. 21.
26. *Сапегин А.М., Балуев А.В., Чаркин О.П.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.
27. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5, 6. С. 1144.
28. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. № 11. С. 2880.
29. *Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю.* // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 987.
30. *Pogrebnoi A.M., Motalov V.B., Kuznetsov A.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 1. P. 96.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 985–990*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 543.51+546.756*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ХРОМА

**© 2003 г. С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, Г. А. Семенов, В. И. Барановский**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет*

*E-mail: slop@SL1862.spb.edu*

Поступила в редакцию 17.06.2002 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены газофазные реакции с участием молибдатов и вольфраматов хрома; определены стандартные энтальпии образования и атомизации этих солей.

Газообразные оксиды хрома – CrO и $CrO_2$ обладают амфотерными свойствами, поэтому при синтезе газообразных солей кислородсодержащих кислот из оксидов могут выполнять роль как катион-, так и анионобразующих оксидов. К настоящему времени установлено существование газообразного фосфата хрома $CrPO_2$ [1], хроматов бария $BaCrO_2$, $BaCrO_3$, $BaCrO_4$ [2] и хромата европия $EuCrO_2$ [3]. Нами установлено [4], что устойчивость соли в паре зависит от различия кислотно-основных свойств оксидов, образующих эту соль. В качестве количественного критерия основных (кислотных) свойств предложено использовать величину средней орбитальной электроотрицательности оксидов. Расчеты электроотрицательностей газообразных оксидов [5] показали, что если создать условия сосуществования в паре CrO и $CrO_2$ с оксидами молибдена и вольфрама, то в результате протекания газофазных реакций могут образовываться газообразные $CrMoO_4$, $CrMoO_3$, $CrWO_4$ и $CrWO_3$. Образование солей типа $CrMoO_2$ и $CrWO_2$ маловероятно.

Газообразные CrO и $CrO_2$ можно получить в результате термической диссоциации $Cr_2O_3$ (кр). При нагревании последнего в молибденовом или вольфрамовом контейнере, кроме оксидов хрома в пар переходят $O_2$ и атомарный хром [6]. При этом возможно окисление молибдена и вольфрама выделяющимся кислородом с образованием газообразных оксидов $Mo(W)O_2$ и $Mo(W)O_3$, которые в свою очередь могут взаимодействовать с оксидами хрома с образованием молибдатов и вольфраматов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для исследования процессов испарения труднолетучих веществ, при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Образцы испаряли из вольфрамовых и молибденовых камер, нагреваемых электронным ударом. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±5°C в интервале от 1500 до 2500 K. В ходе измерений температуры вводилась поправка на поглощение стекла вакуумной системы масс-спектрометра. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара $CaF_2$ [7]. Энергии появления ионов измеряли методом исчезающего ионного тока, в качестве стандарта использовали величину энергии ионизации золота [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектрах пара над $Cr_2O_3$, испаряемом из вольфрамовой камеры, при температуре 1914–2057 K фиксировались ионы $Cr^+$, $CrO^+$, $CrO_2^+$, $WO_2^+$, $WO_3^+$, $CrWO_3^+$ и $CrWO_4^+$. Соотношение интенсивностей ионных токов $Cr^+$, $CrO^+$, $CrO_2^+$ при 1976 K составило 100 : 18 : 8 (с поправкой на отношение коэффициентов конверсии вторично-электронного умножителя масс-спектрометра). Суммарная интенсивность ионных токов $WO_2^+$, $WO_3^+$, $CrWO_3^+$ и $CrWO_4^+$ не превышала 10% от интенсивности $Cr^+$ и зависела от температуры и времени испарения. Для определения природы ионов масс-спектра были измерены их энергии появления методом исчезающего ионного тока, которые составили (эВ, ±0.5): 6.4 ($Cr^+$), 8.3 ($CrO^+$), 10.4 ($CrO_2^+$), 10.0 ($WO_2^+$), 11.6 ($WO_3^+$). Эти ионы являются молекулярными, поскольку на кривых эффективности ионизации нет перегибов, а их энергии появления в пределах погрешности измерений совпадают с энергиями ионизации соответствующих молекул [8].

Ионы $Cr^+$ могут образовываться и при диссоциативной ионизации молекул CrO и $CrO_2$, а ионы $CrO^+$ – при диссоциативной ионизации молекул

$CrO_2$. Для того, чтобы оценить вклад $Cr^+(CrO_2)$, $Cr^+(CrO)$ и $CrO^+(CrO_2)$ в суммарные интенсивности $Cr^+$ и $CrO^+$, были измерены соотношения интенсивностей ионных токов $Cr^+$, $CrO^+$ и $CrO_2^+$ в масс-спектре пара над $Cr_2O_3$ при энергиях ионизирующих электронов, превышающих энергии ионизации Cr, CrO и $CrO_2$ на 3 эВ. Соотношение ионных токов при этом составило 100 : 18 : 8. Это позволяет утверждать, что вклад $Cr^+(CrO_2)$, $Cr^+(CrO)$ и $CrO^+(CrO_2)$ в суммарные интенсивности $Cr^+$ и $CrO^+$ намного меньше вклада $Cr^+(Cr)$ и $CrO^+(CrO)$, поэтому при расчетах парциальных давлений компонентов пара над $Cr_2O_3$ диссоциативной ионизацией можно пренебречь.

Энергия появления иона $CrWO_4^+$ равна 10.2 ± ± 0.5 эВ, а энергию появления иона $CrWO_3^+$ не удалось точно измерить из-за низкой интенсивности ионного тока, однако было установлено, что энергия появления иона $CrWO_4^+$ > энергии появления иона $CrWO_3^+$. Поскольку энергии появления ионов $CrWO_4^+$ и $CrWO_3^+$ по величинам сравнимы с энергиями ионизации молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов [5], то эти ионы также являются продуктами прямой ионизации соответствующих молекул. Соотношение интенсивностей ионных токов $Cr^+$, $CrO^+$ и $CrO_2^+$ практически не менялось вплоть до полного испарения оксида хрома, что свидетельствует о том, что $Cr_2O_3$ переходит в пар конгруэнтно, диссоциируя в значительной степени на кислород и атомарный хром. Содержание в паре оксидов хрома CrO и $CrO_2$ не превышает 5%.

Присутствие в паре над $Cr_2O_3$ молекул $WO_2$, $WO_3$, $CrWO_3$ и $CrWO_4$ объясняется взаимодействием образца с материалом камеры. При испарении $Cr_2O_3$ из молибденовых камер в масс-спектрах фиксировались пики ионов $Cr^+$, $CrO^+$, $CrO_2^+$, $MoO_2^+$ $MoO_3^+$, $CrMoO_3^+$ и $CrMoO_4^+$. Энергии появления в пределах погрешности совпадали с энергиями ионизации соответствующих оксидов хрома и молибдена, а оцененные энергии появления $CrMoO_3^+$ и $CrMoO_4^+$ находились в пределах от 9 до 11 эВ, что позволяет утверждать, что в паре, кроме оксидов хрома CrO, $CrO_2$ и атомарного хрома, присутствуют $MoO_2$, $MoO_3$, $CrMoO_3$ и $CrMoO_4$. Измерения констант равновесия газофазных реакций с участием оксидов хрома, молибдена, вольфрама, $CrMoO_3$, $CrMoO_4$, $CrWO_3$ и $CrWO_4$ позволило определить энтальпии этих реакций и рассчитать стандартные энтальпии образования и атомизации не исследованных до сих пор газообразных молибдатов и вольфраматов хрома. С целью повышения содержания оксидов молибдена и, соответственно, молибдатов хрома в паре, при испарении оксида хрома из молибденовой камеры, $Cr_2O_3$ смешивали с $MoO_2$ в мольном соотношении 1 : 1.

Парциальные давления компонентов пара измерены методом сравнения ионных токов, при этом в качестве стандарта давления использовали золото [9]. Сечения ионизации молекул рассчитывали по аддитивной схеме, используя атомные сечения ионизации по Манну [10]; сечения ионизации молибдатов и вольфраматов умножались на 0.7 [11]. Давления компонентов паровой фазы использованы для расчета констант равновесия газофазных реакций

$$CrXO_4 = CrO + XO_3, \quad (1)$$

$$CrXO_4 = CrO_2 + XO_2, \quad (2)$$

$$CrXO_3 = CrO + XO_2, \quad (3)$$

где X = Mo, W.

Для определения энтальпий газофазных реакций (1)–(3) термодинамические данные о молекулах CrO, $CrO_2$, $XO_2$ и $XO_3$ взяты из справочника [7]. Термодинамические функции газообразных молибдатов и вольфраматов хрома рассчитывались методами статистической термодинамики в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор".

Для молекул $CrXO_4$ принята циклическая структура симметрии $C_{2v}$, представляющая собой искаженный тетраэдр $XO_4$ с атомом хрома на перпендикуляре к одному из ребер. Основанием для выбора такой структуры послужили данные электронографического исследования строения молекул $BaWO_4$ [12] и $BaMoO_4$ [13], а также интерпретация результатов изучения ИК-спектров матричной изоляции молекул $EuMoO_4$ и $EuWO_4$ [14, 15]. В [14, 15] показано, что в газообразных солях состава $MXO_4$ угол OXO в цикле уменьшается по сравнению с тетраэдрическим углом 109 град 28 мин до 93 град у $BaMoO_4$, до 86 град у $EuMoO_4$ и даже до 83 град у $BaWO_4$, уменьшается также и угол OXO с участием концевых атомов кислорода (99 град для $BaMoO_4$).

Установлено также, что длина мостиковой связи $r$ (X–O) в цикле должна быть больше, чем длина аналогичной связи в хорошо изученных солях типа $M_2XO_4$ [16, 17]. Соответственно концевая связь $r$ (X–O) должна иметь несколько меньшую длину. На основании анализа вышеприведенных литературных данных мы выбрали следующие значения структурных параметров. Для $CrMoO_4$: $r(Mo–O)_{цикл}$ = 1.82 Å, $r(Mo–O)_{конц}$ = = 1.78 Å, $\angle OMoO_{цикл}$ = 93 град, $\angle OMoO_{конц}$ = = 100 град. Для $CrWO_4$: $r(W–O)_{цикл}$ = 1.84 Å,

**Таблица 1.** Парциальные давления (атм.) компонентов пара над системой $Cr_2O_3$–W и результаты вычисления энтальпий реакций (1)–(3)

| $T$, K | $p \times 10^6$ CrO | $p \times 10^6$ $CrO_2$ | $p \times 10^6$ $WO_2$ | $p \times 10^6$ $WO_3$ | $p \times 10^8$ $CrWO_3$ | $p \times 10^7$ $CrWO_4$ | $-\Delta_r H°(0)$, кДж | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | (1) | (2) | (3) |
| 1924 | 1.41 | – | – | 0.65 | – | 0.30 | 486.6 | – | – |
| 2007 | 5.96 | 1.51 | 1.29 | 1.61 | 2.18 | 3.46 | 508.4 | 556.0 | 484.7 |
| 2017 | 6.78 | 1.52 | 1.81 | 2.18 | 3.29 | 6.00 | 512.9 | 562.1 | 486.1 |
| 2016 | 8.05 | 1.91 | 1.99 | 2.34 | 4.38 | 6.32 | 509.4 | 557.2 | 486.3 |
| 2027 | 7.70 | 1.89 | 2.34 | 2.68 | 4.40 | 6.35 | 510.6 | 557.7 | 486.9 |
| 2034 | 10.56 | 2.26 | 2.61 | 3.18 | 6.63 | 8.92 | 509.9 | 560.4 | 488.3 |
| 2032 | 10.55 | 2.38 | 2.61 | 3.42 | 5.52 | 8.28 | 506.9 | 557.7 | 484.7 |
| 2034 | 9.01 | 2.32 | 2.53 | 3.26 | 6.63 | 8.28 | 510.9 | 559.2 | 491.5 |
| 2041 | 8.45 | 2.30 | 2.89 | 3.52 | 7.76 | 8.31 | 512.4 | 559.1 | 494.7 |
| 2041 | 6.56 | 1.41 | 2.62 | 3.27 | 7.76 | 7.67 | 516.6 | 567.6 | 500.6 |

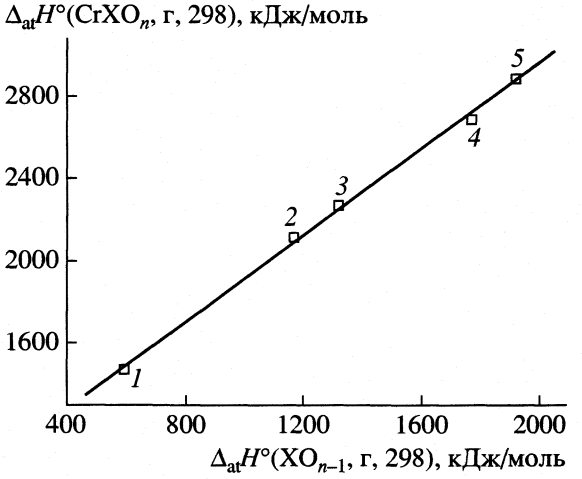
Примечание. Среднее значение $\Delta_r H°(0) = -508.5 \pm 8.1$ (1), $-559.7 \pm 3.5$ (2), $-489.3 \pm 5.4$ кДж (3).

$r(W–O)_{конц} = 1.80$ Å, $\angle OWO_{цикл} = 90$ град, $\angle OWO_{конц} = 100$ град.

Межатомное расстояние $r$ (Cr–O) может быть оценено как сумма ионного радиуса $Cr^{2+}$ и эффективного ионного радиуса кислорода 1.15 Å [16]. Ионный радиус $Cr^{2+}$ по различным литературным источникам составляет: 0.84 [18], 0.83 [19], 0.806 Å [20]. Мы приняли $r$ (Cr–O) = 2.0 Å (как усредненное значение с учетом погрешности оценочных данных).

В [14, 15] экспериментально определены только некоторые характеристические частоты ($см^{-1}$), отнесенные к колебаниям в анионных группах $MoO_4$ и $WO_4$: $\nu_1(A_1) = 950–961$, $\nu_3(B_2) = 913–927$, $\nu_3(A_1) = 783–788$, $\nu_3(B_1) = 705–718$, $\nu_4(B_2) = 476$ для $EuWO_4$ и соответственно для $EuMoO_4$: $\nu_1(A_1) = 922$, $\nu_3(B_2) = 947.5$, $\nu_3(A_1) = 799.5$, $\nu_3(B_1) = 717.5$, $\nu_4(B_2) = 504$. В [15] указывается, что частоты $\nu_3$ и $\nu_4$ соответствуют расщеплению $F_2$-термов в свободных анионах $XO_4^{2-}$ при переходе от $T_d$- к $C_{2v}$-симметрии. С учетом экспериментальных данных мы оценили колебательные частоты для анионных групп $MoO_4$: $\nu$ = 920, 340, 310, 940, 790, 710, 500, 350, 320 $см^{-1}$; $WO_4$: $\nu$ = 920, 350, 320, 920, 790, 710, 490, 340, 310 $см^{-1}$. Частоты нормальных колебаний для группы Cr–O взяты из [1] для молекулы $CrPO_2$: $\nu$ = 555, 188, 177 $см^{-1}$.

Ввиду полного отсутствия литературных данных об экспериментальном определении структуры и молекулярных постоянных для молибдатов и вольфраматов типа $MXO_3$, мы в своей оценке этих характеристик вынуждены были воспользоваться возможными коррелятивными соотношениями. Для молекул $MXO_3$ принята циклическая структура симметрии $C_{2v}$, аналогичная структуре хорошо исследованных методом газовой электронографии [21, 22] и методом ИК-спектроскопии в матрицах [23, 24] молекул нитратов и фосфатов щелочных металлов. Угол OXO в цикле принят равным 116 град, межатомное расстояние в цикле $r$ (X–O) = 1.85 Å, для концевой связи $r$ (X=O) = 1.75 Å (в пределах разброса литературных данных для таких соединений молибдена и вольфрама, как $XO_3$, $X_2O_6$ и $X_3O_9$ они совпадают [7]). Частоты колебаний в группах $XO_3$ оценены по соотношению частот в $MNO_3$ и $NO_3^-$ [7] на базе частот в $MoO_3^-$ и $WO_3^-$ [7] с учетом расщепления $E$-термов при переходе от $D_{3h}$- к $C_{2v}$-симметрии, принятой для молибдатов и вольфраматов $MXO_3$:




Зависимость энтальпий атомизации газообразных солей хрома от энтальпий атомизации газообразных анионобразующих оксидов: *1* – $CrPO_2$ [1], *2* – $CrMoO_3$, *3* – $CrWO_3$, *4* – $CrMoO_4$, *5* – $CrWO_4$.

**Таблица 2.** Парциальные давления (атм.) компонентов пара над системой $Cr_2O_3$–$MoO_2$ и результаты вычисления энтальпий реакций (1)–(3)

| $T$, K | $p \times 10^6$ | $p \times 10^6$ | $p \times 10^6$ | $p \times 10^6$ | $p \times 10^8$ | $p \times 10^7$ | $-\Delta_r H°(0)$, кДж | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | (1) | (2) | (3) |
| | CrO | $CrO_2$ | $MoO_2$ | $MoO_3$ | $CrMoO_3$ | $CrMoO_4$ | | | |
| 2023 | 13.17 | 2.69 | 13.21 | 7.07 | – | 1.28 | 454.3 | 507.7 | – |
| 1910 | 1.45 | 0.47 | 3.17 | 4.04 | – | 0.35 | 453.0 | 510.5 | – |
| 1989 | 5.14 | 1.27 | 4.95 | 3.72 | – | 0.45 | 456.0 | 511.1 | – |
| 1993 | 4.81 | 1.34 | 4.74 | 3.72 | 4.06 | 0.55 | 461.0 | 515.0 | 484.6 |
| 1991 | 5.56 | 1.38 | 4.73 | 3.79 | 2.71 | 0.64 | 460.4 | 516.5 | 480.7 |
| 1990 | 5.01 | 1.06 | 4.05 | 3.58 | 4.07 | 0.55 | 460.3 | 520.6 | 484.5 |
| 1990 | 3.98 | 0.99 | 4.05 | 3.30 | – | 0.45 | 462.4 | 518.4 | – |
| 1945 | 11.07 | 3.42 | 1.54 | 1.73 | – | 8.28 | 441.0 | 497.9 | – |
| 1946 | 9.14 | 2.65 | 1.61 | 1.78 | – | 8.31 | 443.8 | 501.7 | – |
| 1933 | 9.35 | 2.72 | 1.35 | 1.32 | – | 3.30 | 441.2 | 496.7 | – |
| 1927 | 7.22 | 2.29 | 1.32 | 1.37 | – | 3.30 | 440.9 | 495.9 | – |
| 1927 | 7.77 | 2.21 | 1.14 | 1.29 | – | 2.55 | 440.8 | 499.5 | – |
| 1928 | 6.95 | 1.86 | 1.17 | 1.21 | – | 2.18 | 440.9 | 498.4 | – |
| 1982 | 18.90 | 5.66 | 2.41 | 2.42 | 16.70 | 2.18 | 443.5 | 500.1 | 458.7 |
| 1974 | 15.45 | 4.08 | 2.77 | 2.58 | 11.09 | 1.82 | 440.3 | 497.5 | 451.3 |
| 1980 | 13.81 | 4.09 | 2.16 | 2.25 | – | 5.60 | 442.8 | 500.1 | – |
| 1979 | 11.08 | 3.13 | 2.13 | 2.10 | – | 4.46 | 443.6 | 500.8 | – |
| 1975 | 10.40 | 3.21 | 1.94 | 1.98 | – | 3.73 | 446.6 | 502.8 | – |
| 1974 | 11.24 | 3.21 | 1.66 | 1.87 | – | 2.98 | 444.2 | 503.2 | – |
| 1973 | 9.54 | 2.78 | 1.63 | 1.58 | – | 2.97 | 447.2 | 503.4 | – |
| 1972 | 9.26 | 2.69 | 1.60 | 1.63 | – | 2.60 | 446.9 | 504.0 | – |
| 1967 | 8.96 | 2.86 | 1.53 | 1.63 | – | 2.60 | 446.3 | 502.5 | – |
| 2008 | 18.29 | 5.30 | 2.91 | 2.72 | 16.92 | 2.60 | 449.1 | 505.6 | 462.2 |
| 2003 | 17.67 | 5.19 | 2.90 | 2.62 | 11.25 | 2.59 | 449.1 | 504.7 | 454.9 |
| 2005 | 15.69 | 4.58 | 2.81 | 2.71 | 5.63 | 60.5 | 444.7 | 501.6 | 446.3 |
| 2085 | 56.38 | 15.95 | 4.09 | 3.18 | 29.28 | 6.04 | 453.8 | 509.3 | 463.4 |
| 1974 | 10.68 | 3.30 | 1.72 | 1.72 | – | 3.35 | 446.3 | 502.1 | – |
| 1976 | 10.69 | 2.78 | 1.75 | 1.75 | – | 2.97 | 444.3 | 502.9 | – |

Примечание. Среднее значение $\Delta_r H°(0) = -450.9 \pm 7.9$ (1), $-505.2 \pm 8.6$ (2), $-451.7 \pm 14.5$ кДж (3).

$\nu$ = 800, 350, 960, 850, 300, 300 $см^{-1}$. Межатомное расстояние $r$ (Cr–O) = 2.0 Å и частоты колебаний для этой группы приняты равными таковым в $CrXO_4$, как это было изложено ранее.

Энтальпии газофазных реакций с участием молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов рассчитывали с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta_r H°(0) = T[\Delta_r \Phi°(T) - R\ln K_p(T)]. \quad (4)$$

Величины парциальных давлений компонентов пара над системами CrO–Mo(W) и CrO–$MoO_2$, константы равновесия и энтальпии газофазных реакций (1)–(3) при 0 K представлены в табл. 1, 2.

Для реакций (1) и (2) удалось изучить температурную зависимость константы равновесия в достаточно большом интервале температур и получить с помощью уравнения

$$\Delta_r H°(T) = -R\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial(1/T)} \quad (5)$$

энтальпии этих реакций для температур, равных серединам температурных интервалов измерений.

Энтальпии реакций (1)–(2) при температуре опыта, определенные по (4) и (5), пересчитанные

**Таблица 3.** Энтальпии реакций (1)–(3) и стандартные энтальпии образования газообразных молибдатов и вольфраматов хрома (кДж/моль)

| Реакция | X | $T_{ср}$, K | $-\Delta_r H°(T)$ | $-\Delta_r H°(298)$ (5) | $-\Delta_r H°(298)$ (4) | $-\Delta_f H°(298)$ (5) | $-\Delta_f H°(298)$ (4) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | Mo | 2125 | 468 ± 28 | 448 ± 28 | 450.9 ± 7.9 | 626 ± 28 | 629 ± 8 |
| (2) | Mo | 2115 | 481 ± 50 | 524 ± 50 | 505.2 ± 8.6 | 648 ± 50 | 629 ± 9 |
| (3) | Mo | – | – | – | 451.7 ± 14.5 | – | 281 ± 15 |
| (1) | W | 2008 | 534 ± 14 | 515 ± 14 | 514.1 ± 6.2 | 644 ± 14 | 644 ± 6 |
| (2) | W | 2008 | 584 ± 19 | 561 ± 19 | 561.8 ± 7.1 | 645 ± 19 | 645 ± 7 |
| (3) | W | – | – | – | 478.8 ± 5.2 | – | 264 ± 5 |

Примечание. Для реакций (1) и (2) средневзвешенные значения $\Delta_f H°(298)$ = –630 ± 13 (X = Mo), –644 ± 9 (X = W) рассчитаны по (4) и (5).

на 298 K, приведены в табл. 3. Комбинации энтальпий реакций (1)–(3) с теплотами образования газообразных CrO, $MoO_2$, $MoO_3$, $WO_2$ и $WO_3$ [7] позволили вычислить стандартные энтальпии образования газообразных молибдатов и вольфраматов хрома.

Чтобы выяснить, насколько корректны использованные нами в расчетах термодинамических функций газообразных солей корреляционные соотношения, были выполнены квантово-химические расчеты геометрической и электронной структуры и колебательных спектров молекул $CrXO_4$ (X = Mo, W). Расчеты производились с использованием программного комплекса GAMESS [25] в телекоммуникационном центре СПбГУ. Для атомов W и Cr расчеты выполнялись с использованием эффективного потенциала остова Бэша–Стивенса–Краусса [26–28] и соответствующего базиса. Для кислорода был взят базис 6-31G* с поляризующими функциями [29]. Расчеты производились как ab initio методом ССП, так и методом функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP [30]. Было установлено, что низшее состояние является триплетным, причем спиновая плотность сосредоточена на атоме Cr. Результаты расчетов приведены в табл. 4, 5. Энтальпии реакций (1) и (2), вычисленные с использованием оцененных и вычисленных квантовохимически параметров молекул $CrMoO_4$ и $CrWO_4$, различаются на 1–2 (II закон) и 15 (III закон) кДж. Стандартные энтропии отличаются на ~7 Дж/(моль K). Это дает право утверждать, что те приближения, которые использованы при оценке параметров газообразных молекул, в достаточной степени корректны и могут быть использованы при расчете термодинамических функций солей хрома.

Если рассматривать тенденции к изменению энтальпии атомизации в группах газообразных солей типа $M_mXO_n$ (M – катион-, а X – анионобразующий элемент, $m$ = 1 или 2), образующих изоанионные и изокатионные ряды, то в последних отчетливо прослеживается линейная зависимость $\Delta_{at}H°$ солей от энтальпии атомизации газообразных анионобразующих оксидов $XO_{n-1}$ [4], которую можно представить в виде уравнения

$$\Delta_{at}H°(M_mXO_n, г, 298) = k\Delta_{at}H°(XO_{n-1}, г, 298) + b. \quad (6)$$

Определенные нами энтальпии атомизации газообразных $CrMoO_3$, $CrWO_3$, $CrMoO_4$ и $CrWO_4$ вмес-

**Таблица 4.** Геометрические параметры оптимизированных структур $CrXO_4$ (X = Mo,W)

| Молекула | $r$, Å | | | ∠, град | |
|---|---|---|---|---|---|
| | X–$O_{конц}$ | X–$O_{цикл}$ | Cr–O | $O_{конц}$ X $O_{конц}$ | $O_{цикл}$ X $O_{цикл}$ |
| Метод ССП | | | | | |
| $CrMoO_4$ | 1.690 | 2.100 | 1.691 | 118.8 | 73.2 |
| $CrWO_4$ | 1.697 | 1.863 | 1.905 | 112.2 | 84.9 |
| Метод DFT | | | | | |
| $CrMoO_4$ | 1.714 | 1.944 | 1.784 | 111.4 | 84.8 |
| $CrWO_4$ | 1.725 | 1.927 | 1.805 | 111.5 | 92.5 |

**Таблица 5.** Рассчитанные методом B3LYP колебательные частоты ($см^{-1}$) $CrXO_4$ (X = Mo, W) и их отнесение

| $CrMoO_4$ | $CrWO_4$ | Отнесение |
|---|---|---|
| 119.6 | 115.3 | Cr–$O_{цикл}$–X–$O_{конц}$ (торс.) |
| 196.6 | 185.0 | $O_{цикл}$–X–$O_{конц}$–$O_{конц}$ (торс.) |
| 231.8 | 244.5 | $O_{цикл}$–X–$O_{цикл}$, (деф.) асимм. |
| 261.8 | 265.1 | $O_{конц}$–X–$O_{цикл}$, (деф.) симм. |
| 263.4 | 283.9 | $O_{конц}$–X–$O_{конц}$ (деф.) |
| 356.6 | 346.2 | $O_{конц}$–X–$O_{конц}$ (деф.) |
| 442.9 | 457.3 | $O_{цикл}$–Cr–$O_{цикл}$ (деф.) |
| 539.9 | 574.9 | $O_{цикл}$–Cr–$O_{цикл}$ (деф.) |
| 723.6 | 735.5 | $O_{цикл}$–Cr–$O_{цикл}$ (деф.) |
| 739.6 | 742.8 | $O_{цикл}$–Cr–$O_{цикл}$ (деф.) |
| 979.2 | 972.6 | X–$O_{конц}$, $\nu_{as}$ |
| 990.8 | 1005.0 | X–$O_{конц}$, $\nu_s$ |

те с величиной $\Delta_{at}H°$ фосфата хрома $CrPO_2$ [1] позволили построить график зависимости для солей хрома (рисунок 1) и определить коэффициенты $k$ и $b$ в (6), равные $1.05 \pm 0.02$ и $867 \pm 39$ соответственно. Высокий коэффициент корреляции (0.999) свидетельствует о достоверности полученных нами данных и позволяет оценивать энтальпии атомизации не исследованных до сих пор газообразных солей хрома.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (код проекта Е 00-5.0-243).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Balducci G., Gigli G., Guido M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 8. P. 1107.
2. *Кудин Л.С., Балдуччи Д., Джильи Г. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 3. С. 259.
3. *Balducci G., De Maria G., Gigli G. et al.* // High Temp. Sci. 1986. V. 22. P. 145.
4. *Лопатин С.И.* // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1417.
5. *Лопатин С.И.* Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот: Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2001. 330 с.
6. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
9. *Paule R.C., Mandel J.* // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371.
10. Recent development in Mass Spectroscopy. / Ed. by K. Ogata, T. Hayakawa. Baltimore: Univ. Park Press, 1970. 1324 p.
11. *Guido M., Gigli G.* // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 2. P. 122.
12. *Иванов А.А., Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Левицкий В.А.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. Вып. 12. С. 3030.
13. *Ерохин Е.В., Спиридонов В.П., Назаренко А.Я., Лыкова Л.Н.* // Тез. докл. IV Всесоюз. совещания "Химия и технология молибдена и вольфрама". Ташкент: Фан, 1980. Ч. 2. С. 75.
14. *Spoliti M.* // Matrix Isolation Spectroscopy / Ed. by A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaufres. 1981. D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht. P. 473.
15. *Bencivenni L., Nagarathna H.M., Gingerich K.A.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3415.
16. *Куликов В.А., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г.*// Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 1. С. 184.
17. *Ugarov V.V., Ezhov Yu.S., Rambidi N.G.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. № 3. P. 357.
18. *Дей М.К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. 1969. М.: Химия, 432 с.
19. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. 1978. М.: Мир, 683 с.
20. *Shennon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. 32A. Pt. 5. P. 751.
21. *Петров В.М., Гиричева Н.И., Петрова В.Н., Гиричев Г.В.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 4. С. 51.
22. *Куликов В.А., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г.* // Там же. 1981. Т. 22. № 2. С. 196.
23. *Beattie I.K., Ogden J.S., Price D.D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. № 10. P. 1460.
24. *Bencivenni L., Gingerich K.A.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 98. № 3/4. P. 195.
25. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 4. P. 1347.
26. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 3. P. 6026.
27. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
28. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 5555.
29. *Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M., et al.* Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984. 185 p.
30. *Parr R.G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford, N.Y.: University Press, 1989. 349 p.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 991–996*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 536.23*

# ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТИЛОВОГО И *н*-ДЕЦИЛОВОГО СПИРТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**© 2003 г. Я. М. Назиев*, М. М. Баширов*, Дж. Я. Назиев****

**Азербайджанский технический университет, Баку*

***Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку*

Поступила в редакцию 17.06.2002 г.

Проведено экспериментальное исследование теплопроводности смесей метанола и *н*-деканола для концентраций 0.25, 0.50, 0.75 мас. доли при различных значениях температуры и давления. Составлено уравнение концентрационной зависимости теплопроводности систем. Предложено новое уравнение для избыточной теплопроводности веществ как функция от давления.

В настоящее время исследование смесей спиртов при высоких параметрах является необходимостью технологических процессов промышленности, так как они мало изучены по сравнению с чистыми спиртами. Анализ литературных данных показывает, что для индивидуальных спиртов проведено значительное количество экспериментальных исследований теплопроводности ($\lambda$), обзор которых дан в [1].

По теплопроводности метилового спирта при высоких давлениях известны работы [2–5], а по теплопроводности *н*-децилового спирта – [4, 6–8]. Однако исследования теплопроводности смесей нормальных одноатомных спиртов даже при атмосферном давлении немногочисленны. Для системы метанол–*н*-деканол данные по $\lambda$ вовсе отсутствуют.

В настоящей работе проведено широкое экспериментальное исследование теплопроводности смесей метанол ($CH_3OH$)–*н*-деканол ($C_{10}H_{21}OH$) с различными концентрациями в интервале давлений от 0.1 до 60 МПа и температур от 293 до 600 K. Оба спирта принадлежат одному классу веществ и как показали результаты измерения $\lambda$ в их растворах с изменением концентрации, давления и температуры изменяется межмолекулярное взаимодействие.

Исследованные спирты имели следующие характеристики: метанол – температура плавления $T_{пл}$ = 175.49 K, температура кипения $T_{кип}$ = 337.70 K, критическая температура $T_{кр}$ = 512.64 K, критическое давление $p_{кр}$ = 8.096 МПа, критическая плотность $\rho_{кр}$ = 272 кг/м$^3$; *н*-деканол – $T_{пл}$ = 279.69 K, $T_{кип}$ = 504.27 K, $T_{кр}$ = 687 K, $p_{кр}$ = 2.320 МПа, $\rho_{кр}$ = = 244 кг/м$^3$.

Опыты по определению теплопроводности проведены по методу регулярного теплового режима на новой разработанной установке [9]. Основным узлом установки является трикалориметр высокого давления. Конструкция, принцип работы и расчетное уравнение для вычисления $\lambda$ подробно изложены в [9]. Предварительно на этой установке проведено проверочное измерение теплопроводности модельных жидкостей (*н*-гептан, метанол). Результаты опытов сопоставлены с существующими наиболее надежными данными [3, 6, 10, 11]. Результаты сравнения удовлетворительны. Максимальная погрешность установки составляет 1.8%.

В расчетное уравнение для вычисления значения теплопроводности из исходных данных опытов введены поправки, учитывающие потери тепла в измерительной ячейке (на эксцентричность, потери через центрирующие штыри, на невыполнение условия закона экспоненциальности в наружном цилиндре, на влияние теплоемкости исследуемого слоя, на несплошность ядра). Поправка на тепловое излучение здесь не вводилась, поскольку спирты являются сильнопоглощающими жидкостями. А также не вводилась поправка на утечку тепла с торцов измерительного цилиндра, так как согласно принципу работы нового трикалориметра [9] она само собой исключается в процессе измерения $\lambda$. Вычисление величины критерия Релея показало, что она значительно меньше 1000, поэтому возникновение конвекции исключалось.

В опытах температуру измеряли образцовым платиновым термометром сопротивления ПТС-10 конструкции ВНИФТРИ с погрешностью 0.05 K. Давление опыта создавали и измеряли грузопоршневыми манометрами марки МП-600 и МП-2500 класса точности 0.05 и образцовыми манометрами класса точности 0.35. Применяемые для исследования смеси приготовлены весовым способом на аналитических весах марки ВЛА-200г-М. Использованы спирты марки "х.ч.". Основные размеры измерительной ячейки следующие: диаметр внутреннего измерительного цилиндра –

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплопроводности ($\lambda \times 10^4$, Вт/(мК)) смеси 25% метанола + 75% *н*-деканола при различных температурах и давлениях

| $T$, K | $p$, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.1013 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 292.3 | 1751 | 1757 | 1776 | 1799 | 1845 | 1888 | 1927 | 1962 | 2001 |
| 321.8 | 1606 | 1614 | 1637 | 1664 | 1715 | 1758 | 1806 | 1848 | 1895 |
| 345.7 | 1516 | 1524 | 1549 | 1577 | 1630 | 1674 | 1724 | 1771 | 1818 |
| 369.8 | 1439 | 1448 | 1475 | 1505 | 1557 | 1601 | 1653 | 1699 | 1748 |
| 392.3 | 1374 | 1383 | 1408 | 1442 | 1495 | 1544 | 1591 | 1643 | 1692 |
| 417.4 | 1304 | 1313 | 1343 | 1379 | 1435 | 1487 | 1535 | 1585 | 1633 |
| 440.0 | | 1260 | 1291 | 1328 | 1387 | 1440 | 1489 | 1539 | 1588 |
| 466.7 | | 1198 | 1232 | 1273 | 1334 | 1387 | 1439 | 1489 | 1536 |
| 494.3 | | | 1171 | 1212 | 1279 | 1336 | 1388 | 1437 | 1485 |
| 519.7 | | | 1103 | 1149 | 1230 | 1291 | 1345 | 1395 | 1442 |
| 546.1 | | | 1009 | 1068 | 1178 | 1242 | 1300 | 1351 | 1398 |
| 571.3 | | | | 996 | 1122 | 1199 | 1258 | 1312 | 1357 |
| 599.5 | | | | 941 | 1059 | 1150 | 1214 | 1268 | 1315 |

**Таблица 2.** Экспериментальные значения теплопроводности ($\lambda \times 10^4$, Вт/(мК)) смеси 50% метанола + 50% *н*-деканола при различных температурах и давлениях

| $T$, K | $p$, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.1013 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 291.7 | 1827 | 1834 | 1856 | 1882 | 1933 | 1978 | 2021 | 2057 | 2097 |
| 320.4 | 1703 | 1711 | 1734 | 1766 | 1819 | 1865 | 1911 | 1956 | 2003 |
| 346.6 | 1614 | 1622 | 1648 | 1677 | 1732 | 1780 | 1829 | 1876 | 1925 |
| 371.2 | 1538 | 1547 | 1576 | 1607 | 1662 | 1711 | 1760 | 1807 | 1858 |
| 396.7 | | 1476 | 1506 | 1542 | 1596 | 1649 | 1700 | 1749 | 1798 |
| 420.0 | | 1421 | 1450 | 1489 | 1549 | 1604 | 1654 | 1702 | 1753 |
| 441.3 | | 1365 | 1402 | 1444 | 1507 | 1563 | 1616 | 1665 | 1715 |
| 467.8 | | | 1341 | 1389 | 1457 | 1515 | 1571 | 1622 | 1672 |
| 492.4 | | | 1277 | 1332 | 1407 | 1473 | 1531 | 1585 | 1635 |
| 516.5 | | | 1182 | 1255 | 1359 | 1430 | 1493 | 1548 | 1600 |
| 540.6 | | | | 1151 | 1306 | 1385 | 1455 | 1513 | 1566 |
| 568.9 | | | | 1026 | 1227 | 1338 | 1413 | 1477 | 1530 |
| 601.7 | | | | 954 | 1144 | 1283 | 1372 | 1437 | 1492 |

12.255 мм, внутренний диаметр наружного цилиндра – 12.931 мм, величина кольцевого зазора – 0.338 мм, длина измерительных цилиндров –140 мм, длина компенсационных цилиндров – 40 мм. Шаг температуры изотерм ~25 K.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1–3. Разброс опытных точек около усредняющей кривой составляет <0.33%. Для проверки внутренней согласованности данные обработаны в $\lambda$–$p$–$T$–$x$-сечениях, где $p$ – давление, $T$ – абсолютная температура, $x$ – концентрация смесей. Обработка результатов показала, что воспроизводимость данных находится в пределах 0.3%. На рис. 1 показана концентрационная зависимость теплопроводности смесей метанол–*н*-деканол при 50 МПа и различных температурах (а), и при 460 K и различных давлениях (б).

Из данных табл. (1–3) и рис. 1 видно, что теплопроводность исследуемой системы не подчиняется правилу аддитивности, а отклоняется в отрицательную сторону. Следует отметить, что этот факт не явился неожиданностью, поскольку и по

**Таблица 3.** Экспериментальные значения теплопроводности ($\lambda \times 10^4$, Вт/(мК)) смеси 75% метанола + 25% *н*-деканола при различных температурах и давлениях

| $T$, K | $p$, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.1013 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 292.8 | 1918 | 1924 | 1951 | 1981 | 2035 | 2081 | 2124 | 2163 | 2205 |
| 317.1 | 1827 | 1834 | 1859 | 1894 | 1949 | 1996 | 2040 | 2085 | 2129 |
| 340.8 | 1749 | 1757 | 1783 | 1816 | 1875 | 1924 | 1969 | 2017 | 2064 |
| 367.4 | | 1681 | 1711 | 1745 | 1801 | 1852 | 1899 | 1947 | 1996 |
| 393.7 | | 1610 | 1644 | 1682 | 1737 | 1792 | 1840 | 1889 | 1937 |
| 418.8 | | 1537 | 1580 | 1627 | 1688 | 1745 | 1796 | 1844 | 1893 |
| 446.1 | | | 1520 | 1572 | 1640 | 1699 | 1752 | 1803 | 1852 |
| 474.4 | | | 1454 | 1510 | 1587 | 1651 | 1711 | 1763 | 1813 |
| 499.7 | | | 1378 | 1437 | 1538 | 1610 | 1676 | 1729 | 1783 |
| 525.3 | | | | 1323 | 1480 | 1562 | 1639 | 1696 | 1753 |
| 556.1 | | | | 1133 | 1388 | 1507 | 1597 | 1663 | 1720 |
| 580.0 | | | | 1027 | 1306 | 1466 | 1568 | 1640 | 1698 |
| 602.6 | | | | 983 | 1242 | 1432 | 1542 | 1621 | 1682 |

другим теплофизическим свойствам (плотность, вязкость) растворов спиртов ранее наблюдалось аналогичное явление. Концентрационные кривые оказались симметричными по отношению к линии аддитивности. Таким образом, на величину отклонения ($\delta\lambda$) влияют не только концентрация компонентов, но и температура, и давление. Возрастание температуры и давления уменьшает величину $\delta\lambda$ в исследуемой области параметров. При построении графических зависимостей $\lambda$–$x$ значения теплопроводности чистых матанола и *н*-деканола заимствованы из литературы.

Для аналитического описания полученных нами данных по бинарным смесям проверены существующие различные уравнения теплопроводности в зависимости от концентрации. При сравнении экспериментальных данных с расчетными обнаружено, что эти уравнения не точно отражают зависимость $\lambda = f(x, p, T)$. Всесторонний анализ экспериментальных данных позволил нам предложить следующее эмпирическое уравнение

$$\lambda = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + 10^{-4} x_1 x_2 (\alpha \Delta T + \beta p - \gamma), \qquad (1)$$

где $\lambda_1$ и $\lambda_2$ – теплопроводности первого и второго компонентов, $x_1$ и $x_2$ – их концентрации; $\Delta T = T - T_0$, $T_0$ – базовая температура, $T_0 = (T'_{пл} + T''_{пл})/2$, $T'_{пл}$, $T''_{пл}$ – температуры плавления первого и второго компонентов; $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ – постоянные для данной системы спиртов. Для системы метанол–*н*-деканол $\alpha = 0.1857$, $\beta = 0.733$, $\gamma = 192.1438$. Уравнение (1) с достаточной точностью (с погрешностью не превышающей погрешность экспериментов) описывает опытные данные.

Для обобщения опытных данных по $\lambda$ жидкостей и газов успешно применяется универсальное уравнение [12], часто именуемым уравнением Варгафтика, а иногда и уравнением Абас-заде или Зенгерса

$$\lambda - \lambda_0 = \sum_{i=0}^{n} a_i \rho^i, \qquad (2)$$

где $\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda$ – избыточная теплопроводность, $\lambda$ – теплопроводность жидкости или сжатых газов при $p$ и $T$; $\lambda_0$ – теплопроводность газа при атмосферном (или ниже) давлении и $T$, $\rho$ – плотность при $p$ и $T$, $a_i$ – коэффициенты, определяемые на базе опытных данных. Обычно ограничиваются полиномом второго или третьего порядка.

Неудобством для использования (2) является то, что необходимо знание плотности исследуемого объекта в зависимости от давления и температуры или же точное уравнение состояния. К сожалению, не для каждой жидкости это имеет место, что особенно ощутимо для смесей жидкостей, в том числе и для исследуемых в настоящей работе смесей спиртов.

В литературе известен целый ряд уравнений состояния веществ, среди которых следует выделить наиболее современные и удобные для практического применения, два [13, 14], пригодных для использования описания $p$–$V$–$T$-зависимости спиртов и их смесей. Первое простое уравнение состояния [13] получено с использованием разложения потенциальных сил межмолекулярного от-

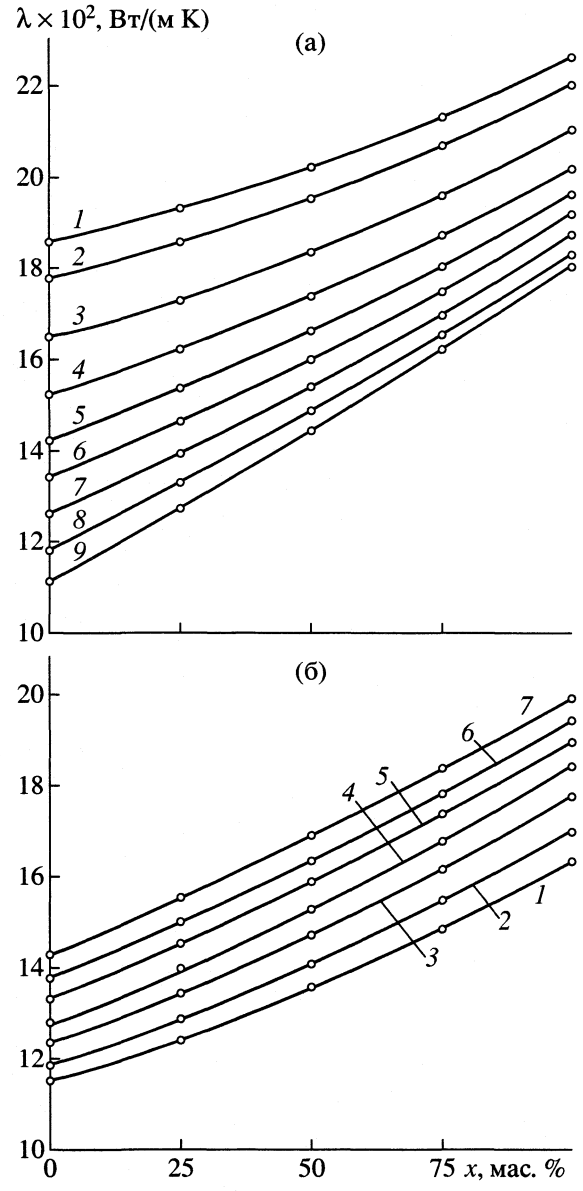



**Рис. 1.** Зависимости теплопроводности жидких бинарных смесей метанол–*н*-деканол от концентрации метанола: а – при давлении 50 МПа и температурах: 300 (*1*), 320 (*2*), 360 (*3*), 400 (*4*), 440 (*5*), 480 (*6*), 520 (*7*), 560 (*8*), 600 K (*9*); б – при температуре 460 K и различных давлениях: 5 (1), 10 (2), 20 (*3*), 30 (*4*), 40 (*5*), 50 (*6*), 60 МПа (*7*).

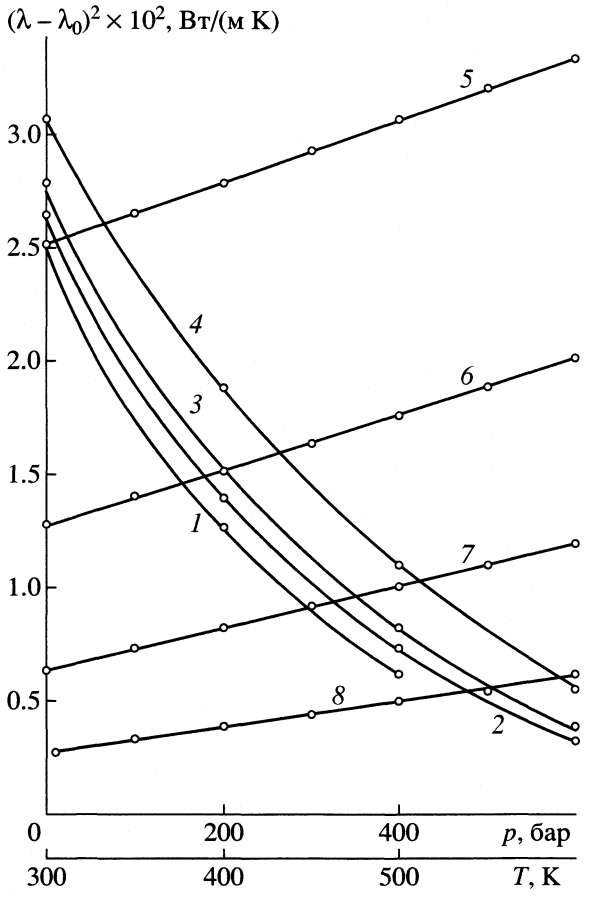



**Рис. 2.** Зависимости избыточной теплопроводности *н*-деканола от давления: 1 (*1*), 100 (*2*), 200 (*3*), 500 бар (*4*) и температуры: 300 (*5*), 400 (*6*), 500 (*7*), 600 K (*8*).

талкивания в ряд по степеням $1/r^9$ для сильносжатых газов

$$\rho^4 = E_0 + K_0 p, \qquad (3)$$

где $r$ – межмолекульярное расстояние; $E_0$, $K_0$ – коэффициенты, зависящие от температуры.

Второе уравнение состояния [14], являющееся более точным, получено введением в правую часть (3) корреляционного члена

$$\rho^4 = E + Fp^{0.5} + Kp, \qquad (4)$$

где $E$, $F$, $K$ – коэффициенты, определяемые из опытных данных.

Таким образом, используя уравнения (3) и (4) на базе (2) можно соответственно предложить

$$(\lambda - \lambda_0)^2 = M + Np, \qquad (5)$$

$$(\lambda - \lambda_0)^2 = A + Bp^{0.5} + Cp, \qquad (6)$$

где $M$, $N$, $A$, $B$, $C$ – коэффициенты, зависящие от температуры; $\lambda$ и $\lambda_0$, Вт/(мK); $p$, бар.

Применение зависимостей (5) и (6) для метанола, *н*-деканола и их смесей показало, что оба уравнения очень удобны для практического использования. Уравнение (6) более точное по сравнению с (5), хотя в нем больше коэффициентов. Так, например, теплопроводность *н*-деканола (табл. 4) в диапазоне температур от 300 до 600 K и давлений от 0.1 до 60 МПа описывается уравнением (6) с максимальной погрешностью 1.0%, а уравнением (5) – 2.3%. Указанные погрешности наблюдаются при высоких температурах (600 K). При умеренных температурах погрешности существенно снижаются, поэтому при температурах до 500 K уверенно можно пользоваться про-

**Таблица 4.** Теплопроводность *н*-деканола (λ, Вт/(мК))

| $T$, K | $\lambda_0$ (г, $p$ = 1 атм) | $p$, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.1013 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 300 | 0.0066 | 0.1651 | 0.1655 | 0.1673 | 0.1695 | 0.1736 | 0.1778 | 0.1819 | 0.1859 | 0.1887 |
| 320 | 0.0077 | 0.1542 | 0.1548 | 0.1573 | 0.1596 | 0.1642 | 0.1684 | 0.1728 | 0.1769 | 0.1806 |
| 340 | 0.0091 | 0.1461 | 0.1469 | 0.1490 | 0.1516 | 0.1560 | 0.1603 | 0.1649 | 0.1696 | 0.1736 |
| 360 | 0.0106 | 0.1390 | 0.1396 | 0.1421 | 0.1446 | 0.1462 | 0.1536 | 0.1584 | 0.1634 | 0.1676 |
| 380 | 0.0123 | 0.1327 | 0.1333 | 0.1346 | 0.1382 | 0.1434 | 0.1478 | 0.1525 | 0.1575 | 0.1617 |
| 400 | 0.0142 | 0.1267 | 0.1273 | 0.1296 | 0.1325 | 0.1378 | 0.1421 | 0.1468 | 0.1517 | 0.1561 |
| 420 | 0.0162 | 0.1214 | 0.1220 | 0.1244 | 0.1274 | 0.1327 | 0.1375 | 0.1422 | 0.1471 | 0.1526 |
| 440 | 0.0183 | 0.1165 | 0.1171 | 0.1196 | 0.1226 | 0.1279 | 0.1329 | 0.1374 | 0.1424 | 0.1469 |
| 460 | 0.0204 | 0.1123 | 0.1129 | 0.1154 | 0.1183 | 0.1236 | 0.1285 | 0.1331 | 0.1379 | 0.1424 |
| 480 | 0.0225 | 0.1083 | 0.1089 | 0.1114 | 0.1144 | 0.1196 | 0.1244 | 0.1290 | 0.1338 | 0.1384 |
| 500 | 0.0247 | 0.1045 | 0.1051 | 0.1076 | 0.1105 | 0.1158 | 0.1206 | 0.1251 | 0.1297 | 0.1343 |
| 520 | 0.0269 | – | 0.1033 | 0.1043 | 0.1069 | 0.1121 | 0.1167 | 0.1212 | 0.1256 | 0.1298 |
| 540 | 0.0292 | – | 0.0978 | 0.1008 | 0.1036 | 0.1085 | 0.1130 | 0.1175 | 0.1219 | 0.1261 |
| 560 | 0.0315 | – | 0.0941 | 0.0976 | 0.1004 | 0.1052 | 0.1095 | 0.1136 | 0.1179 | 0.1221 |
| 580 | 0.0338 | – | 0.0904 | 0.0941 | 0.0972 | 0.1018 | 0.1060 | 0.1100 | 0.1142 | 0.1180 |
| 600 | 0.0361 | – | 0.0865 | 0.0905 | 0.0939 | 0.0984 | 0.1025 | 0.1065 | 0.1104 | 0.1144 |

**Таблица 5.** Значения коэффициентов для расчета $M$, $N$, $A$, $B$, $C$ в уравнениях (5) и (6)

| $i$ | $m_i$ | $n_i$ | $a_i$ | $b_i$ | $c_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0.1371165$ | $-6.1890 \times 10^{-6}$ | $13.9671 \times 10^{-2}$ | $-11.1725 \times 10^{-4}$ | $0.34209 \times 10^{-4}$ |
| 1 | $-6.3518583 \times 10^{-4}$ | $1.60557 \times 10^{-7}$ | $-6.5470 \times 10^{-4}$ | $8.24667 \times 10^{-6}$ | $-0.13896 \times 10^{-6}$ |
| 2 | $1.0608 \times 10^{-6}$ | $-3.8627 \times 10^{-10}$ | $1.10935 \times 10^{-6}$ | $-1.97253 \times 10^{-8}$ | $3.3041 \times 10^{-10}$ |
| 3 | $-6.26917 \times 10^{-10}$ | $0.2546 \times 10^{-12}$ | $-6.6650 \times 10^{-10}$ | $0.15516 \times 10^{-10}$ | $-0.3088 \times 10^{-12}$ |

стым уравнением (5). Такая сравнительно большая погрешность при 600 K, объясняется тем, что эта температура близка к критической. Значения $\lambda_0$ для *н*-деканола заимствованы из литературы. Здесь для определения $\lambda_0$ смесей можно пользоваться законом аддитивности, поскольку $\lambda > \lambda_0$ и отклонение $\lambda_0$ газовых смесей от этого закона незначительно.

Величины коэффициентов уравнений (5) и (6) найдены методом наименьших квадратов (в табл. 5)

$$M = \sum_{i=0}^{3} m_i T^i, \quad N = \sum_{i=0}^{3} n_i T^i,$$

$$A = \sum_{i=0}^{3} a_i T^i, \quad B = \sum_{i=0}^{3} b_i T^i, \quad C = \sum_{i=0}^{3} c_i T^i.$$

Зависимость избыточной теплопроводности *н*-деканола приведена на рис. 2 по изотермам и изобарам. Как видно из рис. 2 зависимость $\Delta\lambda^2 = f(p)$ почти прямолинейна, что удобно для определения теплопроводности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Алиев Н.С., Баширов М.М.* Тепловые свойства одноатомных спиртов (теплопроводность). ТФЦ.–М.: ИВТАН, 1992. 112 с.
2. *Бриджмен П.В.* Физика высоких давлений. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 402 с.
3. *Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н.* // Теплоэнергетика. 1969. № 5. С. 77.
4. *Мухамедзянов И.Х.* Экспериментальное исследование теплопроводности жидких органических соединений при давлениях до 2500 бар: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ, 1972. 29 с.

5. *Баширов М.М., Назиев Я.М.* // Проблемы энергетики. 2001. № 4. С. 133.
6. *Васильковская Т.Н., Голубев И.Ф.* // Физические константы и свойства веществ материалов. М.: ГСССД, 1975. Вып. 8. С. 210.
7. *Гылманов А.А., Ахмедов Л.А.* // Изв. АН Аз. ССР. Сер. физ. мат. и техн. наук. Баку. 1970. № 4. С. 91.
8. *Назиев Я.М., Алиев Н.С.* // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 2. С. 262.
9. *Назиев Я.М., Баширов М.М.* // Изв. РАН. Энергетика. 2002. № 3. С. 157.
10. *Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеева Л.В.* Теплофизические свойства метилового спирта. Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1973. 202 с.
11. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. / Под ред. Н.Б. Варгафтика, Л.П. Филиппова, А.А. Тарзиманова, Е.Е. Тоцкого. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
12. *Назиев Я.М.* Исследование теплопроводности углеводородов при высоких давлениях и некоторые особенности методов ее измерения: Автореф. дис. … докт. техн. наук. М.: ЭНИН, 1970. 52 с.
13. *Циммерман С.С., Миниович В.М.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 208.
14. *Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 210.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 997–1001

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 538.971

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ СУБЛИМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛА KI

© 2003 г. М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: butman@isuct.ru*

Поступила в редакцию 21.06.2002 г.

С использованием масс-спектрометрического метода в интервале температур от 670 до 900 K изучена ионная сублимация монокристалла KI. Зарегистрирована эмиссия положительных $K^+$ (100), $K_2^+$ (5.5), $K_2I^+$ (6.4), $K_3I_2^+$ ($7.1 \times 10^{-2}$) и отрицательных $I^-$ ($2.9 \times 10^{-3}$), $K_2I^-$ ($7.6 \times 10^{-2}$) ионов (в скобках указаны относительные интенсивности ионных токов при 852 K). Анализ масс-спектров и температурных зависимостей токов ионов $K^+$, $K_2^+$, $K_2I^+$ проведен в рамках модели поверхностного заряда для галогенидов щелочных металлов. Установлено, что для йодида калия в "собственной" области температур справедливо неравенство $g^+ > g^-$ ($g^+$ и $g^-$ – энергии Гиббса образования анионных и катионных вакансий соответственно), соответствующее двойному электрическому слою на границе раздела кристалл–вакуум с положительным избыточным зарядом на поверхности.

Поверхностный электрический заряд ионных кристаллов, обусловленный процессами спонтанной поляризации и дефектообразования, может играть важную роль в гетерогенном катализе, технологиях плазмохимического травления кристаллов и нанесения тонких пленок, разработке кристаллических сенсоров и др. [1]. В ряде случаев принципиальное значение имеет не только величина поверхностной плотности заряда, но и знак заряда. Для их определения развиты методы: радиоизотопный [2], вибрирующего конденсатора [3] и электростатической микроскопии [4], успешно использующиеся при сравнительно низких температурах. Для изучения электрических свойств поверхности ионных кристаллов при высоких температурах нами предложен метод ионной сублимации [5], основанный на анализе формы температурных зависимостей токов ионов, эмитируемых кристаллами при нагревании.

Для тестирования и развития этого метода в качестве объектов исследования выбраны галогениды щелочных металлов [5]. Данный выбор обоснован, во-первых, сравнительно высокой плотностью термоэмиссионного тока ионов щелочных металлов с их поверхности ($10^{-7}$–$10^{-9}$ А/см$^2$) [6], и, во-вторых, хорошо изученной дефектной структурой этих кристаллов [7]. Кроме того, определение знака поверхностного заряда в "собственной" области температур, в которой доминируют дефекты термического происхождения, позволяет ответить на вопрос фундаментального характера о соотношении энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов Шоттки – катионных и анионных вакансий [5], а также интерпретировать масс-спектры ионной сублимации [8].

В настоящей работе результаты исследования ионной сублимации с поверхности монокристаллов NaCl [9], KCl [10], KBr [8,11], CsI [12], обобщенные в [5], дополнены новыми экспериментальными данными для данной группы ионных кристаллов, полученными для монокристаллов йодида калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проведена на магнитном масс-спектрометре МИ-1201 (90 град., 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований. Более подробно аппаратура и методика эксперимента описаны, например, в [10].

Исследовали монокристаллы KI (Korth, Kiel) номинальной чистоты "suprapure" (предоставлены д-ром Дабрингхаусом, Боннский университет, ФРГ). Свежесколотые образцы размером $3 \times 3 \times 12$ мм укрепляли в цилиндрическом держателе, изготовленном из молибдена и нагреваемом печью сопротивления. Для сублимации экспонировалась (001) грань кристалла ($3 \times 3$ мм). Термопара (W-Re-5 / W-Re-20) плотно зажималась между монокристаллом и стенкой держателя. Эмитируемые ионы вытягивали электрическим полем с напряженностью $5 \times 10^5$ В/м, прикладываемым между держателем и электродом с круглым отверстием диаметром 1 мм, и формировали системой электростатических линз в тонкий высокоэнергетический (3 кэВ) пучок. После разделения по массам в магнитном поле ионы регистрирова-

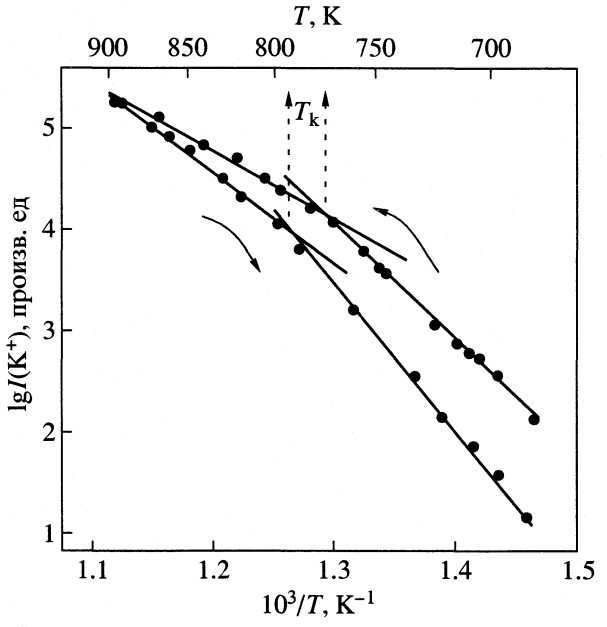



**Рис. 1.** Температурная зависимость тока $I$ ионов $^{39}K^+$, эмитируемых с поверхности монокристалла KI.

ли вторичным электронным умножителем в комбинации с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации по току составила $10^{-17}$ А. Вакуум в рабочем интервале температур обеспечивался на уровне $10^{-5}$ Па с помощью двух магниторазрядных насосов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методика определения знака поверхностного заряда галогенидов щелочных металлов основывается на анализе формы температурных зависимостей ионных токов щелочных металлов $M^+$ [5], которые могут быть измерены в широком интервале температур. Данная зависимость для KI представлена на рис. 1. Наблюдаемый гистерезис в цикле нагревание–охлаждение является типичным с точки зрения уменьшения эффективности вытягивания эмитируемых ионов с кристаллической поверхности из-за образования глубоких ямок испарения в местах выхода дислокаций или локализации примесей [10]. Как видно из рис. 1, отличительной особенностью зависимостей $\lg I(K^+)$–$1/T$ является наличие излома, проявляющего при температурах $T_k$ = 774 ± 5 K (нагревание) и $T_k$ = = 792 ± 5 K (охлаждение)[1]. Такой вид температурной зависимости, как продемонстрировано в [5], является характерным для положительного заряда поверхности в "собственной" области температур. Излом в этом случае должен наблюдаться в температурном интервале перехода из "примесной" области температур в "собственную", что обосновывается с точки зрения теории дефектов [5].

**Таблица 1.** Энергии активации сублимации ионов

| $\Delta T$, K | $E_a$, эВ | $\Delta T$, K | $E_a$, эВ |
|---|---|---|---|
| 683–774 | 2.25 ± 0.04 | 897–792 | 2.81 ± 0.08 |
| 774–897 | 1.34 ± 0.06 | 792–686 | 1.89 ± 0.07 |

Согласно предложенной нами модели [5] разность энергий активации термической эмиссии $\Delta E_a$ в примесном и собственном температурном интервалах должна составлять величину, равную половине энергии образования пар Шоттки: $h_S/2$. Полученные нами для иодида калия величины $E_a$ приведены в табл. 1. Для KI в литературе приводятся следующие значения $h_S$: 1.6 [13], 1.9 [14], 1.6 [15], 2.21 эВ [16] (эксперимент) и 1.70–1.92 [17], 1.87 эВ [18] (теория). Сравнение значений $\Delta E_a$ (табл. 1) и $h_S/2$ свидетельствует о справедливости модельных представлений [5] и в случае KI. Таким образом можно сделать вывод о том, что поверхностный заряд KI в собственной области температур – положительный. Это соответствует неравенству $g^+ > g^-$ ($g^+$ и $g^-$ – энергии Гиббса образования, соответственно, анионных и катионных вакансий). На основе этого вывода ниже проводится анализ масс-спектра ионной сублимации монокристалла KI.

В ионных пучках, эмитируемых с поверхности монокристалла KI, зарегистрированы положительные $K^+$ (670 K), $K_2^+$ (700 K), $K_2I^+$ (700 K), $K_3I_2^+$ (820 K) и отрицательные $I^-$ (840 K), $KI_2^-$ (820 K) ионы (в скобках указаны приблизительные пороговые температуры регистрации ионов данного типа). В качестве примера в табл. 2 приведен масс-спектр при 852 K. Там же для сравнения дан масс-спектр, полученный нами ранее [19] при исследовании термической эмиссии ионов из эффузионной ячейки, содержащей поликристаллические образцы йодида калия. При анализе масс-спектров, приведенных в табл. 1, обращают на себя внимание как качественные, так и количественные различия между составами ионных пучков, испускаемых из эффузионной ячейки и с поверхности свободно испаряемого монокристалла. Отметим, что подобные различия масс-спектров в двух различных режимах сублимации кристаллов – свободном и равновесном – являются типичными для всех исследованных ранее галогенидов щелочных ме-

[1] Индекс k означает "knee". Смещение величины $T_k$ в сторону более высоких температур в процессе испарения кристалла, по-видимому, связано с сегрегацией на поверхности примесей двухвалентных металлов, обнаруженной недавно для монокристалла KCl в интервале от 770 до 880 K методом атомно-силовой микроскопии в группе проф. Ванделта, ФРГ (частное сообщение).

**Таблица 2.** Относительная интенсивность ионного тока (в пересчете на суммы изотопных разновидностей) при термической эмиссии KI с открытой поверхности монокристалла (при 852 K) и из эффузионной ячейки (при 850 K)

| $T$, K | $K^+$ | $K_2^+$ | $K_2I^+$ | $K_3I_2^+$ | $I^-$ | $KI_2^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 852 | 100 | 5.5 | 6.4 | $7.1\times10^{-2}$ | $2.9\times10^{-3}$ | $7.6\times10^{-2}$ |
| 850 [19] | 100 | – | 22 | 0.2 | 0.1 | 0.6 |

таллов [9–12]. Так, по сравнению с результатами измерений из ячейки при свободной сублимации значительно снижается интенсивность токов положительных кластерных ионов $K_2I^+$ и $K_3I_2^+$ по отношению к току атомарных ионов $K^+$. Напротив, доля отрицательных кластеров $KI_2^-$ увеличивается по сравнению с долей ионов $I^-$. Важной отличительной особенностью масс-спектров в режиме свободной сублимации является регистрация ионов $K_2^+$, которые не обнаружены в случае эмиссии из ячейки.

С целью наблюдения изменений масс-спектра при постепенном переходе от условий сублимации с открытой поверхности к условиям эффузионных измерений нами проведено изотермическое испарение одного из образцов монокристалла KI при 895 K. Высокая скорость сублимации при данной температуре обеспечивала быстрое опускание (~8 мм/ч) поверхности кристалла внутри канала держателя. При этом происходило увеличение площади испарения по отношению к площади поперечного сечения канала и, тем самым, обеспечивался постепенный переход к условиям, близким к условиям эффузионных измерений. Приведенные на рис. 2 изотермы для ионов $K^+$, $K_2^+$ и $K_2I^+$ демонстрируют увеличение со временем токов $K^+$ и $K_2I^+$ при одновременном, довольно резком падении тока $K_2^+$. Рост токов ионов понятен с точки зрения увеличения эффективной поверхности, эмитирующей ионы. Говоря об изменении относительных интенсивностей ионных токов, отметим, что по истечении часа изотермического испарения отношение ионных токов $K^+$ и $K_2I^+$, полученное при 8 50 K, составило пропорцию 100 : 21, практически совпадающую с данным отношением, характерным для чисто эффузионных измерений (см. табл. 2).

Объяснение изменений химического состава эмитируемых ионных пучков базируется на очевидном утверждении о различии свойств поверхности сублимирующего кристалла в условиях свободного и равновесного испарения. Это различие состоит прежде всего в том, что в равновесных условиях кристаллическая поверхность характеризуется малой плотностью ступеней испарения и поле поверхностного заряда внутри эффузионной ячейки отсутствует. Исходя из этого, нами была предложена гипотеза [8], заключающаяся в том, что поле поверхностного заряда оказывает существенное влияние на: концентрации адионов, локализованных в положениях у ступеней испарения (1), и конфигурацию кластерных ионов (2).

Концентрация адионов у ступеней определяет эффективность реакций ассоциации вида

$$K^+ + KI \Rightarrow K_2I^+, \quad \text{(I)}$$

$$K^+ + K_2I_2 \Rightarrow K_3I_2^+, \quad \text{(II)}$$

$$I^- + KI \Rightarrow KI_2^-, \quad \text{(III)}$$

которые представляют наиболее вероятный механизм образования кластерных ионов. Характер распределения адионов вдоль прилегающей к ступени террасы будет зависеть как от знака избыточного заряда ступеней, так и от величины вектора напряженности поля, создаваемого этим зарядом, в проекции на ось, перпендикулярную ступени и направленную вдоль террасы. Например, в случае KCl при 900 K величина данной про-

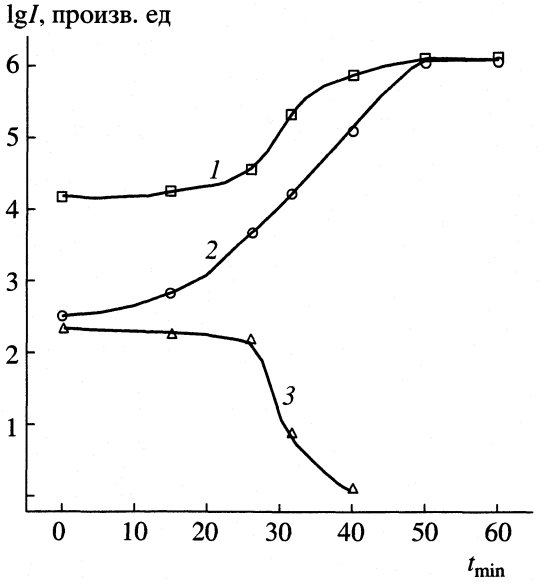



**Рис. 2.** Изотермы эмиссионного тока $I$ ионов $^{39}K^+$ (*1*), $^{39}K_2I^+$ (*2*) и $^{39}K_2^+$ (*3*); $T$ = 895 K.

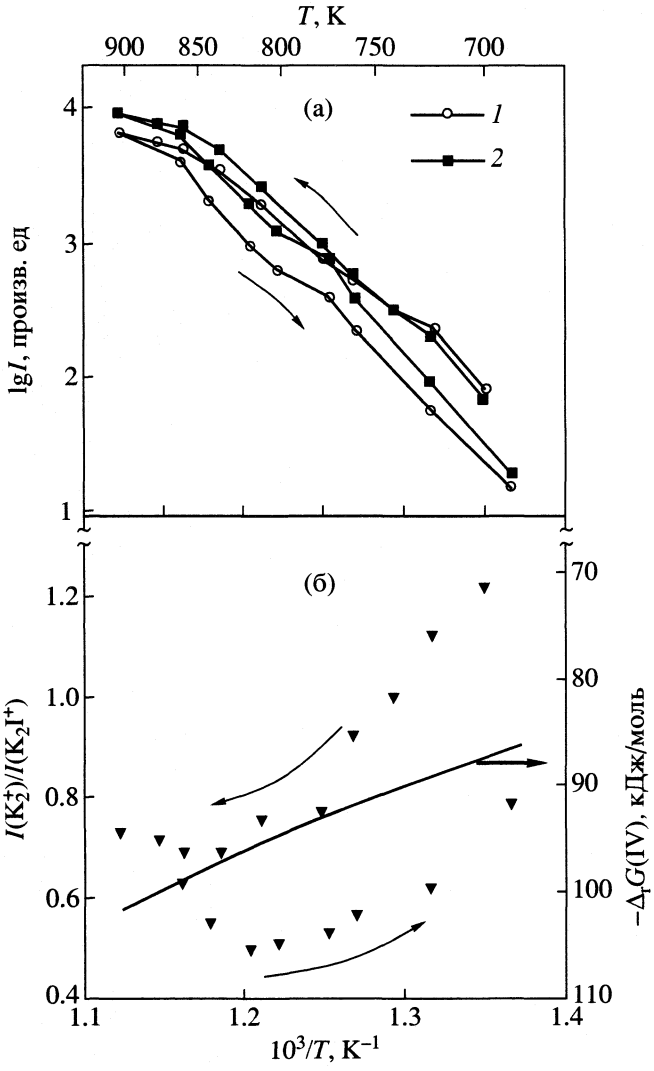



**Рис. 3.** Температурные зависимости тока $I$ (а) ионов $^{39}K_2^+$ (*1*) и $^{39}K_2I^+$ (*2*), эмитируемых с поверхности монокристалла KI, их отношения $I(K_2^+)/I(K_2I^+)$ и изменения энергии Гиббса $\Delta_r G$ (б) газофазной реакции $K_2I^+ = K_2^+ + I$.

екции оценивается значением $10^6$ В/м [20]. Если избыточный заряд ступеней положителен, то в этом случае непосредственно вблизи ступени концентрация положительных адионов $K^+$, образующихся путем отрыва от изломов ступеней, будет мала по сравнению с их концентрацией вблизи незаряженной ступени, и, наоборот, – велика в случае отрицательных ионов $I^-$. Это позволяет объяснить уменьшение относительной интенсивности тока ионов $K_2I^+$ и ее увеличение у ионов $KI_2^-$ по отношению к интенсивности $K^+$ и $I^-$ соответственно.

Наиболее очевидным механизмом образования ионов $K_2^+$ на поверхности кристалла является диссоциация простейших кластеров $K_2I^+$

$$K_2I^+ \Rightarrow K_2^+ + I. \qquad (IV)$$

Ионы $K_2I^+$ могут иметь либо линейную ($D_{\infty h}$), либо угловую ($C_{2v}$) конфигурацию. Если реализуется симметрия $D_{\infty h}$, то диссоциация по реакции (IV) затруднена стерически. В случае симметрии $C_{2v}$ вероятность диссоциации по этому каналу тем выше, чем меньше угол ∠K–I–K.

Согласно ab initio расчетам [21] газообразные ионы $Li_2F^+$ имеют симметрию $D_{\infty h}$. Предположение аналогичной конфигурации для адионов $K_2I^+$ позволяет объяснить отсутствие линий, соответствующих ионам $K_2^+$, в масс-спектрах термической эмиссии из эффузионной ячейки, когда фактор поверхностного заряда элиминирован.

Поляризующее влияние поля поверхностного заряда[2] в соответствии с гипотезой (2) приводит к инверсии поверхностной конфигурации для ионов $K_2I^+$, т.е. энергетически более выгодной для них становится конфигурация $C_{2v}$, характеризуемая малыми значениями ∠K–I–K. Это приводит, соответственно, к увеличению вероятности диссоциации ионов $K_2I^+$ по реакции (IV).

С целью подтверждения данной гипотезы нами измерены температурные зависимости токов $I$ ионов $K_2I^+$ и $K_2^+$ и рассчитаны их отношения (рис. 3). Как видно из рис. 3, зависимость $I(K_2^+)/I(K_2I^+)$–$T$ в цикле нагревание–охлаждение проходит через минимум. Если справедливы диссоциационный механизм (IV) и гипотеза (2), то указанная зависимость должна отражать эффективность реакции диссоциации не только с учетом непосредственно температурного фактора, но и с учетом специфики изменения с температурой электрических свойств поверхности кристалла. Для иллюстрации сказанного на рис. 3 приведен также график зависимости изменения энергии Гиббса ($\Delta_r G$) газофазной реакции (IV), рассчитанной с использованием термохимических величин и термодинамических функций из [19, 23]. Из рис. 3 видно, что $\Delta_r G$ монотонно изменяется с температурой.

Если предположить, что аналогичный характер изменения $\Delta_r G$ можно ожидать и для реакции (IV) на поверхности монокристалла, то образование минимума на зависимости $I(K_2^+)/I(K_2I^+)$–$T$ логично связать с изменением электрических свойств поверхности. Действительно, с увеличением тем-

[2] Экспериментальное доказательство поляризующего эффекта поля поверхностного заряда для нейтральных молекул получено нами при исследовании монокристаллов KCl [22].

пературы в интервале $T > T_k$ происходит увеличение избыточного положительного заряда ступеней [5] и, как следствие, усиливается вышеупомянутый поляризующий эффект, приводящий к возрастанию степени диссоциации ионов $K_2I^+$ с образованием $K_2^+$. Это позволяет, таким образом, объяснить образование минимума на зависимости $I(K_2^+)/I(K_2I^+)$–$T$. Данное объяснение основано на аргументации, которая позволила удовлетворительно интерпретировать масс-спектры ионной сублимации и при исследовании монокристалла KBr [8] с отрицательным поверхностным зарядом в собственной области температур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Stoneham A.M.* // Cryst. Latt. Def. And Amorph. Mat. 1987. V. 14. P. 173.
2. *Hudson R.A., Farlow G.C., Slifkin L.M.* // Ibid. 1987. V. 15. P. 239.
3. *Harris L.B., Fiasson J.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4585.
4. *Ohgami J., Sugawara J., Morita S. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 2734.
5. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // Surf. Sci. 2000. V. 458. P. 106.
6. *Kawano H., Kamidoi S., Shimizu H.* // Rev. Sci. Instrum. 1996. V. 67. P. 1387.
7. *Jacobs P. W. M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1989. V. 5. P. 415.
8. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // Phil. Mag. B. 2000. V. 80. P. 1653.
9. *Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A.* // J. Mater. Synthesis Processing. 1999. V. 7. P. 379.
10. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 126. P. 185.
11. *Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 381.
12. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 202. P. 121.
13. *Ecklin D., Nadler C., Rossel J.* // Helv. Phys. Acta. 1964. V. 37. P. 692.
14. *Першиц Я.Н., Павлов Е.В.* // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 1125.
15. *Jain S.C., Parashar D.C.* // J. Phys. C. 1969. V. 2. P. 167.
16. *Chandra S., Rolfe J.* // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 397.
17. *Boswarva I.M., Lidiard A.B.* // Phil. Mag. 1967. V. 16. P. 805.
18. *Rao K.J., Rao C.N.R.* // Phys. Status Solidi. 1968. V. 28. P. 157.
19. *Бурдуковская Г.Г., Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Краснов К.С.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3020.
20. *Бутман М.Ф.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 7. В печати.
21. *Gutowski M., Simons J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1308.
22. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.*// Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 194. P. 69.
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1002–1006*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 547.979.733:541.1*

# ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ГИДРОБРОМИДОВ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ α,α-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ, ИХ ФУРИЛ-, ТИЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ И КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ(II)

**© 2003 г. О. М. Чернова, М. Б. Березин, Е. В. Антина**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

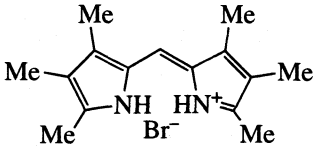
Термогравиметрическим методом исследованы особенности термоокислительной деструкции гидробромидов алкилзамещенных α,α-дипирролилметенов, их фурил- и тиенилпроизводных, а также комплексов цинка(II) с дипирролилметенами, содержащими различное число метильных заместителей в пиррольных фрагментах молекул. Показано, что уменьшение числа алкильных заместителей и понижение симметрии молекулярной структуры приводят к снижению термической устойчивости солей и комплексов дипирролилметенов. Отмечено, что замещение в одном из пиррольных фрагментов молекулы хромофора кислорода на азот или серу обусловливает повышение термической устойчивости гидробромида тиенильного производного в сравнении с солями соответствующего дипирролилметена и его фурильного аналога.

Функциональные производные пятичленных гетероциклических соединений – пиррола, фурана и тиофена – входят в состав разнообразных природных биологически активных веществ и представляют значительный интерес в связи с их использованием для получения фармацевтических препаратов, а также природных и синтетических порфиринов путем препаративного тепмлатного синтеза на матрицах из ионов различных *d*-металлов [1, 2]. Молекулы многих природных линейных полипиррольных пигментов (билирубин и др.) и их синтетических аналогов, используемых в фармакологии, содержат дипирролилметеновый фрагмент, придающий данным соединениям уникальные биохимические свойства. Кроме того, линейные ди- и тетрапиррольные молекулы являются простетическими группами ряда хромопротеинов, в том числе фитохрома и дезаминазы, выполняющих в живых организмах важнейшие ферментативные функции [3].

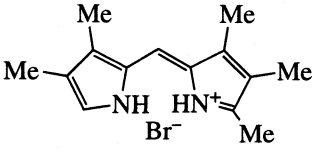
Замещение атома азота в одном из пятичленных циклов дипирролилметена на серу или кислород обусловливает переход к сопряженным циклическим системам, включающим, соответственно, тиофеновые или фурановые циклы. Такие молекулы используются для синтеза аналогов порфиринов, аннуленов и других классов хромофорных соединений, обладающих свойствами хелатагентов. Все это создает широкие возможности для поиска новых эффективных хелатных лигандов и биологически активных веществ путем направленной модификации структуры хромофора в молекулах дипирролилметенов.

Тем не менее, физико-химические свойства дипирролилметенов и их функциональных производных систематически не исследовались. Известно [3], что дипирролилметены являются эффективными хелатными лигандами по отношению к ионам *d*-металлов, образуют соли с минеральными кислотами, которые находят широкое применение в препаративном синтезе в связи с тем, что их устойчивость к термоокислению значительно выше, чем соответствующих свободных оснований дипирролилметенов.

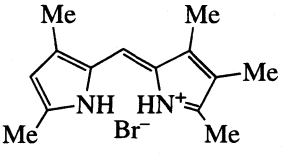
Структурные особенности молекулы дипирролилметена обусловливают возможности синтеза разнообразных изомеров и замещенных производных соединений. Изомерия дипирролилметенов может быть связана с различным расположением гетероатомов (2.2'; 2.3'; 3.3') в пятичленных циклах по отношению к метиновому мостику (α,α-; α,β-; β,β-изомеры), природой и расположением алкильных заместителей в пиррольных фрагментах молекул, а также природой гетероатома в одном из пятичленных циклов



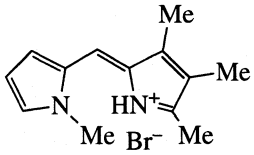

(I · HBr),



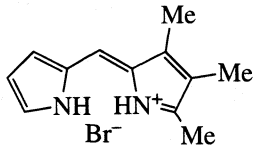

(II · HBr),



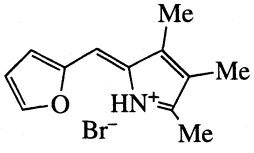

(III · HBr),



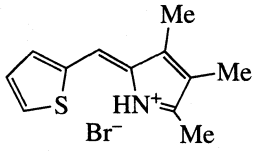

(IV · HBr),



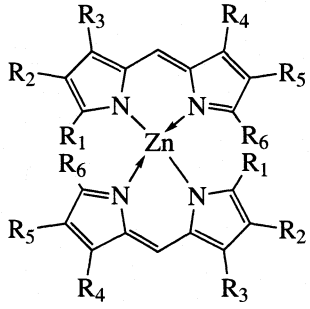

(V · HBr),




(VI · HBr),




(VII · HBr),




$Zn(I)_2$, $Zn(II)_2$, $Zn(III)_2$, $Zn(IV)_2$, $Zn(V)_2$.

В связи с тем, что практическое использование дипирролилметенов и их замещенных производных в препаративной и других областях химии требует наличия четких представлений о влиянии молекулярной структуры хромофора на термическую устойчивость данных соединений, в настоящей работе с использованием термогравиметрического метода изучены особенности процессов термоокислительной деструкции ряда гидробромидов алкилзамещенных дипирролилметенов (соединения I · HBr–V · HBr), фурильного и тиенильного аналогов дипирролилметена V · HBr (соединения VI · HBr и VII · HBr соответственно) и комплексов Zn(II) с анионами хелатных лигандов I–V.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3',4,4',5,5'-гексаметилдипирролилметен гидробромид (I · HBr) синтезировали в соответствии с методикой [4].

*3,3',4,4',5-пентаметилдипирролилметен гидробромид (II · HBr)*: 0.75 г (6.9 ммоль) 2,3,4-триметилпиррола и 0.85 г (6.9 ммоль) 2-формил-3,4-диметилпиррола растворяли в 15 мл метанола, прибавляли 1 мл концентрированной HBr и перемешивали 2 ч при температуре ~20°C. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром и высушивали (выход 1.7 г, 84%).

*3,3',4,5,5'-пентаметилдипирролилметен гидробромид (III · HBr)*: 0.75 г (6.9 ммоль) 2,3,4-триметилпиррола и 0.84 г (6.9 ммоль) 2,4-диметил-5-формилпиррола растворяли в 15 мл метанола, затем прибавляли 1 мл концентрированной HBr и перемешивали в течение 1 ч при температуре ~20°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром и высушивали (выход 1.6 г, 79%).

*1',3,4,5-тетраметилдипирролилметен гидробромид (IV · HBr)*: 1.45 г (10.6 ммоль) 2,3,4-триметил-5-формилпиррола и 0.86 г (10.6 ммоль) N-метилпиррола растворяли в 30 мл метанола, прибавляли 2 мл концентрированной HBr и перемешивали 1 ч при температуре ~20°C. Смесь разбавляли эфиром, осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали (выход 1.75 г, 59%).

*3,4,5-триметилдипирролилметен гидробромид (V · HBr)*: 2 г (18.3 ммоль) 2,3,4-триметилпиррола и 1.8 г (18.9 ммоль) 2-пирролальдегида растворяли в 20 мл метанола. Затем при перемешивании прибавляли 3 мл концентрированной HBr. Смесь перемешивали 2 ч при температуре ~20°C, осадок отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром, бензолом и высушивали (выход 3.3 г, 68%).

*3',4',5'-триметил-2-фурилпирролилметен гидробромид (VI · HBr)*: 2 г (18.3 ммоль) 2,3,4-триметилпиррола и 1.6 мл (19.3 ммоль) фурфурола растворяли в 20 мл метанола, затем при перемешивании прибавляли 3 мл концентрированной HBr. Смесь перемешивали 2 ч при температуре ~20°C, осадок отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром и высушивали (выход 3.1 г, 63%).

*3',4',5'-триметил-2-тиенилпирролилметен гидробромид (VII · HBr)*: 2 г (18.3 ммоль) 2,3,4-

**Таблица 1.** Процессы термоокислительной деструкции соединений L · HBr

| L | Процесс разложения соли | | | Термоокислительная деструкция L | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t$, °C | $\Delta_{теор}$, % | $\Delta_{эксп}$, % | $t_н$, °C | $t_{max}$, °C | $t_к$, °C |
| I | 255 | 26.2 | 26.7 | 310 | 490 | 565 |
| II | 240 | 27.4 | 27.1 | 290 | 520 | 610 |
| III | 200 | 27.4 | 27.0 | 320 | 552 | 651 |
| IV | 195 | 28.8 | 26.1 | 265 | 290 | 675 |
| V | 130 | 30.3 | 29.9 | 300 | 510 | 550 |
| VI | 127 | 30.1 | 29.2 | 208 | 306 | 637 |
| VII | 168 | 28.4 | 26.3 | 320 | 570 | 660 |

Обозначения: $t$ – начало процесса разложения гидробромида, $t_н$ – начало процесса разложения молекулы хромофора, $t_{max}$ – температура максимального экзоэффекта, $t_к$ – температура окончания процесса деструкции, $\Delta_{теор}$ и $\Delta_{эксп}$ – теоретическое и экспериментальное значения убыли массы гидробромида в процессе разрушения соли.

триметилпиррола и 1.8 мл (19.5 ммоль) 2-тиофенальдегида растворяли в 20 мл метанола, добавляли 3 мл концентрированной HBr и перемешивали 2 ч при температуре ~20°C. Продукт отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром, бензолом и высушивали (выход 2.5 г, 48%). Характеристики электронных спектров поглощения и спектров ЯМР $^1$H соответствовали литературным данным [5].

Комплексы Zn(II) с соединениями I · HBr–V · HBr получали в соответствии с [3, 6] реакцией соединений I · HBr–V · HBr с ацетатом цинка в мольном соотношении 1 : 1.3 в кипящем метаноле в течение 5–10 мин. Реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и высушивали при 100°C и пониженном давлении до постоянной массы.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе 1000D (MOM, Венгрия) в неизотермическом режиме со скоростью нагрева 2.5 или 5 K/мин в интервале 15–1000°C. Масса кристаллических образцов составляла 15–40 мг.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования особенностей процессов термоокислительной деструкции соединений (I · HBr–VII · HBr) представлены в табл. 1. В качестве примера на рис. 1, 2 отражены дериватограммы соединений V · HBr и VII · HBr. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс термоокислительной деструкции гидробромидов изученных соединений характеризуется двумя основными стадиями. Первая стадия в зависимости от молекулярной структуры соединения начинается в интервале от 127 до 255°C (табл. 1) и связана с процессом разложения соли и удаления из кристаллического образца газообразного HBr. Об этом свидетельствуют эндотермические пики на кривой ДТА и соответствие экспериментального значения убыли массы образца на данном этапе и теоретического значения массы HBr в составе исходной навески соли.

Процесс термоокислительной деструкции органической молекулы хромофора начинается сразу после удаления бромистоводородной кислоты и характеризуется экзотермическими пиками на кривой ДТА, количество которых в зависимости от молекулярной природы соединения колеблется от одного до трех (рис. 1, 2).

Анализ полученных данных позволяет выделить два основных фактора, влияющих на особенности протекания процессов термической деструкции соединений I · HBr –VII · HBr. Первый фактор связан с расположением метильных заместителей в молекуле α,α-дипирролилметена и может быть рассмотрен на примере соединений I · · HBr–V · HBr. Анализ данных по температурам разрушения соли и удаления гидробромида свидетельствует, что уменьшение числа и симметрии расположения метильных групп в одном из пиррольных колец молекулы дипирролилметена сопровождается существенным уменьшением устойчивости соответствующих гидробромидов в ряду: I · HBr > II · HBr > III · HBr > IV · HBr > V · HBr. Причем, температура термодеструкции соли N-метилзамещенного дипирролилметена (IV · HBr) на 65°C выше, чем для соли дипирролилметена, содержащего в данном пиррольном фрагменте незамещенную >NH-группу (V · HBr). Очевидно, что наблюдаемое повышение температуры удаления HBr свидетельствует об упрочнении связи неорганической молекулы с хромофором и обусловлено строгой локализацией гидробромида около атома азота одного пиррольного кольца в составе соли N-метилзамещенного дипирролилметена. Следует также отметить, что полученные ранее данные [7] по электронным спектрам поглощения соединений I · HBr–V · HBr в хлористом метилене свидетельствуют, что в указанном выше ряду соединений наблюдается гипсохромное смещение (до 20 нм) длинноволновой полосы поглощения, сопровождающееся гипохромным эффектом. Это свидетельствует о неравноценности α- и β-положений пиррольных ядер, включенных в общую сопряженную систему дипирролилметена, что, по-видимому, также оказывает влияние на термическую устойчивость соответствующих молекулярных конфигураций.

Результаты исследования особенностей процессов термоокислительной деструкции комплексов цинка(II) с дипирролилметенами I–V представлены в табл. 2, пример дериватограммы для комплекса $Zn(II)_2$ отражен на рис. 3. Дериватограммы

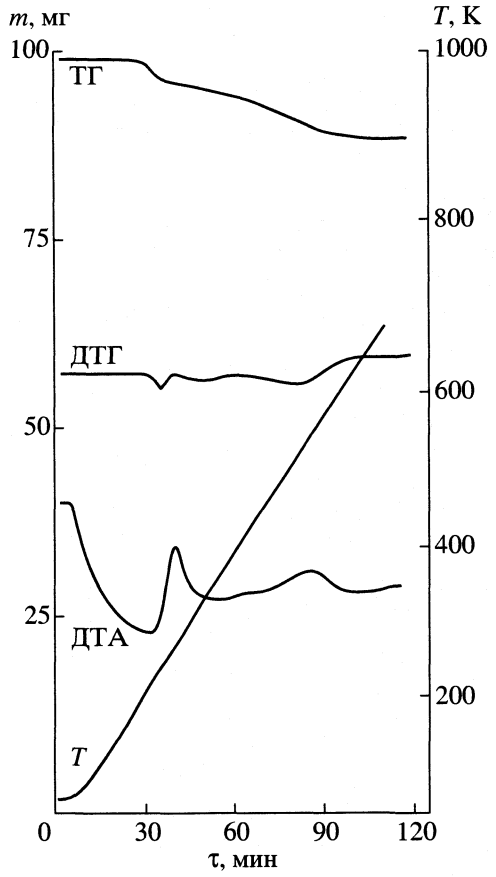



**Рис. 1.** Дериватограмма соли V · HBr: ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, $T$ – температура.

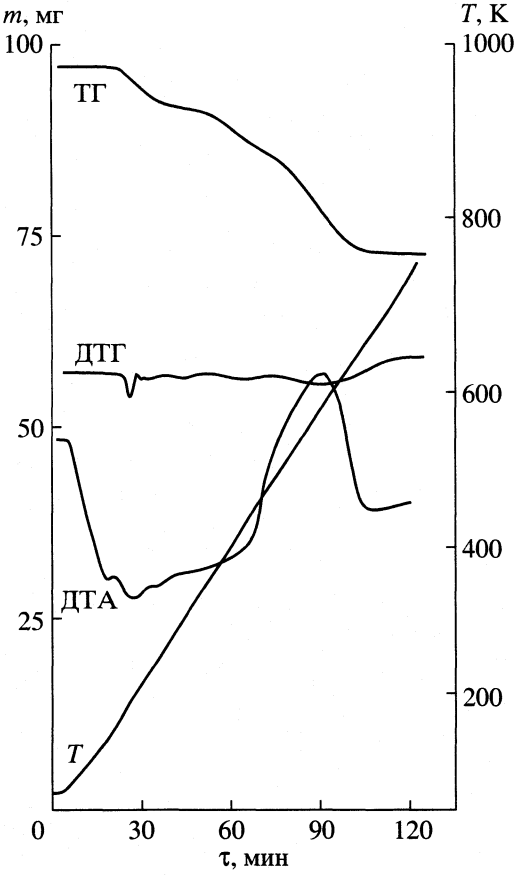



**Рис. 2.** Дериватограмма соли VII · HBr. Обозначения см. рис. 1.

комплексов свидетельствуют о их более высокой устойчивости к термоокислению в сравнении с солями соответствующих лигандов дипирролилметенов. Термодеструкция комплексов заканчивалась образованием ZnO. Причем, наблюдаемая убыль массы пигмента и регистрируемая масса остатка оксида металла во всех случаях хорошо согласуются с расчетными данными для комплексов, содержащих два аниона лиганда дипирролилметена и один катион металла. Таким образом, из полученных данных следует, что в кристаллах, так же как и в растворах [3], ион $Zn^{2+}$ образует с лигандами указанных соединений комплексы состава 1 : 2. Понижение термической устойчивости комплексов дипирролилметенов наблюдается в ряду соединений: $Zn(I)_2 > Zn(II)_2 > Zn(III)_2 > Zn(IV)_2 > Zn(V)_2$, в котором положение лигандов дипирролилметенов сохраняется неизменным в сравнении с приведенным выше рядом для их солей. Это позволяет сделать вывод, что основной причиной, приводящей к понижению термической устойчивости как солей, так и металлокомплексов изученных дипирролилметенов является уменьшение количества и симметрии расположения алкильных заместителей в пиррольных фрагментах хромофора.

Второй фактор, оказывающий влияние на термоустойчивость солей изученных соединений, обусловлен природой гетероатома в одном из пиррольных фрагментов, что наглядно подтверждается результатами, полученными для соединений V · HBr–VII · HBr. Как следует из приве-

**Таблица 2.** Термоокислительная деструкция комплексов цинка(II) с дипирролилметенами I–V

| Комплекс | $t_н$, °C | $t_м$, °C | $t_к$, °C | $\Delta_{теор}$, % | $\Delta_{эксп}$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $Zn(I)_2$ | 270 | 510 | 560 | 15.64 | 15.12 |
| $Zn(II)_2$ | 245 | 490 | 545 | 16.54 | 16.95 |
| $Zn(III)_2$ | 230 | 480 | 520 | 16.54 | 16.11 |
| $Zn(IV)_2$ | 210 | 460 | 550 | 17.54 | 17.37 |
| $Zn(V)_2$ | 170 | 455 | 530 | 18.67 | 18.89 |

Обозначения: $t_н$ – температура начала деструкции, $t_м$ – максимального экзоэффекта, $t_к$ – окончания процесса деструкции, $\Delta_{теор}$ и $\Delta_{эксп}$ – теоретическое и экспериментальное значения массы оксида.

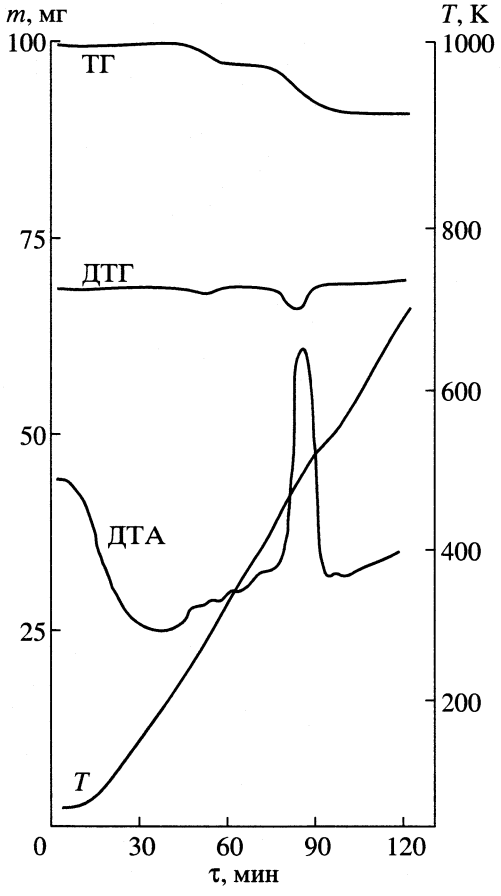



**Рис. 3.** Дериватограмма комплекса $Zn(II)_2$. Обозначения см. рис. 1.

денных выше формул, соединения V · HBr–VII · HBr имеют одинаковое строение алкилзамещенного пиррольного фрагмента, но различаются природой гетероатома в незамещенном пятичленном цикле. Известно [1, 2], что ароматичность пятичленных циклов уменьшается в ряду: тиофен > > пиррол > фуран. Данные [7] также свидетельствуют об уменьшении ароматичности и усилении локализации протона гидробромида на атоме азота пиррольного фрагмента соединений V · HBr–VII · HBr по сравнению с гексаметилдипирролилметеном в составе соли I · HBr. Очевидно, эти особенности молекулярной структуры и физико-химических свойств соединений V · HBr–VII · HBr объясняют тот экспериментальный факт, что термическая устойчивость как самих гидробромидов ($t$°C), так и органических молекул ($t_н$°C) в составе соли падает с уменьшением ароматичности хромофора, обусловленном заменой серы на азот и кислород, т.е. в ряду соединений: VII · HBr > > V · HBr > VI · HBr.

Таким образом, проведенное исследование показало, что термическая устойчивость исследованных соединений в значительной степени определяется расположением и количеством алкильных заместителей (метильных групп) в пиррольных фрагментах молекул, а также существенно зависит от природы гетероатома и ароматичности молекулы хромофора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1985. Т. 8. С. 332.
2. Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1985. Т. 9. С.117.
3. *Falk H.* The Chemistry of linear oligopyrroles and Bile Pigments. N. Y.: Springer, 1989. 621 p.
4. *Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* // Журн. орган. химии. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 2040.
5. *Березин М.Б., Чернова О.М., Пашанова Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1370.
6. *Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др.* // Журн. прикладн. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 1. С. 84.
7. *Berezin M.B., Chernova O.M., Shatunov P.A. et al.* // Molecules. 2000. № 5. P. 809.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1007–1013*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 536.75*

# РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ СИСТЕМ МНОГИХ ЧАСТИЦ ПО МЕТОДУ БОГОЛЮБОВА

**© 2003 г. И. П. Базаров, П. Н. Николаев**

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

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

Получены выражения для теплоемкости при постоянном объеме и теплоемкости при постоянном давлении через простейшие статистические операторы комплексов молекул.

Теплоемкость является одной из наиболее важных характеристик систем многих частиц как для теоретического описания таких систем, так и для многих практических приложений [1–3]. Цель данной работы – получение общего выражения для теплоемкости при постоянном объеме и теплоемкости при постоянном давлении через простейшие операторы комплексов молекул, т.е. по методу Боголюбова [4]. Данный подход позволяет решить ряд проблем точного количественного описания калорических свойств различных веществ. Такое общее квантово-механическое рассмотрение, безусловно, актуально и вследствие возрастания в последние годы интереса к макроскопическим квантовым эффектам [5–7].

Как известно, теплоемкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1 K, т.е.

$$C = \delta Q/dT. \qquad (1)$$

Теплоемкость является функцией процесса: одна и та же система в зависимости от происходящего в ней при нагревании процесса обладает различными теплоемкостями. Значение $C$ изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

В принципе, первое начало термодинамики позволяет найти значения различных теплоемкостей и установить связь между ними, если известны термическое и калорическое уравнения состояния системы. Будем считать, что рассматриваемая система состоит из $N$ одинаковых молекул, находящихся в объеме $V$ при температуре $T$ и взаимодействующих посредством центральных сил, характеризуемых парным потенциалом $\Phi(|q_1 - q_2|)$. Тогда калорическое уравнение состояния определяется через одночастичный $R_1(1)$ и двухчастичный $R_2(1, 2)$ операторы комплексов молекул

$$U = \operatorname*{Tr}_1 T(1)R_1(1) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{1,2}\Phi(|q_1 - q_2|)R_2(1, 2), \qquad (2)$$

где $U$ – внутренняя энергия, $q_i$ – вектор, определяющий положение $i$-й молекулы ($i = 1, \ldots, N$) и имеющий компоненты $q_i^\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$),

$$R_s(1, 2, \ldots, s) = \frac{N\ldots(N-s+1)\operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,N}\exp(-H(1, 2, \ldots, N)/\theta)}{\operatorname*{Tr}_{1,\ldots,N}\exp(-H(1, 2, \ldots, N)/\theta)},$$

$H(1, 2, \ldots, N)$ – гамильтониан системы,

$$H(1, 2, \ldots, N) = \sum_{i=1}^{N} T(i) + \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|q_i - q_j|),$$

$T(i)$ – оператор кинетической энергии $i$-й частицы

$$T(i) = \sum_{\alpha=1}^{3} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}},$$

$\theta = kT$ ($k$ – постоянная Больцмана).

Для определения термического уравнения состояния воспользуемся $\lambda$-преобразованием: при пропорциональном расширении линейных размеров области

$$p = \frac{\theta}{3VZ}\left\{\frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda}\right\}_{\lambda=1},$$

где $Z(\lambda)$ обозначает статистическую сумму, соответствующую изменению линейных размеров в $\lambda$ раз:

$$Z(\lambda) = \operatorname*{Tr}_{1,\ldots,N}\exp\left\{-\left[\frac{1}{\lambda^2}\sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}} + \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(\lambda|q_i - q_j|)\right]/\theta\right\}.$$

Отсюда имеем

$$\frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\theta}\operatorname*{Tr}_{1,\ldots,N}\left[\frac{2}{\lambda^3}\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}} + \sum_{1\le i<j\le N}|q_i-q_j|\Phi'(\lambda|q_i-q_j|)\right]\times$$

$$\times\exp\left\{-\left[\frac{1}{\lambda^2}\sum_{i=1}^{N}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}} + \sum_{1\le i<j\le N}\Phi(\lambda|q_i-q_j|)\right]\Big/\theta\right\}.$$

и тогда

$$\left\{\frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda}\right\}_{\lambda=1} = -\frac{1}{\theta}\operatorname*{Tr}_{1,\ldots,N}\left[2\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}} + \sum_{1\le i<j\le N}|q_i-q_j|\Phi'(|q_i-q_j|)\right]\times$$

$$\times\exp\left\{-\left[\sum_{i=1}^{N}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha^2}} + \sum_{1\le i<j\le N}\Phi(|q_i-q_j|)\right]\Big/\theta\right\}.$$

Теперь окончательно можно записать

$$p = \frac{2}{3V}\operatorname*{Tr}_1 T(1)R_1(1) - \frac{1}{6V}\operatorname*{Tr}_{1,2}|q_1-q_2|\Phi'(|q_1-q_2|)R_2(1,2). \quad (3)$$

Из уравнения первого начала

$$\delta Q = dU + pdV$$

и (1) получаем

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}.$$

Отсюда теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V \quad (4)$$

и при постоянном давлении –

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5)$$

Из (2) и (4) имеем

$$\frac{C_V}{k} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \operatorname*{Tr}_1 T(1)\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta}\right)_V + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{1,2}\Phi(|q_1-q_2|)\left(\frac{\partial R_2(1,2)}{\partial \theta}\right)_V, \quad (6)$$

Вычислим производные:

$$\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta}\right)_V = \frac{1}{\theta^2}\Big(T(1)R_1(1) + \operatorname*{Tr}_2 T(2)(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \operatorname*{Tr}_2\Phi(|q_1-q_2|)R_2(1,2) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{2,3}\Phi(|q_2-q_3|)(R_3(1,2,3) - R_1(1)R_2(2,3))\Big), \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial R_2(1,2)}{\partial \theta}\right)_V = \frac{1}{\theta^2}\Big(H(1,2)R_2(1,2) + \operatorname*{Tr}_3 T(3)(R_3(1,2,3) - R_2(1,2)R_1(3)) + \operatorname*{Tr}_3(\Phi(|q_1-q_3|) + \Phi(|q_2-q_3|))R_3(1,2,3) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{3,4}\Phi(|q_3-q_4|)(R_4(1,2,3,4) - R_2(1,2)R_2(3,4))\Big). \quad (8)$$

Подставляя (7) и (8) в (6), окончательно имеем

$$C_V/k = \frac{1}{\theta^2}\Big(\operatorname*{Tr}_1 T^2(1)R_1(1) + \operatorname*{Tr}_{1,2} T(1)T(2)(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \operatorname*{Tr}_{1,2} T(1)\Phi(|q_1-q_2|)R_2(1,2) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{1,2,3} T(1)\Phi(|q_2-q_3|)(R_3(1,2,3) - R_1(1)R_2(2,3)) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{1,2}\Phi(|q_1-q_2|)H(1,2)R_2(1,2) + \frac{1}{2}\operatorname*{Tr}_{1,2,3}\Phi(|q_1-q_2|)T(3)(R_3(1,2,3) - R_2(1,2)R_1(3)) + \operatorname*{Tr}_{1,2,3}\Phi(|q_1-q_2|)\Phi(|q_1-q_3|)\times R_3(1,2,3) + \frac{1}{4}\operatorname*{Tr}_{1,2,3,4}\Phi(|q_1-q_2|)\Phi(|q_3-q_4|)\times (R_4(1,2,3,4) - R_2(1,2)R_2(3,4))\Big). \quad (9)$$

Используя второе начало, выражение (5) можно представить в виде

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{NT}{\rho^2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = k\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \frac{kN\theta}{\rho^2}\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V^2\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_\theta. \quad (10)$$

Найдем производные, входящие в (10), на основе точных соотношений. Так, из (3) получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V = \frac{2}{3V}\mathrm{Tr}_1 T(1)\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta}\right)_V - \frac{1}{6V}\mathrm{Tr}_{1,2}|q_1-q_2|\times \quad (11)$$
$$\times \Phi'(|q_1-q_2|)\left(\frac{\partial R_2(1,2)}{\partial \theta}\right)_V.$$

Подставляя (7) и (8) в (11), находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V = \frac{2}{3V\theta^2}\Big(\mathrm{Tr}_1 T^2(1)R_1(1) + \mathrm{Tr}_{1,2} T(1)T(2)\times$$
$$\times (R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \mathrm{Tr}_{1,2} T(1)\Phi(|q_1-q_2|)\times$$
$$\times R_2(1,2) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}_{1,2,3} T(1)\Phi(|q_2-q_3|)(R_3(1,2,3) -$$
$$- R_1(1)R_2(2,3))\Big) - \frac{1}{6V\theta^2}\Big(\mathrm{Tr}_{1,2}|q_1-q_2|\Phi'(|q_1-q_2|)\times$$
$$\times H(1,2)R_2(1,2) + \mathrm{Tr}_{1,2,3}|q_1-q_2|\Phi'(|q_1-q_2|)\times \quad (12)$$
$$\times T(3)(R_3(1,2,3) - R_2(1,2)R_1(3)) +$$
$$+2\,\mathrm{Tr}_{1,2,3}|q_1-q_2|\Phi'(|q_1-q_2|)\Phi(|q_2-q_3|)R_3(1,2,3) +$$
$$+\frac{1}{2}\mathrm{Tr}_{1,2,3,4}|q_1-q_2|\Phi'(|q_1-q_2|)\Phi(|q_3-q_4|)\times$$
$$\times (R_4(1,2,3,4) - R_2(1,2)R_2(3,4))\Big).$$

Для определения производной $(\partial\rho/\partial p)_T$ найдем флуктуацию плотности через операторы комплексов молекул. Для этого рассмотрим систему $N_G$ одинаковых молекул, находящихся в объеме $G$ при температуре $T$. Пусть $V$ – область, лежащая внутри $G$: $V \subset G$. Введем функцию

$$f_G(q) = \begin{cases} 1, & q \in V, \\ 0, & q \notin V. \end{cases}$$

Тогда число молекул в объеме $V$ будет

$$N_V = \sum_{1 \le i \le N_G} f_G(q),$$

его среднее значение

$$\overline{N_V} = \mathrm{Tr}_1 f_V(q_1)R_1(1) \equiv N.$$

Для флуктуации числа частиц в объеме $V$ имеем

$$\overline{(N_V - \overline{N_V})^2} = \mathrm{Tr}R_N\left(\sum_{1 \le i \le N_G}(f_G(q_i) - \alpha)\right)^2,$$

где

$$\alpha = \frac{1}{N_G}\mathrm{Tr}_1 f_V(q_1)R_1(1).$$

Преобразуем данное выражение:

$$\overline{(N_V - \overline{N_V})^2} = \mathrm{Tr}R_N \sum_{\substack{1 \le i \le N_G \\ 1 \le j \le N_G}} (f_V(q_i) - \alpha)(f_V(q_j) - \alpha) =$$
$$= 2\mathrm{Tr}R_N \sum_{1 \le i < j \le N_G} (f_V(q_i) - \alpha)(f_V(q_j) - \alpha) +$$
$$+\mathrm{Tr}R_N \sum_{1 \le i \le N_G} (f_V(q_i) - \alpha)^2.$$

Окончательно получаем

$$\overline{(N_V - \overline{N_V})^2} = \mathrm{Tr}_{1,2} R_2(1,2)(f_V(q_1) - \alpha)\times$$
$$\times (f_V(q_2) - \alpha) + \mathrm{Tr}_1 R_1(1)(f_V(q_1) - \alpha)^2$$

или

$$\overline{(N_V - \overline{N_V})^2} = \mathrm{Tr}_{1(V)} R_1(1)\left\{1 - \frac{1}{N_G}\mathrm{Tr}_{1(V)} R_1(1)\right\} +$$
$$+ \mathrm{Tr}_{1,2(V)}\left(R_2(1,2) - \left(1 - \frac{1}{N_G}\right)R_1(1)R_1(2)\right) =$$
$$= \overline{N_V}\left(1 - \frac{\overline{N_V}}{N_G}\right) +$$
$$+ \mathrm{Tr}_{1,2(V)}\left(R_2(1,2) - \left(1 - \frac{1}{N_G}\right)R_1(1)R_1(2)\right).$$

Всегда можно выбрать $V$ так, что $V \ll G$ и одновременно $V$ – макроскопический объем. Тогда $\overline{N_V}/N_G \ll 1$. Как известно,

$$\overline{(N_V - \overline{N_V})^2} = kT\partial N/\partial\mu,$$

где $\mu$ – химический потенциал. Но, с другой стороны,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T.$$

Здесь $v = V/N = 1/\rho$. Тогда окончательно в статистическом пределе имеем

$$kT\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 1 + \frac{1}{N}\mathrm{Tr}_{1,2}(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)). \quad (13)$$

В выражении (13) все операции относятся к объему $V$, поэтому дополнительные указания на него опущены.

Таким образом, соотношение (10) совместно с (12) и (13) определяет теплоемкость при постоянном объеме через частичные матрицы плотности. Подставляя (12) и (13) в (10), окончательно имеем

$$C_p = C_V + \frac{kN}{\rho^2}\left\{1 + \frac{1}{N}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2}[R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)]\right\}\times$$

$$\times\left\{\frac{2}{3V\theta^2}\left[\mathop{\mathrm{Tr}}_{1}T^2(1)R_1(1) + \mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2}T(1)T(2)\times\right.\right.$$

$$\times(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2}T(1)\Phi(|q_1 - q_2|)\times$$

$$\times R_2(1,2) + \frac{1}{2}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,3}T(1)\Phi(|q_2 - q_3|)\times$$

$$\left.\times(R_3(1,2,3) - R_1(1)R_2(2,3))\right] -$$

$$-\frac{1}{6V\theta^2}\left[\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2}|q_1 - q_2|\Phi'(|q_1 - q_2|)H(1,2)R_2(1,2) + (14)\right.$$

$$+\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,3}|q_1 - q_2|\Phi'(|q_1 - q_2|)T(3)\times$$

$$\times(R_3(1,2,3) - R_2(1,2)R_1(3)) +$$

$$+2\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,3}|q_1 - q_2|\Phi'(|q_1 - q_2|)\Phi(|q_2 - q_3|)R_3(1,2,3) +$$

$$+\frac{1}{2}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,3,4}|q_1 - q_2|\Phi'(|q_1 - q_2|)\Phi(|q_3 - q_4|)\times$$

$$\left.\left.\times(R_4(1,2,3,4) - R_2(1,2)R_2(3,4))\right]\right\}.$$

Выражения (9) и (14) являются искомыми для теплоемкости при постоянном объеме и теплоемкости при постоянном давлении соответственно. В классической области полученные выражения переходят в соответствующие соотношения для систем, подчиняющихся законам классической механики [6], которые чаще всего рассматриваются для однородной фазы. Здесь удобно использовать функции распределения Боголюбова $F_s(q_1, \ldots, q_s)$ (так называемые "видовые функции"), связанные с "родовыми" функциями распределения $\rho_s(q_1, \ldots, q_s)$ соотношениями

$$\rho_s(q_1, \ldots, q_s) = \frac{N!}{(N-s)!V^s}F_s(q_1, \ldots, q_s),$$
$$s = 1, 2, \ldots.$$

Для однородной фазы

$$F_1(q) = 1, \quad F_2(q_1, q_2) = \mu(|q_1 - q_2|).$$

Поэтому (13) принимает вид

$$kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty(\mu(r) - 1)r^2dr.$$

Аналогичным образом преобразуются и соотношения (9) и (12), и они совпадают с найденными ранее из классической статистической термодинамики [8].

При рассмотрении ряда явлений, например, полиморфных превращений, наряду с двухчастичными необходимо учитывать и многочастичные взаимодействия [9–11]. В этом случае гамильтониан системы при учете взаимодействий до $p$-частичных включительно имеет вид

$$H(1, 2, \ldots, N) = \sum_{i=1}^{N}T(i) +$$

$$+\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\sum_{i_1\ne i_2\ne\ldots\ne i_s}\Phi_s(q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots, q_{i_s}).$$

Калорическое уравнение тогда принимает вид

$$U = \mathop{\mathrm{Tr}}_{1}T(1)R_1(1) +$$
$$+\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s(q_1, q_2, \ldots, q_s)R_s(1, 2, \ldots, s), \quad (15)$$

т.е. для полного определения данного соотношения необходимо знать операторы комплексов молекул до $p$-частичного включительно (для двухчастичных взаимодействий $p = 2$). Отметим, что выражение (15) справедливо и для нецентральных взаимодействий.

Термическое уравнение состояния получим с помощью использованного выше $\lambda$-преобразования. В результате получим

$$p = \frac{2}{3V}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1}T(1)R_1(1) -$$

$$-\frac{1}{3V}\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\mathop{\mathrm{Tr}}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s'(q_1, q_2, \ldots, q_s)R_s(1, 2, \ldots, s),$$

где

$$\Phi'_s(q_1, q_2, \ldots, q_s) = \left.\frac{d\Phi(\lambda q_1^1, \lambda q_1^2, \lambda q_1^3, \lambda q_2^1, \lambda q_2^2, \lambda q_2^3, \ldots, \lambda q_s^1, \lambda q_s^2, \lambda q_s^3)}{d\lambda}\right|_{\lambda=1}.$$

Для теплоемкости при постоянном объеме согласно (4) имеем

$$C_V/k = \operatorname*{Tr}_1 T(1)\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial\theta}\right)_V + \sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\operatorname*{Tr}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s(q_1, q_2, \ldots, q_s)\left(\frac{\partial R_s(1,2,\ldots,s)}{\partial\theta}\right)_V. \quad (16)$$

Определим производные

$$\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial\theta}\right)_V = \frac{1}{\theta^2}\Bigg(T(1)R_1(1) + \operatorname*{Tr}_2 T(2)(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \sum_{2\le i\le p}\frac{1}{(i-1)!}\times \operatorname*{Tr}_{2,\ldots,i}\Phi_i(q_1, q_2, \ldots, q_i)R_i(1,2,\ldots,i) + \sum_{2\le i\le p}\frac{1}{i!}\operatorname*{Tr}_{2,3,\ldots,i+1}\Phi_i(q_2, q_3, \ldots, q_{i+1})\times (R_{i+1}(1,2,\ldots,i+1) - R_1(1)R_i(2,3,\ldots,i))\Bigg), \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial R_s(1,2,\ldots,s)}{\partial\theta}\right)_V = \frac{1}{\theta^2}\Bigg(H_s(1,2,\ldots,s)\times R_s(1,2,\ldots,s) + \operatorname*{Tr}_{s+1} T(s+1)\times (R_{s+1}(1,2,\ldots,s+1) - R_s(1,2,\ldots,s)\times R_1(s+1)) + \sum_{1\le t\le s}\sum_{1\le i_1<i_2<\ldots<i_t\le s}\sum_{1\le k\le p-t}\frac{1}{k!}\times \operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+k}\Phi_{t+k}(q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots, q_{i_t}, q_{s+1}, \ldots, q_{s+k})\times R_{s+k}(1,2,\ldots,s+1,\ldots,s+k) + \sum_{2\le i\le p}\operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\frac{1}{i!}\operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\Phi_i(q_{s+1}, \ldots, q_{s+i})\times (R_{s+i}(1,2,\ldots,s+i) - R_s(1,2,\ldots,s)R_i(s+1,\ldots,s+i))\Bigg). \quad (18)$$

После подстановки (17) и (18) в (16) получим

$$C_V/k = \operatorname*{Tr}_1 T(1)\frac{1}{\theta^2}\Bigg[T(1)R_1(1) + \operatorname*{Tr}_2 T(2)(R_2(1,2) - R_1(1)R_1(2)) + \sum_{2\le i\le p}\frac{1}{(i-1)!}\operatorname*{Tr}_{2,\ldots,i}\Phi_i(q_1, q_2, \ldots, q_i)R_i(1,2,\ldots,i) + \sum_{2\le i\le p}\frac{1}{i!}\operatorname*{Tr}_{2,3,\ldots,i+1}\Phi_i(q_2, q_3, \ldots, q_{i+1})\times (R_{i+1}(1,2,\ldots,i+1) - R_1(1)R_i(2,3,\ldots,i))\Bigg] + \sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\operatorname*{Tr}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s(q_1, q_2, \ldots, q_s)\frac{1}{\theta^2}\Bigg[H_s(1,2,\ldots,s)\times R_s(1,2,\ldots,s) + \operatorname*{Tr}_{s+1} T(s+1)\times (R_{s+1}(1,2,\ldots,s+1) - R_s(1,2,\ldots,s)R_1(s+1)) + \sum_{1\le t\le s}\sum_{1\le i_1<i_2<\ldots<i_t\le s}\sum_{1\le k\le p-t}\frac{1}{k!}\times \operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+k}\Phi_{t+k}(q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots, q_{i_t}, q_{s+1}, \ldots, q_{s+k})\times R_{s+k}(1,2,\ldots,s+1,\ldots,s+k) + \sum_{2\le i\le p}\operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\frac{1}{i!}\operatorname*{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\Phi_i(q_{s+1}, \ldots, q_{s+i})\times (R_{s+i}(1,2,\ldots,s+i) - R_s(1,2,\ldots,s)R_i(s+1,\ldots,s+i))\Bigg]. \quad (19)$$

Соотношение (19) и определяет теплоемкость при постоянном объеме при учете $p$-частичных взаимодействий. Для вычисления теплоемкости при постоянном давлении заметим, что выражение (13) не зависит от структуры гамильтониана и сохраняет свой вид и при учете $p$-частичных взаи-

модействий. Что касается производной $(\partial p/\partial\theta)_V$, то ее можно представить как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V = \frac{2}{3V}\mathrm{Tr}_1 T(1)\left(\frac{\partial R_1(1)}{\partial\theta}\right)_V - \frac{1}{3V}\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\times \tag{20}$$
$$\times \mathrm{Tr}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s'(q_1, q_2, \ldots, q_s)\left(\frac{\partial R_s(1, 2, \ldots, s)}{\partial\theta}\right)_V.$$

Тогда после подстановки (17) и (18) в (20) имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V = \frac{2}{3V\theta^2}\mathrm{Tr}_1 T(1)\Big[T(1)R_1(1) +$$
$$+\mathrm{Tr}_2 T(2)(R_2(1, 2) - R_1(1)R_1(2)) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\frac{1}{(i-1)!}\mathrm{Tr}_{2,\ldots,i}\Phi_i(q_1, q_2, \ldots, q_i)R_i(1, 2, \ldots, i) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\frac{1}{i!}\mathrm{Tr}_{2,3,\ldots,i+1}\Phi_i(q_2, q_3, \ldots, q_{i+1})\times$$
$$\times(R_{i+1}(1, 2, \ldots, i+1) - R_1(1)R_i(2, 3, \ldots, i))\Big] -$$
$$-\frac{1}{3V\theta^2}\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\mathrm{Tr}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s'(q_1, q_2, \ldots, q_s)\times$$
$$\times\Big[H_s(1, 2, \ldots, s)R_s(1, 2, \ldots, s) +$$
$$+\mathrm{Tr}_{s+1}T(s+1)(R_{s+1}(1, 2, \ldots, s+1) - \tag{21}$$
$$-R_s(1, 2, \ldots, s)R_1(s+1)) +$$
$$+\sum_{1\le t\le s}\sum_{1\le i_1<i_2<\ldots<i_t\le s}\sum_{1\le k\le p-t}\frac{1}{k!}\times$$
$$\times\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+k}\Phi_{t+k}(q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots, q_{i_t}, q_{s+1}, \ldots, q_{s+k})\times$$
$$\times R_{s+k}(1, 2, \ldots, s+1, \ldots, s+k) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\frac{1}{i!}\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\Phi_i(q_{s+1}, \ldots, q_{s+i})\times$$
$$\times(R_{s+i}(1, 2, \ldots, s+i) -$$
$$-R_s(1, 2, \ldots, s)R_i(s+1, \ldots, s+i))\Big].$$

Подставляя (21) и (13) в (10), находим выражение для теплоемкости при постоянном давлении через частичные матрицы плотности при наличии многочастичных взаимодействий

$$C_p = C_V + \frac{kN}{\rho^2}\Big[1 + \frac{1}{N}\mathrm{Tr}_{1,2}(R_2(1, 2) - R_1(1)R_1(2))\Big]\times$$
$$\times\Big\{\frac{2}{3V\theta^2}\mathrm{Tr}_1 T(1)\Big[T(1)R_1(1) +$$
$$+\mathrm{Tr}_2 T(2)(R_2(1, 2) - R_1(1)R_1(2)) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\frac{1}{(i-1)!}\mathrm{Tr}_{2,\ldots,i}\Phi_i(q_1, q_2, \ldots, q_i)R_i(1, 2, \ldots, i) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\frac{1}{i!}\mathrm{Tr}_{2,3,\ldots,i+1}\Phi_i(q_2, q_3, \ldots, q_{i+1})\times$$
$$\times(R_{i+1}(1, 2, \ldots, i+1) - R_1(1)R_i(2, 3, \ldots, i))\Big] -$$
$$-\frac{1}{3V\theta^2}\sum_{2\le s\le p}\frac{1}{s!}\mathrm{Tr}_{1,2,\ldots,s}\Phi_s'(q_1, q_2, \ldots, q_s)\times$$
$$\times\Big[H_s(1, 2, \ldots, s)R_s(1, 2, \ldots, s) + \tag{22}$$
$$+\mathrm{Tr}_{s+1}T(s+1)(R_{s+1}(1, 2, \ldots, s+1) -$$
$$-R_s(1, 2, \ldots, s)R_1(s+1)) +$$
$$+\sum_{1\le t\le s}\sum_{1\le i_1<i_2<\ldots<i_t\le s}\sum_{1\le k\le p-t}\frac{1}{k!}\times$$
$$\times\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+k}\Phi_{t+k}(q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots, q_{i_t}, q_{s+1}, \ldots, q_{s+k})\times$$
$$\times R_{s+k}(1, 2, \ldots, s+1, \ldots, s+k) +$$
$$+\sum_{2\le i\le p}\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\frac{1}{i!}\mathrm{Tr}_{s+1,\ldots,s+i}\Phi_i(q_{s+1}, \ldots, q_{s+i})\times$$
$$\times(R_{s+i}(1, 2, \ldots, s+i) -$$
$$-R_s(1, 2, \ldots, s)R_i(s+1, \ldots, s+i))\Big]\Big\}.$$

Таким образом, нами решена общая задача определения теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении через простейшие статистические операторы комплексов молекул при наличии $p$-частичных взаимодействий. Чаще всего используются двухчастичные взаимодействия ($p = 2$), при этом (19) и (22) переходят в (9) и (14) соответственно. При исследовании полиморфных превращений существен учет трехчастичных взаимодействий, т.е. наряду с двухчастичными в этом случае учитываются и трехчастичные взаимодействия.

Найденные соотношения позволяют провести общее рассмотрение поведения теплоемкости во всей области изменения термодинамических параметров, включая и область фазовых переходов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Базаров И.П.* Термодинамика. 4-е изд. М.: Высш. школа, 1991. 373 с.
2. *Orkoulas G., Fisher M.E., Ustun G.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 17. P. 7530.
3. *Fischer W.R.* // Phys. Rev. B 2001. V. 63. № 21. 212504(3).
4. *Боголюбов Н.Н.* Собрание соч. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1970.
5. *Скрипов С.М.* // УФН. 2001. Т. 171. № 3. С. 299.
6. *Jiang Q., Li J.C., Wilde G.* // J. Phys.: Cond. Matter. 2000. V. 12. № 26. P. 5623.
7. *Аринштейн Э.А.* // Теорет. и матем. физика. 2002. Т. 130, № 1. С. 54.
8. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 6. С. 1405.
9. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Котенок В.В.* Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 119 с.
10. *Сирота Н.Н.* // Докл. АН 2002. Т. 382. № 1. С. 45.
11. *Mas E.M., Lotrich V.F., Szalewicz K.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 14. P. 6694.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1014–1017*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 536.7*

# ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЛАНТАНА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИТИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Li–Pb

**© 2003 г. В. П. Красин**

*Московский государственный индустриальный университет*

Поступила в редакцию 03.09.2002 г.

С использованием уравнения координационно-кластерной модели для четырехкомпонентных систем оценено влияние малых добавок лантана на термодинамическую активность трития во всем интервале концентраций лития и свинца в расплавах Li–Pb–La–T при 400–800°C. Показано, что лантан смещает границу, разделяющую расплавы с отрицательными и положительными отклонениями от идеальности, в сторону больших концентраций свинца. Изучено влияние температуры на кластерный состав расплава Pb–17 ат. % Li–0.1 ат. % La. Проведена оценка эффективности добавок лантана по сравнению с аналогичными добавками иттрия на основании ранее полученных результатов.

Изучение термодинамических свойств трития в расплавах, содержащих литий, является актуальным с точки зрения развития современных методов удаления трития [1, 2], который будет образовываться из лития в результате ядерной реакции в энергетическом термоядерном реакторе.

В работе [3] экспериментально изучена зависимость равновесного давления изотопов водорода над жидкой фазой от состава двойных расплавов системы Li–Pb в диапазоне 773–1173 K. Однако для более сложных систем, когда в расплаве Li–Pb кроме водорода (трития) присутствует четвертый компонент, термодинамические данные очень ограничены. Расплавы на основе двойной системы Li–Pb представляют и чисто теоретический интерес, так как они принадлежат к классу расплавов, проявляющих частично ионное поведение [4]. Как следует из теоретических оценок [5], проведенных для систем Li–Э–T, где Э = Al, Mg, Si, Y, La, только иттрий и лантан заметно снижают термодинамическую активность трития в жидком литии.

Задача настоящей работы – расчет термодинамических свойств трития в расплавах системы Li–Pb–La–T при низких (<1 ат. %) содержаниях лантана. В [6, 7] показано, что распространение координационно-кластерной модели, предложенной Бландером [8] для трехкомпонентных систем, на системы из четырех компонентов приводит к теоретическим оценкам, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Координационно-кластерная модель позволяет на основании термодинамических данных для бинарных систем рассчитывать термодинамические характеристики растворенного неметаллического компонента в четырехкомпонентной системе. Так как экспериментальные данные для расплавов металл–тритий достаточно ограничены, то для того чтобы использовать результаты, полученные для водорода, в расчетах термодинамических свойств систем, содержащих тритий, использовалось следующее выражение:

$$\gamma_{T(Me)} = \sqrt{3}\gamma_{H(Me)},$$

где $\gamma_{T(Me)}$ и $\gamma_{H(Me)}$ – коэффициенты термодинамической активности трития и водорода в бинарных системах Me–T и Me–H соответственно.

В работе [3] было показано, что расплавы системы Li–Pb–T удовлетворяют основным допущениям координационно-кластерной модели: 1) концентрация трития в расплавах должна быть достаточно низкой, чтобы выполнялся закон Сивертса; 2) из данных о коэффициентах диффузии трития в металлических расплавах следует, что атомы трития занимают позиции внедрения в квазирешетке; 3) в расплаве имеет место биноминальное распределение кластеров, состоящих из центрального атома трития, окруженного атомами металлов трех видов.

В настоящей работе всем величинам, относящимся к тритию, будет присваиваться индекс 4, а компонентам, входящим в состав расплава, будут соответствовать индексы: 1 – для Li, 2 – для Pb и 3 – для La. Предполагается, что атомы трития в расплаве трех металлов Li, Pb и La занимают позиции внедрения с координационным числом $z$. Каждый атом трития в расплаве в качестве ближайших соседей имеет $j$ атомов Li, $k$ атомов Pb и $l$ атомов La ($l = z–j–k$). Расплав содержит $(z + 1)(z + 2)/2$ видов таких конфигураций, которые называются кластерами и обозначаются $T(Li_jPb_kLa_l)$. Термодинамические свойства трития в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров

различного состава и зависят также от термодинамических параметров растворителя.

Следующее уравнение, полученное ранее [6], использовалось для расчета коэффициента термодинамической активности трития в расплавах системы Li–Pb–La–T:

$$\gamma_4^{-1} = \sum_{j=0}^{z}\sum_{k=0}^{z-j} C_z^j C_{z-j}^k \left[\frac{x_1\gamma_{1(1-2)}^t}{\gamma_{4(1)}^{1/z}}\right]^j \left[\frac{x_2\gamma_{2(1-2)}^t}{\gamma_{1(2)}^{1/z}}\right]^k \times \times \left[\frac{x_3\gamma_{3(1-2-3)}^t}{\gamma_{4(3)}^{1/z}}\right]^l \exp\left[-\frac{(jkh_{12} + klh_{23} + jlh_{13})}{2RT}\right], \quad (1)$$

где $\gamma_{4(1)}$, $\gamma_{4(2)}$, $\gamma_{4(3)}$ – коэффициенты термодинамической активности трития в двойных системах Li–T, Pb–T, La–T соответственно; $\gamma_{1(1-2)}$, $\gamma_{2(1-2)}$ и $\gamma_{3(1-2-3)}$ – коэффициенты активности Li, Pb и La в системе Li–Pb и Li–Pb–La; $C_z^j$ – число сочетаний по $j$ элементов из $z$; $x_1$, $x_2$ и $x_3$ – мольные доли Li, Pb и La в расплаве Li–Pb–La–T; $t$ – параметр, учитывающий относительное ослабление прочности металлической связи для атомов, находящихся в первой координационной сфере вокруг атома трития; $h_{12}$, $h_{23}$ и $h_{13}$ – энергетические параметры, которые являются константами для тройных систем Li–Pb–T, Pb–La–T и Li–La–T при данной температуре; $R$ – универсальная газовая постоянная; $T$ – абсолютная температура.

Дополнительная информация может быть получена при изучении влияния четвертого компонента La на некоторую вспомогательную характеристику D, которая определяется следующим соотношением

$$D = \ln\gamma_4 - x_1\ln\gamma_{4(1)} - x_2\ln\gamma_{4(2)} - x_3\ln\gamma_{4(3)}, \quad (2)$$

где $\gamma_4$ – коэффициент активности трития в системе Li–Pb–La–T. По знаку $D$ можно сделать вывод о характере отклонения расплава от идеального (положительное или отрицательное).

Так как достоверные данные о коэффициентах активности La в жидких бинарных системах Li–La и Pb–La в литературе отсутствуют, то для их расчета использовались уравнения полуэмпирической модели Миедемы [9]. Расчет $\gamma_{3(1-2-3)}$ проводился по следующему уравнению модели регулярного раствора для трехкомпонентных систем:

$$\gamma_{3(1-2-3)} = \exp((x_1^2E_{13} + x_2^2E_{23} + x_1x_2\Delta E)/RT), \quad (3)$$

где $\Delta E = E_{23} + E_{13} - E_{12}$; $E_{12}$, $E_{23}$ и $E_{13}$ – энергии взаимообмена для соответствующих пар атомов в бинарных системах. Методы оценки энергий взаимообмена подробно изложены, например, в [10].

В [3] сообщалось, что хорошее согласие между результатами расчета и эксперимента для системы Li–Pb–H наблюдалось при $z = 4$, $t = 0.25$ и $h_{12} = 4697$ Дж/моль. Эти же значения использовались в настоящей работе. Так как практически отсутствует информация о термодинамических свойствах систем Li–La–H и Pb–La–H, то в расчетах использовалось нулевое приближение: $h_{23} = h_{13} = 0$.

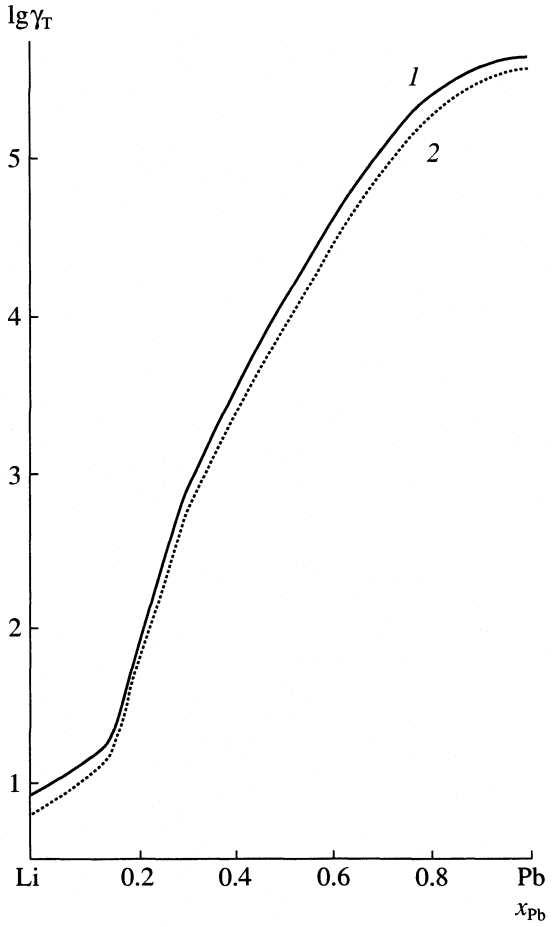



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента активности трития от содержания свинца в двойной системе Li–Pb (*1*) и в расплавах Li–Pb–0.5 ат. % La (*2*) при 659°C.

С использованием уравнений (1)–(3) были проведены расчеты термодинамических свойств трития в системе Li–Pb–La–T в диапазоне температур 400–800°C. Расчеты проводились при $x_3 \le 0.005$, чтобы не превысить предел растворимости лан-

Параметры температурной зависимости $\gamma = \exp(A + B/T)$ коэффициентов активности элементов H и La в разбавленных двойных расплавах Me–H и Me–La

| Me | $A$ | $B \times 10^{-3}$ | $A$ | $B \times 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|
| | H [3] | | La [9]* | |
| Li | 8.81 | –6.18 | 3.12 | 0.91 |
| Pb | 10.93 | 1.85 | 8.89 | –14.24 |

* Расчет по модели Миедемы.

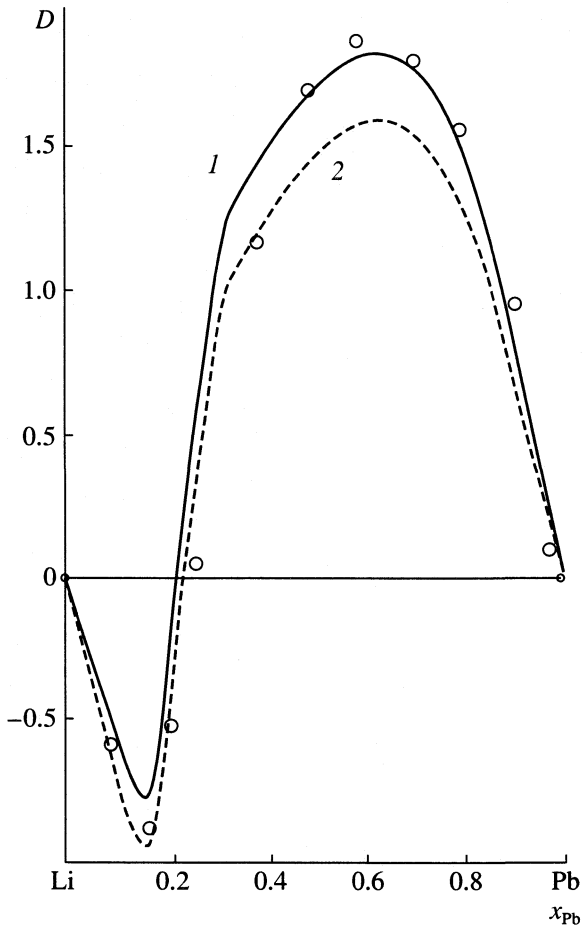



**Рис. 2.** Влияние содержания свинца на величину $D$ в двойной системе Li–Pb (*1*) и в расплавах Li–Pb–0.5 ат. % La (*2*) при 659°C; линии – расчет по уравнениям (1) и (2); точки – экспериментальные данные для двойной системы Li–Pb [3].

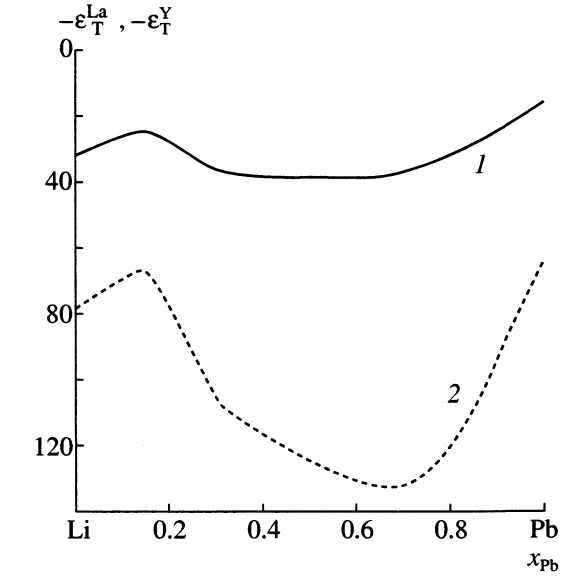



**Рис. 3.** Зависимости параметров взаимодействия первого порядка $\varepsilon_T^M = (\partial \ln \gamma_T / \partial x_M)_{x_M \to 0}$ от содержания свинца в расплавах Li–Pb–M–T при 659°C; M = La (*1*) и Y (*2*).

тана в расплавах Li–Pb–La. Исходные данные для расчета представлены в таблице.

Для расчета коэффициентов активности водорода в расплавах La–H использовалось приближенное соотношение

$$RT \ln \frac{\gamma_{H(Li)}}{\gamma_{H(La)}} = \Delta H^\circ_{298}(LiH) - \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{298}(LaH_2),$$

где $\Delta H^\circ_{298}$ (LiH) и $\Delta H^\circ_{298}$ ($LaH_2$) – энтальпии образования гидридов металлов, равные –90.1 и –189.4 кДж/моль [11]. Величины $\gamma_{Li(Li-Pb)}$ и $\gamma_{Pb(Li-Pb)}$ как функции состава расплава были взяты из работы [4].

Результаты расчетов (рис. 1 и 2 ) показали, что добавка лантана к расплавам Li–Pb снижает термодинамическую активность трития во всем концентрационном диапазоне системы Li–Pb. Отрицательные отклонения от идеальности, имеющие место при высоких содержаниях лития в расплавах, по-видимому, обусловлены сильным химическим взаимодействием между атомами Li и T в жидкой фазе. Небольшие количества лантана смещают концентрационную границу, разделяющую расплавы с отрицательными и положительными отклонениями от идеальности (рис. 2), потому что лантан обладает бóльшим сродством к тритию, чем свинец и литий. Из расчетов параметра взаимодействия первого порядка $\varepsilon_T^{La}$, проведенных для различных содержаний свинца в расплавах системы Li–Pb–La–T, следует (рис. 3), что добавка лантана в максимальной степени снижает коэффициент термодинамической активности трития в расплавах, для которых $0.3 < x_{Pb} < 0.7$.

Дополнительная информация о характере межатомных взаимодействий в расплавах может быть получена из распределения атомов трития по кластерам типа $T(Li_jPb_kLa_l)$ различного состава. Координационно-кластерная модель позволяет рассчитать долю атомов трития $c_i$, находящихся в кластерах определенной конфигурации. Очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^{N} c_i = 1,$$

где $N = (z + 1)(z + 2)/2$ представляет собой общее количество типов кластеров.

Анализируя распределение атомов трития по кластерам различного состава (рис. 4), можно заключить, что в расплаве Pb–17 ат. % Li–0.5 ат. % La доля межатомных связей литий – тритий увеличивается при снижении температуры расплава. Представляет интерес сравнение результатов расчета для расплавов систем Li–Pb–La–T и Li–Pb–Y–T. В работах [5, 12] показано, что добавки иттрия должны значительно снижать термоди-

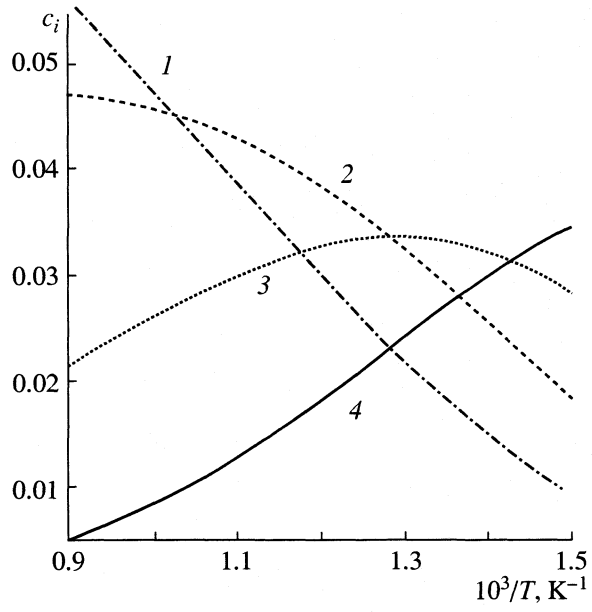



**Рис. 4.** Температурные зависимости доли атомов трития $c_i$, находящихся в конфигурации $T(Li_jPb_kLa_l)$, для расплава Pb–17 ат. % Li–0.5 ат. % La, насыщенного тритием: *1* – $T(Li_0Pb_3La_1)$, *2* – $T(Li_1Pb_2La_1)$, *3* – $T(Li_2Pb_1La_1)$, *4* – $T(Li_3Pb_0La_1)$.

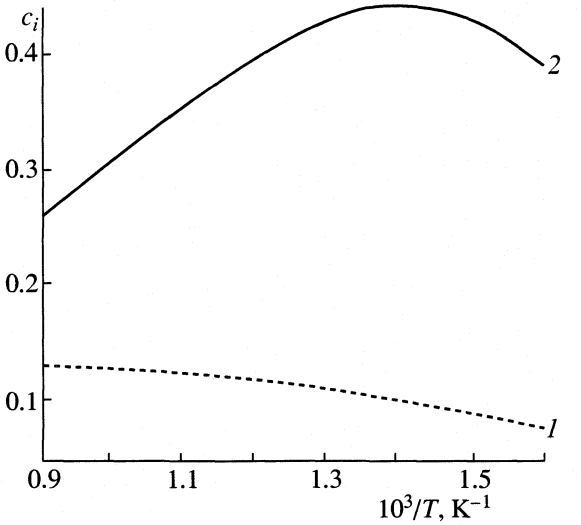



**Рис. 5.** Зависимости доли атомов трития, находящихся в кластерах всех типов с атомами лантана (*1*) и иттрия (*2*), от температуры в расплавах Pb –17 ат. % Li–0.1 ат. % M, насыщенных тритием; M = La (*1*) и Y (*2*).

намическую активность трития как в чистом литии, так и в расплавах системы Li–Pb. Из расчетов настоящей работы (рис. 3) следует, что добавка Y более эффективна с точки зрения снижения термодинамической активности трития, чем добавка лантана.

Расчеты для расплава Pb–17 ат. % Li–0.1 ат. % La, насыщенного тритием, показывают, что доля атомов трития, находящихся в кластерах, содержащих лантан, увеличивается с повышением температуры (рис. 5). В расплаве Pb–17 ат. % Li–0.1 ат. % Y, насыщенном тритием, доля атомов трития в кластерах всех типов, содержащих иттрий, значительно превосходит аналогичную величину для кластеров с лантаном в расплаве Pb–17 ат. % Li–0.1 ат. % La. Кроме того, необходимо отметить, что на этом графике для расплава, содержащего иттрий, наблюдается максимум при ~450°C. Из анализа кластерного состава [12] следует, что при температурах ниже 450°C велика доля кластеров, содержащих три или четыре атома лития (и не содержащих атомов иттрия), а при более высоких температурах возрастает доля кластеров, в которых атомы трития в качестве ближайших соседей имеют только атомы свинца.

Таким образом, уравнения, полученные на основе координационно-кластерной модели четырехкомпонентных расплавов, позволяют не только находить величины коэффициентов термодинамической активности неметаллического компонента (трития), но и определять положение критических точек, в которых расплав меняет характер отклонения от идеальности, а также точек с прерывистой монотонностью изменения его свойств. Модель позволяет связать изменение термодинамических свойств расплава с концентрацией кластеров разного состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moriyma H., Tanaka S., Sze D.K.* // Fusion Engineering and Design. 1995. V. 28. P. 226.
2. *Aiello A., Benamati G., Chini M.* // Ibid. 2001. V. 58–59. Pt B. P. 737.
3. *Chan Y.C., Veleckis E.* // J. Nucl. Mater. 1984. V. 122–123. P. 935.
4. *Saboungi M.-L., Marr J., Blander M.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 4. P. 1375.
5. *Lyublinski I.E., Evtikhin V.A., Krassine V.P.* // Fusion Technology. 1995. V. 28. P. 1223.
6. *Krasin V.P.* // Liquid Metal Systems – Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems. II. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 305.
7. *Lyublinski I.E., Evtikhin V.A., Krasin V.P.* // J. Nucl. Mater. 1995. V. 224. P. 288.
8. *Blander M., Saboungi M.L., Cerisier P.* // Metall. Trans. B. 1979. V. 19B. P. 613.
9. *Boom R., de Boer F.R., Miedema A.R.* // J. Less-Common Met. 1976. V. 46. P. 271.
10. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
11. *Кубашевский О., Олкокк К.Б.* Металлургическая термохимия / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 393 с.
12. *Krasin V.P., Lyublinski I.E.* // Fusion Science and Technology. 2002. V. 41. P. 302.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1018–1022*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.128*

# ТЕРМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ЦЕОЛИТАМИ И ЕГО РОЛЬ В ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ

**© 2003 г. О. В. Удалова, Е. В. Хаула, М. Я. Быховский, Ю. Н. Руфов, А. Н. Романов**

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

Поступила в редакцию 05.03.2002 г.

Проведено систематическое изучение неравновесной термодесорбции синглетного кислорода с цеолитов типа Y и морденита с введенными ионами Na, Li, Ba, Ca, Zn, Ni, Mg, Y, La. На этих системах также изучено каталитическое окисление пропилена. Показано, что имеется корреляция между величиной локального электрического поля введенного иона, температурой максимума скорости десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ и каталитической активностью цеолита в реакции окисления пропилена.

Возможность участия синглетного кислорода ($O_2(^1\Delta_g)$) в химических реакциях впервые была обнаружена в [1]. Автор [2] указал на то, что генерируемый при повышенных температурах $O_2(^1\Delta_g)$ может принимать участие в каталитических реакциях. И хотя в настоящее время имеется обширная литература, посвященная реакциям синглетного кислорода в гомогенных условиях [3], гетерогенные процессы с его участием изучены мало. Особенно это касается вопроса об образовании и десорбции синглетного кислорода с поверхности твердых тел.

Известно несколько экспериментальных работ, в которых, по мнению авторов, $O_2(^1\Delta_g)$ образуется на поверхности твердых тел. Например, в [4] методом ЭПР исследовано образование синглетного кислорода в координационной сфере иона $Cr^{5+}$, нанесенного на $SiO_2$. Адсорбированный на NiO кислород может находиться в синглетном состоянии, как предположили авторы [5] на основании результатов ИК-спектроскопии. Образование синглетного кислорода наблюдалось на механически активированном кварце [6], также термическую генерацию $O_2(^1\Delta_g)$ при $t > 550$°C на системе Li–Sn–P–O обнаружили в работе [7]. Образование $O_2(^1\Delta_g)$ наблюдалось и на подвосстановленном пятиоксиде ванадия [8].

В наших работах, по-видимому, впервые на цеолите ZSM-5 была обнаружена термодесорбция $O_2(^1\Delta_g)$ в неравновесных и равновесных концентрациях [9, 10]. Это удалось осуществить благодаря разработке чувствительной хемилюминесцентной методики регистрации синглетного кислорода [11]. Образование $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности твердых тел можно объяснить [12] влиянием электрического поля иона металла на адсорбированную молекулу кислорода. При таком взаимодействии за счет исчезновения аксиальной симметрии адсорбированной молекулы снимается вырождение разрыхляющих $\pi_x^*$ - и $\pi_y^*$ -орбиталей, в результате чего возможна некоторая стабилизация синглетной конфигурации с электронной парой на нижней по энергии орбитали. О подобном влиянии электростатического поля на параметры электронной волновой функции молекулы свидетельствуют корреляции между сдвигом ИК-полосы поглощения адсорбированного CO и величиной электростатического поля, создаваемого введенным в цеолит ионом металла [13].

Цель данной работы – изучение корреляции между природой иона-заместителя в цеолитной матрице и процессами термодесорбции $O_2(^1\Delta_g)$. Также изучалась связь между способностью цеолита десорбировать синглетный кислород и его каталитической активностью в реакциях окисления непредельных углеводородов (пропилен). Изучались цеолиты типа Y и морденит как в исходной Na-форме, так и замещенные ионами Li, Ba, Ca, Zn, Ni, Mg, Y, La.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами для приготовления образцов замещенных цеолитов служили Na-форма цеолита Y с отношением Si/Al = 2.6, синтезированная из водных силикаалюмогелей при 80–110°C, и Na-форма морденита (M) с отношением Si/Al = 6.5, синтезированная кристаллизацией водных щелочных силикаалюмогелей в присутствии алюмосиликатной затравки при 130–150°C (Нижегородский опытный завод ВНИИ НП).

La [Zn, Y]-формы Y-цеолита и морденита приготовляли однократной обработкой при комнатной температуре NaY и NaM раствором $La(NO_3)_3$ [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Y(NO_3)_3$], концентрация La [Zn, Y] в котором в 10 раз превышала эквивалентное количество Na в цеолите. Продолжительность обработки 24 ч. Во всех опытах навеска цеолита составляла 3 г, объем раствора соли – 200 мл.

Li[Ni, Ca, Ba, Mg]-формы Y-цеолита приготовляли обработкой навески NaY (3 г) тремя порциями раствора $Li_2CO_3$ [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2$; $Ba(NO_3)_2$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] по 100 мл с промежуточной декантацией. Обмен проводили при 60°C в течение 4 ч. Каждая порция раствора содержала количество Li [Ni, Ca, Ba, Mg], эквивалентное количеству Na в цеолите. Li [Ni, Ca, Ba, Mg]-формы морденита приготовляли аналогичным образом.

Для измерения десорбции кислорода навеску катализатора 1.0–1.2 г (фракция диаметром 0.25–0.5 мм) загружали в трубчатый U-образный реактор с внутренним диаметром 5.0 мм. Термопару для измерения температуры размещали непосредственно в слое образца. Реактор при продувке гелием прогревали при 400°C в течение 3 ч и охлаждали до комнатной температуры. Затем реактор помещали в сосуд Дьюара, охлаждали с помощью жидкого азота и насыщали катализатор кислородом (примесь $O_2$ в He). Термодесорбцию кислорода проводили, заменяя сосуд Дьюара с жидким азотом на печку, предварительно разогретую до 300°C. Количество десорбирующего кислорода измеряли с помощью термохимического детектора (ДТХ), в который в качестве вспомогательного газа подавали водород. Расход He во время опытов составлял 25 $см^3$/мин, расход водорода – 18 $см^3$/мин.

Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа с использованием кварцевого реактора обьемом 20 $см^3$, имеющего карман для термопары. Диаметр реактора составлял 12 мм при средней длине слоя катализатора ~1 см. Термопара располагалась в центре слоя катализатора. Продукты окисления поступали на анализ непосредственно из реактора в термостат хроматографа, нагретого до 150°C.

Измерения ИК-спектров осуществляли на приборе Perkin Elmer Spectrum RXI FT-IR System в режиме диффузного отражения. Время одного сканирования ~4 с, производилось 64 скана. Образцы перед снятием спектра тренировали в вакууме при 500°C в течение 3 ч. ИК-спектр снимали при комнатной температуре. Затем при температуре жидкого азота производили адсорбцию CO при давлении ~3 Торр. Результирующий спектр представлял собой разность двух спектров: образца с адсорбированным CO и образца до адсорбции.

Измерение концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ осуществляли хемилюминесцентным детектором [11]. Реактор для изучения термодесорбции синглетного кислорода представлял собой кварцевую трубку диаметром 10 мм и длиной 100 мм с водяными холодильниками на входе и выходе реактора. Подробнее о конструкции и методике проведения измерений изложено в работе [10].

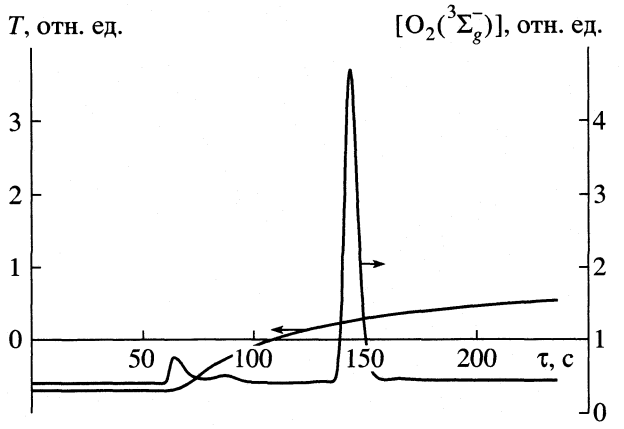



**Рис. 1.** Изменение температуры и концентрации $O_2(^3\Sigma_g^-)$ при термодесорбции с цеолита YM (морденит). Первый пик на хроматограмме связан с удалением реактора из дьюара с жидким азотом и броском давления в системе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленной в работе задачи важно было установить величину электрического поля введенных катионов. ИК-спектры введенных в цеолит типа Y ионов Ba, Ca и Ni, показали, что полосы адсорбированного CO (соответственно 2170, 2195 и 2219 $см^{-1}$) хорошо согласуются с результатами [13]. Это позволяет в дальнейшем использовать данные [13] и для других введенных ионов.

Исследовались цеолиты двух модификаций – морденит и цеолит Y. При изучении термодесорбции кислорода как в основном, так и в синглетном состоянии фиксировали температуру максимальной скорости десорбции.

Регистрацию термодесорбции $O_2(^1\Delta_g)$ проводили после предварительной (7 мин) адсорбции образцом кислорода из потока воздуха при давлении 50 Торр и температуре ~–150°C. Для удаления возможных примесей, а также паров воды, поток воздуха предварительно пропускали через охлаждаемую жидким азотом ловушку. После этого образец подвергали быстрому нагреву при помощи малоинерционной печки. В этих условиях наблюдали пик десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ с неравновесной (для данной температуры) концентрацией, затем при дальнейшем повышении температуры происходила генерация $O_2(^1\Delta_g)$ в равновесной концентрации (или несколько ниже, за счет неполного установления термодинамического равновесия за время прохождения воздуха через нагретую зону реактора).

На рис. 1, 2 приведены типичные десорбционные кривые для кислорода в состояниях $^3\Sigma_g^-$ (основное состояние) и $^1\Delta_g$. Концентрацию $O_2(^1\Delta_g)$

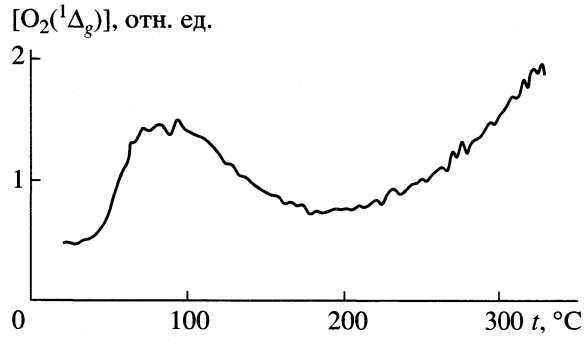



**Рис. 2.** Температурная зависимость концентрации синглетного кислорода при термодесорбции с цеолита LiY.

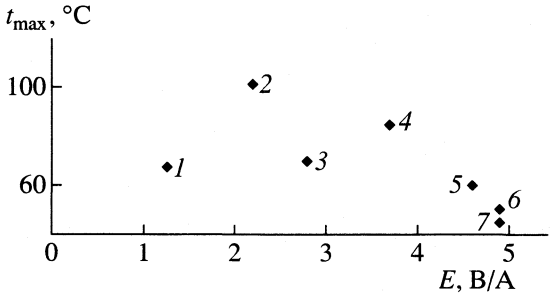



**Рис. 3.** Зависимость температуры максимума скорости десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ с образца цеолита от напряженности электростатического поля катиона, введенного в цеолит: *1* – $Na^+$, *2* – $Li^+$, *3* – $Ba^{2+}$, *4* – $Cu^{2+}$, *5* – $Zn^{2+}$, *6* – $Ni^{2+}$, *7* – $Mg^{2+}$.

при неравновесной десорбции оценивали путем отнесения величины пика неравновесной десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ к такой же величине для случая равновесной генерации. Равновесную концентрацию $O_2(^1\Delta_g)$ при этом можно легко определить исходя из температуры реактора и концентрации кислорода в смеси:

$$[O_2(^1\Delta_g)] = 2/3[O_2]\exp(-E/RT),$$

где $E$ – энергия активации образования $O_2(^1\Delta_g)$.

Были проведены также контрольные эксперименты, в которых образец с адсорбированным при низкой температуре кислородом нагревался в токе He. При этом наблюдался только пик от неравновесной десорбции. Результаты проведенных измерений приведены в табл. 1 и 2. На цеолитах в H-форме неравновесной десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ не обнаружено.

**Таблица 1.** Параметры термодесорбции кислорода с цеолитов типа Y ($m$ = 1 г)

| Цеолит | $t_{max}$, °C | $t'_{max}$, °C | $Q \times \times 10^{13}$ | $t_1$, °C | $t_2$, °C | $Q_1 \times \times 10^{-18}$ | $Q_2 \times \times 10^{-15}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnY | 62 | 56 | 1.1 | 20 | 50 | 1.2 | 2.2 |
| YY | 50 | 52 | 13 | 9 | 42 | 1.8 | 13 |
| LaY | 62 | 60 | – | 3 | – | 2.6 | – |
| NaY | 68 | 63, 68 | 7.3 | 20 | 54 | 2.1 | 3.2 |
| LiY | 102 | – | 11 | –37 | 6 | 0.5 | 0.76 |
| NiY | 50 | – | – | –72 | – | 1.2 | – |
| CaY | 85 | – | – | –22 | 88 | 1.4 | 490 |
| BaY | 70 | – | – | –60 | – | 1.3 | – |
| MgY | 45 | – | – | –60 | – | 1.1 | – |

Обозначения: $t_{max}$ и $t'_{max}$ – температуры максимума скорости десорбции $O_2(^1\Delta_g)$ в потоке воздуха и гелия соответственно; $t_1$ и $t_2$ – температуры максимумов скорости десорбции $O_2(^3\Sigma_g^-)$; $Q$, $Q_1$ и $Q_2$ – соответствующие величины десорбции, молек.

При рассмотрении полученных результатов естественно возникает вопрос: какой из параметров термодесорбции $O_2(^1\Delta_g)$ может коррелировать с величиной электрического поля катиона? Очевидно, что это не может быть концентрация синглетного кислорода, так как она определяется, по-видимому, концентрацией центров и сильно подвержена влиянию процессов тушения электронно-возбужденных состояний в матрице цеолита. По всей вероятности, таким параметром может быть температура максимума скорости десорбции, характеризующая энергию связи адсорбированного предшественника синглетного кислорода. На рис. 3 отложена зависимость температуры максимума скорости десорбции $t_{max}$ от величины электростатического поля внутри цеолита вблизи замещающего катиона, которая взята из [13]. Видно, что в целом имеет место обратная зависимость $t_{max}$ от напряженности поля.

Результаты измерений каталитической активности цеолитов с различными замещающими ионами приведены в табл. 3. Видно, что по мере увеличения каталитической активности цеолиты располагаются в ряд: NiY > CaY > ZnY > MgY > > NaY > BaY > LiY. Эта последовательность достаточно хорошо коррелирует с последовательностью, в которой образцы расположены по мере убывания величины электрического поля иона металла: NiY, MgY > ZnY, CaY > BaY > LiY > NaY.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прочность связи кислорода с адсорбционным центром цеолита увеличивается за счет взаимодействия электростатического поля с квадрупольным моментом молекулы. Однако глубина соответствующих термов может оказаться различной для основного и синглетного возбужденного состояния молекулы. На рис. 4 представлены результаты расчета методом многоссылочного

**Таблица 2.** Параметры термодесорбции кислорода с цеолитов типа морденит ($M$ = 1 г)

| Цеолит | $t_{max}$, °C | $t'_{max}$, °C | $Q \times \times 10^{13}$ | $t_1$, °C | $t_2$, °C | $Q_1 \times \times 10^{-17}$ | $Q_2 \times \times 10^{-15}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnM | 69 | 61 | 22 | 60 | 97 | 14 | 3.3 |
| YM | 63 | 68 | 3.8 | 69 | 98 | 9.2 | 3.3 |
| LaM | 72 | 88 | 34 | 52 | 78 | 12 | 3.7 |
| NaM | 106 | – | 1.3 | 72 | 105 | 8.7 | 4.0 |
| LiM | 75 | – | 2.8 | 20 | – | 21 | – |
| NiM | 62 | – | – | 0 | – | 13 | – |

Обозначения см. табл. 1.

конфигурационного взаимодействия (MR-CISD) [14] системы $Li^+O_2$ в Т-образной геометрии (группа симметрии $C_{2v}$). Такая система может служить простой моделью молекулы кислорода, взаимодействующей с ионным центром цеолита. Как и ожидалось, синглетное состояние (на бесконечном разведении сходящееся к $^1\Delta_g$) расщепляется в поле иона на два терма, один из которых, отвечающий полносимметричному неприводимому представлению $A_1$, соответствует большей энергии связи молекулы с ионом. Другой терм, как и терм взаимодействия основного триплетного состояния $^3\Sigma_g^-$, характеризуется меньшими энергиями связи.

Таким образом происходит сближение синглетного и триплетного термов кислорода в точках минимума энергии. В соответствии с уже изложенным механизмом снятия вырождения разрыхляющих орбиталей в молекуле кислорода, стабилизация полносимметричного синглетного состояния $^1A_1$ (состояние со спаренными электронами) находится в прямой зависимости от напряженности электростатического поля вблизи замещающего катиона.

Необходимо отметить, что все наши рассуждения справедливы для геометрии адсорбционного центра с нарушенной аксиальной симметрией (например, $C_{2v}$). В линейной модели ($C_{\infty v}$) вырождение синглетного состояния сохраняется, и мы не можем ожидать стабилизации полносимметричной компоненты. Дополнительные расчеты показывают, что для свободной частицы $Li^+O_2$ линейная геометрия предпочтительна, однако, она не может реализоваться в цеолитной матрице вследствие геометрических ограничений в каналах цеолита. Поэтому параметры цеолитной матрицы также необходимо учитывать при рассмотрении возбужденных состояний молекул вблизи адсорбционных центров.

Таким образом, за счет сближения термов увеличение электростатического поля может облегчить переход $O_2(^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O_2(^1\Delta_g)$. Экспериментально это проявляется в виде обратной зависимости температуры максимума десорбции от напряженности электростатического поля вблизи замещающего иона.

Прочность связи $O_2(^1\Delta_g)$ с адсорбционным центром должна повлиять и на каталитическую активность замещенных цеолитов. Рассмотрим возможные состояния молекулы кислорода с точки зрения их участия в окислительных процессах. Исходя из наших наблюдений $O_2(^3\Sigma_g^-)$ десорбируется с цеолитов уже при низких температурах, поэтому в реакции может участвовать только в газообразном состоянии. Гетерогенное окисление может вести только адсорбированный кислород – предшественник $O_2(^1\Delta_g)$, так как из экспериментов следует, что такое состояние обладает большей энергией адсорбции (соответственно большие значения $t_{max}$ для синглетного кислорода по сравнению с обычным триплетным состоянием – см. табл. 1 и 2).

Увеличение электростатического поля катиона, ведущее к росту энергии адсорбции кислорода, должно приводить к повышению поверхностной концентрации адсорбированных форм кислорода. Если предположить, что именно эти формы ведут реакцию окисления, то становится понятной наблюдаемая нами прямая корреляция между величиной электростатического поля иона и каталитической активностью цеолита.

**Таблица 3.** Окисление пропилена на цеолитах (α – конверсия)

| $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % | $t$, °C | α, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiY, $m$ = 0.53 г | | BaY, $m$ = 0.62 г | | NaY, $m$ = 0.63 г | | MgY, $m$ = 0.62 г | | ZnY, $m$ = 0.63 г | | CaY, $m$ = 0.56 г | | NiY, $m$ = 0.61 г | |
| 160 | 2.7 | 150 | 1.9 | 150 | 6.0 | 165 | 1.0 | 130 | 5.2 | 150 | <1 | 150 | <1 |
| 200 | 3.2 | 200 | 2.3 | 200 | 8.0 | 200 | 3.3 | 200 | 9.0 | 210 | ~2 | 200 | 25 |
| 250 | 3.9 | 250 | 4.0 | 250 | 9.0 | 250 | 27.0 | 250 | 60 | 260 | 83 | 250 | 86 |
| 300 | 4.1 | 300 | 6.0 | 300 | 10.0 | 300 | 62.0 | 300 | 71 | 300 | 86 | 300 | 94 |

Примечание. Объем катализатора 1 см$^3$, смесь: 5.9% $C_3H_6$ в воздухе, $\tau$ = 3.7 с, $v$ = 16 см$^3$/мин.

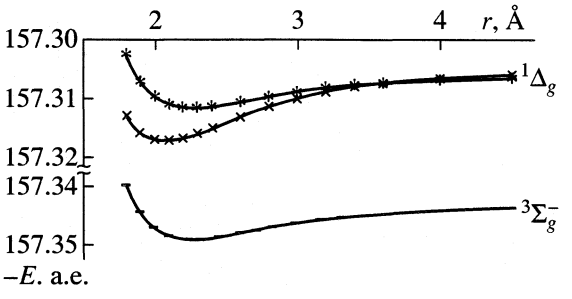



**Рис. 4.** Потенциальные кривые взаимодействия двух нижних электронных состояний молекулы кислорода с ионом Li (симметрия $C_{2v}$), $r$ – расстояние от иона до центра молекулы.

Мы не исключаем также протекания реакции окисления по гетерогенно-гомогенному механизму. Известно, что гетерогенно-гомогенные реакции инициируются радикалами, десорбирующимися с поверхности катализатора. Гетерогенная термическая генерация синглетного кислорода может способствовать их образованию. Известно, что первоначальными продуктами взаимодействия $O_2(^1\Delta_g)$ с олефинами являются гидроперекиси и диоксетаны, причем и те, и другие легко претерпевают гомолитический распад с образованием радикалов и последующим инициированием газофазной цепной реакции [15]. Необходимо отметить также, что наличие конденсированной среды способствует как термической генерации синглетного кислорода, так и протеканию его реакций с олефинами (за счет понижения энергии переходного ионного состояния).

При обсуждении результатов работы возникает также вопрос о механизме перехода $^3\Sigma_g^- \longrightarrow {}^1\Delta_g$. По-видимому, имеет место переход с изменением спина, индуцированный спин-орбитальным смешиванием синглетной и триплетной конфигураций молекулы. Адсорбционный центр влияет на этот процесс, во-первых, за счет изменения константы спин-орбитального взаимодействия, во-вторых, за счет снятия ограничений по симметрии для смешиваемых электронных конфигураций. Очевидно также, что рассматриваемый нами процесс тесно связан с обратными процессами дезактивации синглетного кислорода на поверхности.

В заключение необходимо подчеркнуть, что при всем многообразии факторов, влияющих на образование синглетного кислорода (влияние каркаса, мест локализации катионов, соседей, несовершенство определения величины электрического поля по спектроскопическим данным и т.д.) экспериментально удается проследить корреляцию с величиной электрического поля не только скорости образования синглетного кислорода, но даже в более грубом виде и каталитической активности в окислительных процессах.

Авторы выражают благодарность А.Н. Ильичеву и Г.А. Конину за помощь в проведении спектральных измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32201а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kautsky H.* // Ber. 1931. B. 64. S. 1610, 2053, 2446.
2. *Turro N.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 11. P. 2089.
3. Singlet $O_2$ / Ed. by Aryeh A. Frimer. Boca Raton: CRC press, 1985. V. 1–4.
4. *Липаткина И.И., Привальский Л.К., Швец В.А., Казанский В.Б.* // Докл. АН. 1978. Т. 242. № 5. С. 1114.
5. *Tsyganenko A.A., Filimonov V.N.* // Spectroscopy Lett. 1980. V. 13. P. 583.
6. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Карманова Е.В.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1005.
7. *Guillory J.P., Shiblom C.M.* // J. Catalysis. 1978. V. 54. P. 24.
8. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1532.
9. *Romanov A.N., Rufov Y.N., Korchak V.N.* // Mendeleev Comm. 2000. P. 116.
10. *Романов А.Н., Быховский М.Я., Руфов Ю.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 861.
11. *Романов А.Н., Руфов Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2094.
12. *Воронцов И.К., Михейкин И.Д.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 318.
13. *Angell C.L., Schaffer P.C.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
14. *Романов А.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
15. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3978.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1023–1027*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 542.971.3+541.128.3*

# ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

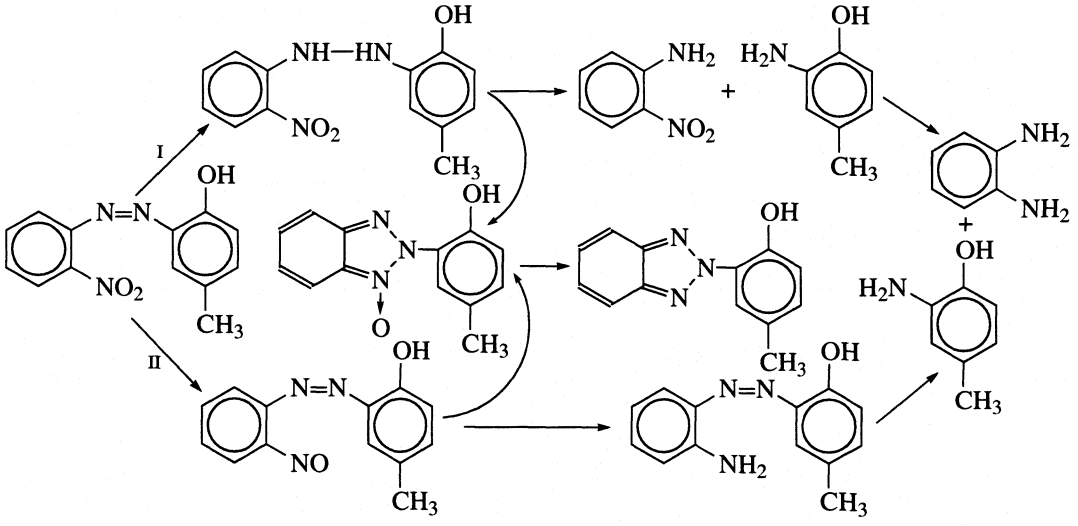
**© 2003 г. М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. А. Зуенко**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Установлено, что увеличение содержания скелетного никеля и давления водорода приводит к ускорению гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и росту выхода замещенного бензотриазола за счет более полного превращения промежуточного N-оксида замещенного бензотриазола. Отмечено, что суммарная селективность по соединениям, содержащим бензотриазольный цикл, повышается при введении в состав водно-спиртового растворителя гидроксида натрия и при уменьшении количества катализатора. Выявлено, что изменение селективности процесса связано с изменением соотношения скоростей гомогенной бензотриазольной циклизации и гетерогенных стадий сложного, многостадийного процесса гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола.

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) сопровождается совместным протеканием гетерогенно- и гомогенно-каталитических стадий [1–4]. Последовательность образования основных продуктов реакции может быть представлена следующей схемой:




Одновременное участие в реакции нитро- и азогруппы исходной молекулы НАБ способствует реализации двух направлений процесса, одно из которых (I) приводит к образованию нитрогидразосоединения (НГБ), а другое (II) – нитроазосоединения (НЗАБ), причем НЗАБ может появиться как в результате гидрогенизации нитрогруппы [1, 2], так и за счет окисления поверхности катализатора [4]. Превращение этих соединений по гидрогенизационному маршруту заканчивается образованием 3-амино-4-гидрокситолуола (АГТ) и 2-фенилендиамина (ФДА). В числе прочих промежуточных продуктов при восстановлении НГБ возможно образование 2-нитроанилина (НА), а в случае НЗАБ – замещенного аминоазобензола (ААБ), что подтверждается данными тонкослойной хроматографии. Основным промежуточным продуктом гидрогенизации НАБ является N-оксид замещенного бензотриазола (НО) [5]. Согласно [4], образование НО происходит вследствие циклизации НЗАБ, локализованного в адсорбционном слое катализатора, а в [3, 6, 7] обсуждается вопрос о катализируемом гидроксидом натрия гомогенном превращении НГБ в НО. При благо-

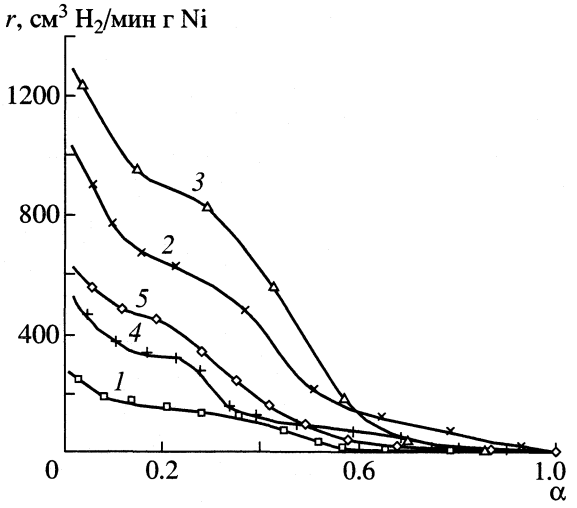



**Рис. 1.** Кинетические кривые гидрогенизации НАБ в растворителе 2-пропанол–вода с добавками гидроксида натрия, $(m_k/V_p) \times 10^{-3}$, г Ni/см$^3$: *1–3* – 1.9, *4* – 3.1, *5* – 6.3; $c_{NaOH} \times 10^3$, М: *2* и *4* – 0, *5* – 5.0, *1* и *3* – 12.5; $p_{H_2}$, МПа: *1*, *4*, *5* – 0.055, *2* – 0.58, *3* – 0.83.

приятных условиях НО практически количественно восстанавливается до 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (БТ) [5], который применяется в качестве эффективного светостабилизатора полимеров [8, 9].

Скорость гидрогенизации НАБ и промежуточных продуктов реакции существенно зависит от концентрации катализатора и давления водорода, поэтому изменение указанных параметров должно привести к изменению селективности реакции. В [3] показано, что вследствие ускорения гомогенного превращения НГБ в НО в присутствии гидроксида натрия выход по БТ увеличивается на 25–30%. Цель настоящей работы – установить зависимость скорости и селективности реакции от количества никелевого скелетного катализатора и давления водорода в системе при различном содержании гидроксида натрия в растворителе 2-пропанол–вода, что позволит расширить представления о механизме гидрогенизации НАБ и определить оптимальные условия для проведения процесса.

**Таблица 1.** Влияние концентрации гидроксида натрия (*c*, М) и количества катализатора на скорость гидрогенизации НАБ (*r*) при $p_{H_2}$ = 0.055 МПа

| $(m_k/V_p) \times 10^3$, г Ni/см$^3$ | *r*, см$^3$ $H_2$/(мин г) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *c* = 0 | $c = 5 \times 10^{-3}$ | $c = 12.5 \times 10^{-3}$ | $c = 25 \times 10^{-3}$ |
| 1.9 | 240 | 150 | 210 | – |
| 3.1 | 340 | 400 | 360 | 110 |
| 6.3 | 420 | 510 | 400 | 240 |
| 12.5 | 410 | 490 | 410 | 350 |
| 18.8 | 410 | 400 | 400 | 350 |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизация НАБ ($c_{НАБ}$ = 38.9 × $10^{-3}$ М) проводилась в реакторе с интенсивным перемешиванием (4500 об/мин) жидкой фазы (ж.ф.) при 333 K в растворителе 2-пропанол–вода ($V_p$ = 100 см$^3$) с добавками гидроксида натрия, концентрация которого варьировалась в интервале от 0 до 25 × × $10^{-3}$ М. Содержание спирта составляло 0.66 мол. доли, что отвечало максимальным скоростям процесса и выходу БТ [10]. В качестве катализатора использовали скелетный никель с радиусом частиц 3.1 мкм, количество которого ($m_k/V_p$) изменялось в пределах (1.9–18.8) × $10^{-3}$ г Ni/см$^3$ ж.ф. Давление водорода ($p_{H_2}$) варьировалось в интервале от 0.055 до 1.56 МПа. Выделение технического продукта осуществлялось после отгонки растворителя подкислением кубового остатка до pH 3. При этом БТ и НО полностью, а ААБ частично выпадали в осадок. Содержание указанных соединений в технических продуктах определялось с помощью тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии [11]. Погрешность в определении скорости реакции не превышала 10%, а в определении выхода – 5%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследований установлено, что форма кинетических кривых, представленных в координатах скорость поглощения водорода (*r*) – степень завершенности реакции (α, определяемая по соотношению объемов водорода, поглощенных к определенному моменту времени и к концу реакции) не зависит от количества катализатора и давления водорода, а определяется исключительно составом растворителя. Первоначальные участки зависимостей, приведенных на рис. 1, идентичны до α = 0.4 при всех концентрациях гидроксида натрия. В отличие от нейтральных (рис. 1, кривые *2*, *4*), в щелочных средах (рис. 1, кривые *1*, *3*, *5*) имеет место более резкое падение скорости поглощения водорода при высокой степени завершенности реакции, отвечающей гидрогенизации промежуточных соединений. Согласно результатам, представленным в табл. 1, 2, удельная скорость гидрогенизации НАБ, определенная при α = 0.05, зависит не только от количества никелевого катализатора в системе, но и от содержания гидроксида натрия в растворителе.

Максимальная начальная скорость поглощения водорода наблюдается при небольшой кон-

центрации основания как при атмосферном, так и при повышенных давлениях водорода, причем эта закономерность проявляется при различном содержании гетерогенной составляющей в каталитической системе. Следует отметить, что с ростом количества катализатора и давления водорода влияние гидроксида натрия нивелируется. Подобная зависимость обнаружена в [12–14] при гидрогенизации различных нитросоединений в водных и водно-спиртовых средах. Введение в состав растворителя гидроксида натрия приводит к перераспределению форм адсорбированного водорода в пользу прочносвязанных, более активных в гидрогенизации нитрогруппы [12, 15], поэтому, скорость реакции при низких концентрациях основания увеличивается. Падение начальной скорости поглощения водорода при последующем повышении содержания гидроксида натрия скорее всего связано с тем, что реакция в этом случае протекает в условиях диффузионного торможения по водороду, вызванного снижением растворимости водорода в жидкой фазе, и возникновению его дефицита на поверхности катализатора [16].

Кинетические закономерности непосредственно связаны с изменением селективности реакции, так как при изменении концентрации гидроксида натрия меняются скорости представленных на схеме стадий гидрогенизации НАБ. Результаты исследования зависимости селективности процесса от концентрации гидроксида натрия показали, что при переходе от нейтральной к щелочным средам выход технического продукта возрастает независимо от содержания катализатора и давления водорода в системе.

Количественный анализ технических образцов позволил установить характер влияния концентрации основания на выход БТ и НО, а также на содержание в них ААБ (рис. 2). Установлено, что с ростом концентрации гидроксида натрия выход НО увеличивается, а зависимость для БТ проходит через максимум при $c_{NaOH} = (10–15) \times 10^{-3}$ М. Содержание ААБ в выделенных продуктах не превышает 10% и снижается с увеличением концентрации основания в растворителе, что позволяет сделать вывод об уменьшении выхода аминопроизводных в щелочных средах. Вследствие более высокой адсорбционной способности нитросоединений в присутствии гидроксида натрия, промежуточные продукты гидрогенизации вытесняются в объем жидкой фазы [15].

Известно [2, 4], что введение гидроксида натрия в растворитель способствует превращению НАБ с образованием НЗАБ, что приводит к изменению соотношения скоростей направлений I и II (см. схему) в пользу последнего. Согласно [17], реакции циклизации, подобные превращению НЗАБ и НГБ в НО, протекают по механизму кислотно-

**Таблица 2.** Влияние концентрации гидроксида натрия ($c$, М) и давления водорода на скорость гидрогенизации НАБ ($r$) при $m_k/V_p = 1.9 \times 10^3$ г Ni/см$^3$ ж. ф.

| $p_{H_2}$, МПа | $r$, см$^3$ $H_2$/(мин г) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $c = 0$ | $c = 5 \times \times 10^{-3}$ | $c = 12.5 \times \times 10^{-3}$ | $c = 25 \times \times 10^{-3}$ |
| 0.19 | 640 | 620 | 680 | 200 |
| 0.34 | 740 | 790 | 930 | 390 |
| 0.58 | 860 | 840 | 1020 | 640 |
| 0.83 | 980 | 1030 | 1210 | 870 |
| 1.07 | 1130 | 1050 | 1310 | – |
| 1.56 | 1150 | 1160 | 1400 | 1050 |

основного катализа, поэтому скорость бензотриазольной циклизации в присутствии ионов $OH^-$ увеличивается на два порядка, и суммарная селективность по БТ и НО в щелочной среде возрастает. Уменьшение выхода БТ при $c_{NaOH} > 25 \times 10^{-3}$ М, вероятно, вызвано смещением таутомерного равновесия к хиноидным структурам молекул как исходного НАБ, так и промежуточных продуктов, скорость циклизации которых невелика [18]. Причиной снижения выхода БТ при увеличении концентрации основания служит также снижение скорости восстановления НО, что подтверждается увеличением выхода последнего.

Скорость гетерогенно-каталитических стадий зависит от массы катализатора и концентраций реагентов на его поверхности, а скорость гомогенных превращений – от концентрации промежуточных соединений в объеме раствора, поэто-

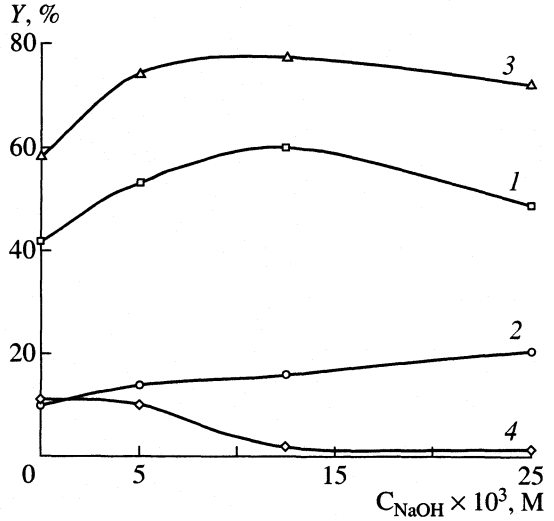



**Рис. 2.** Зависимости выходов БТ (*1*), НО (*2*), технического продукта (*3*) и содержания в нем ААБ (*4*) от концентрации гидроксида натрия при атмосферном давлении и $m_k/V_p = 3 \times 10^{-3}$ г Ni/см$^3$.

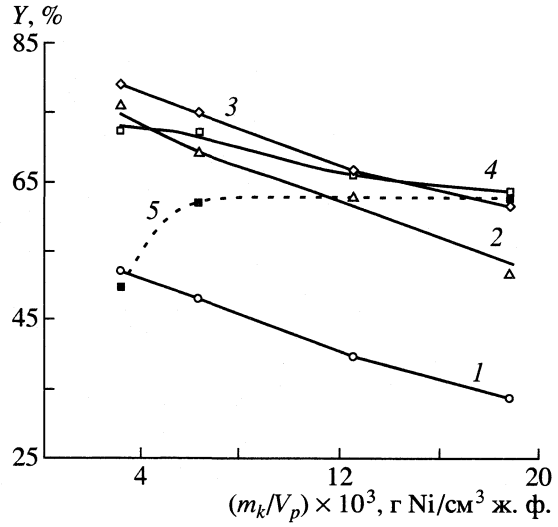



**Рис. 3.** Зависимости выходов технических продуктов (*1–4*) и БТ (*5*) от количества катализатора при атмосферном давлении в растворителе 2-пропанол–вода с добавками гидроксида натрия; $c_{NaOH} \times 10^3$, М: *1* – 0, *2* – 5, *3* – 12.5, *4* и *5* – 25.

му количество скелетного никеля и давление водорода должны оказывать влияние на скорость и селективность гидрогенизации НАБ. Зависимости начальной скорости поглощения водорода от количества скелетного никеля в реакторе при различных концентрациях гидроксида натрия, представленные в табл. 1, позволяют сделать вывод о том, что во всех растворителях имеются интервалы параметра $m_k/V_p$, в которых удельная скорость процесса остается постоянной в пределах погрешности эксперимента.

Согласно приведенным выше данным, чем выше скорость поглощения водорода, тем при меньшем количестве скелетного никеля достигается ее постоянство. Следует отметить, что при концентрации гидроксида натрия $5 \times 10^{-3}$ М наблюдается снижение скорости гидрогенизации НАБ при увеличении $m_k/V_p$ до $18.8 \times 10^{-3}$ г Ni/см$^3$ ж.ф., что может быть связано с изменением лимитирующей стадии процесса – самой медленной становится стадия растворения водорода. Снижение концентрации катализатора менее $3.1 \times 10^{-3}$ г/см$^3$ приводит к значительному падению удельной скорости реакции во всех растворителях. Аналогичное явление зафиксировано при гидрогенизации различных соединений [12], но для НАБ данное явление пока однозначно не интерпретировано.

**Таблица 3.** Влияние $p_{H_2}$ на выход продуктов гидрогенизации НАБ при различных концентрациях NaOH, (*c*, М)

| $p_{H_2}$, МПа | *Y*, % (технический продукт) | | | | *Y*, % (НО + БТ) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $c = 0$ | $c = 5 \times 10^{-3}$ | $c = 12.5 \times 10^{-3}$ | $c = 25 \times 10^{-3}$ | $c = 5 \times 10^{-3}$ | $c = 25 \times 10^{-3}$ |
| 0.19 | 51 | 78 | 76 | 90 | 74 | 75 |
| 0.34 | 56 | 75 | 76 | 87 | 73 | 73 |
| 0.58 | 51 | 75 | 71 | 78 | 71 | 77 |
| 0.83 | 54 | 74 | 69 | 82 | – | 78 |
| 1.07 | 47 | 74 | 70 | 76 | – | 74 |
| 1.56 | 46 | 76 | 66 | 78 | 76 | 78 |

Согласно данным табл. 2 наиболее интенсивное увеличение скорости гидрогенизации НАБ наблюдается в интервале до $p_{H_2} = 0.5$ МПа. При дальнейшем повышении давления водорода в 3 раза скорость поглощения водорода возрастает не более, чем на 40%. Обработка полученных данных показала, что зависимость скорости реакции от давления водорода может быть описана уравнением типа Лэнгмюра–Хиншельвуда, на основании чего можно утверждать, что гидрогенизация НАБ протекает по адсорбционному механизму.

Результаты, представленные на рис. 3 и в табл. 3, свидетельствуют о том, что увеличение как количества катализатора, так и давления водорода в реакторе приводит к снижению выходов технических продуктов. Изменение селективности процесса связано с изменением соотношения скоростей бензотриазольной циклизации и стадий, протекающих на поверхности контакта. При увеличении параметра $m_k/V_p$ это соотношение меняется в пользу гидрогенизационных стадий, что способствует возрастанию выхода побочных аминов и падению суммарной селективности реакции по НО и БТ. Результаты гидрогенизации НАБ при концентрации гидроксида натрия $25 \times 10^{-3}$ М (рис. 3) показали, что при увеличении содержания скелетного никеля в каталитической системе выход БТ возрастает за счет более полного восстановления НО. Следует отметить, что содержание НО в техническом продукте при низком значении параметра $m_k/V_p$ достигает 20%.

Несмотря на то, что согласно данным табл. 3, выход технического продукта, при повышении давления водорода уменьшается, суммарная селективность по НО и БТ несколько увеличивается. Повышение давления водорода способствует увеличению скорости гидрогенизационных процессов, в результате которых промежуточные продукты превращаются в амины, поэтому возможно уменьшение выхода соединений, содержащих триазольный цикл. Однако, увеличение концентрации водорода на поверхности катализатора снижает вероятность образования НЗАБ за счет окисления атомов никеля, в результате чего возрастает вклад направления I приведенной

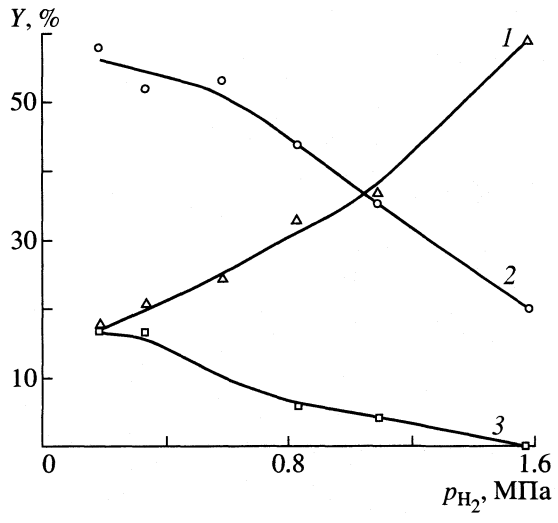



**Рис. 4.** Зависимости выходов БТ (*1*), НО (*2*) и содержания ААБ (*3*) в техническом продукте от давления водорода в растворителе 2-пропанол–вода при $c_{NaOH} = 25 \times 10^{-3}$ М и $m_k/V_p = 1.9 \times 10^{-3}$ г Ni/см$^3$.

ранее схемы, которое приводит к образованию НГБ, способного в щелочной среде перегруппировываться в НО. Именно по этой причине с ростом $p_{H_2}$ возрастает суммарная селективность реакции по НО и БТ в щелочной среде. Данные, представленные на рис. 4, показали, что для полного восстановления НО до БТ необходимо повышать давление водорода в системе. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что значительная разница между выходом технического продукта и суммарным выходом НО и БТ при низких давлениях водорода и высоких концентрациях гидроксида натрия обусловлена высоким выходом ААБ в указанных условиях.

Таким образом, в качестве оптимальной каталитической системы для проведения жидкофазной каталитической гидрогенизации НАБ с целью получения БТ следует считать водно-спиртовые среды с добавками гидроксида натрия, а высокая степень превращения НО в БТ определяется при этом как концентрацией скелетного никеля, так и давлением водорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Лефедова О.В., Ефимов А.А., Звегенцева Г.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 3.
2. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.* // Там же. 1991. Т. 34. № 7. С. 75.
3. *Атиф Аль Зиддин.* Влияние природы и состава растворителя на скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитрозобензолов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1999. 16 с.
4. *Лефедова О.В., Прохорова С.Н.* Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб. / Под ред. Ю.Г. Широкова. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1985. С. 61.
5. *Гостикин В.П., Лефедова О.В., Улитин М.В.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 347.
6. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфильда. М.: Мир, 1965. Т. 7. С. 296–325.
7. *Lund H., Kwee S.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2879.
8. Pat. 1494824–1494826 GB.
9. *Noukakis D., Suppan P.* // J. Photochem. and Photobiol. A. 1991. V. 58. № 3. P. 393.
10. *Немцева М.П., Лефедова О.В., Лучкевич Е.Р. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 11–12. С. 35.
11. *Немцева М.П., Николаев В.В., Зуенко М.А.* // Материалы работ Всерос. семин. "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново-Плес, 2001. С. 38.
12. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1983. 436 с.
13. *Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н.* Влияние добавок щелочи на кинетические закономерности восстановления *п*-нитрофенола в водно-спиртовых средах. 1976. 9 с. – Деп. ВИНИТИ 13.09.76, № 13295.
14. *Сокольский Д.В., Шмонина В.П., Ростовцева Е.В. и др.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 3. С. 31.
15. *Шмонина В.П.* Каталитическое восстановление ароматических нитросоединений: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1965. 51 с.
16. *Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Белоногов К.Н. и др.* // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб. 3 вып. Иваново: Изд-во ИХИ, 1976. С. 57.
17. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 1496.
18. *Горностаев Л.М.* // Soros. Educational J. 1996. № 4. С. 33.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1028–1031

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЗОНИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2003 г. М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.

Изучена кинетика реакции озона с водными растворами малеиновой кислоты в барботажном реакторе в интервале pH от 0.7 до 6.5. Рассмотрены кинетические модели процесса и рассчитаны эффективные константы скорости. Установлено, что кинетическая схема, состоящая из ряда последовательных и параллельных реакций озона с исходным и промежуточными веществами, не применима для описания опытных данных.

Полученным данным не противоречит кинетическая схема, учитывающая образование ассоциатов малеиновой кислоты в растворе, которые с различной скоростью вступают в реакцию с озоном. Показано, что в изученном интервале значений pH и концентраций малеиновой кислоты эффективная константа скорости реакции практически не зависит от pH.

Для изучения кинетики реакций озонирования различных химических соединений удобнее всего использовать барботажный реактор, в котором через неподвижный слой жидкости пропускают поток газа, в данном случае озона. Однако методы обработки кинетических данных и определение констант скорости процессов, проведенных в этих условиях, недостаточно развиты. В наших работах [1, 2] предложен метод теоретического анализа кинетики озонирования растворов химических соединений в барботажном реакторе. Этот метод использован в настоящей работе для выяснения кинетических закономерностей озонирования малеиновой кислоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [3]. Озонирование проводили при 298 K, начальной концентрации озона 1–2 об. % и объемной скорости потока газовой смеси 3.4–8.0 л/ч. Объем реакционной смеси составлял 20 мл. Концентрацию малеиновой кислоты варьировали в интервале $5 \times 10^{-4}$–$5 \times 10^{-1}$ M. Реакцию проводили при различных значениях pH (от 0.7 до 6.5). Растворы с pH 0.7 и 1.6 получали добавлением 16 н. фосфорной кислоты. Также использовали фосфатный буфер (0.13 M) с pH 5.5 и 8.6. Для сравнения проводили эксперименты в дистиллированной воде (pH 5.6).

Кинетику реакции озонирования растворов малеиновой кислоты изучали, регистрируя содержание непрореагировавшего озона в газовой смеси на выходе из реактора.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянную колонку длиной 1.2 м и диаметром 0.5 см, наполненную фторированным графитом. Фторированный графит (общая формула $(CF_x)_n$) обладает однородной неполярной поверхностью и используется для анализа кислородсодержащих соединений [4]. В качестве газа-носителя использовали азот. Хроматографический анализ проводили при 130°C и скорости газа-носителя 60 мл/мин.

УФ-спектры малеиновой кислоты регистрировали на приборе Cary 3E, "Varian" при $\lambda_{max} = 210$ нм. Пробы малеиновой кислоты разбавляли до концентраций ~$10^{-4}$ M, в области которых наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1] для описания реакций озонирования растворов химических соединений в барботажном реакторе рассмотрена модель реактора, предполагающая, что диффузионные процессы и растворение озона протекают намного быстрее, чем реакции озона с окисляемыми веществами. Данная модель для большинства реакций содержит нелинейные дифференциальные уравнения, что не позволяет найти решение в виде зависимости концентрации веществ от времени. В работе [1] предложен метод, позволяющий для этой кинетической модели найти решения исходных систем дифференциальных уравнений в неявном виде.

Показано [2], что для любой кинетической схемы, состоящей только из бимолекулярных стадий

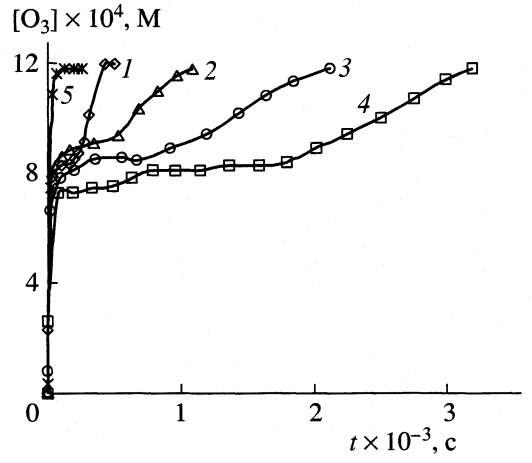



**Рис. 1.** Кинетические кривые озонирования малеиновой кислоты при различных ее концентрациях (*1* – 0.005, *2* – 0.01, *3* – 0.025, *4* – 0.05 М, *5* – растворитель) pH 6.5.

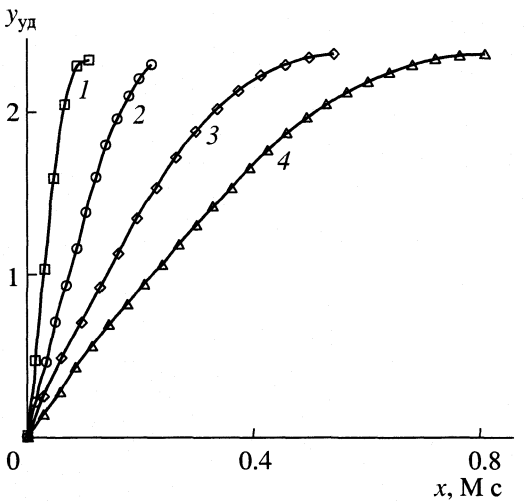



**Рис. 2.** Зависимости $y_{уд}$ от $x$ для разных концентраций малеиновой кислоты при pH 6.5; *1–4* – см. рис. 1.

с участием озона, решение соответствующей системы дифференциальных уравнений, описывающей кинетику процесса, можно представить в следующем виде:

$$y_{уд} = a[1 - \beta_1\exp(-k_1Kx) - \ldots - \beta_i\exp(-k_iKx)], \quad (1)$$

где $y_{уд} = y/[A_0]$, $a$ – стехиометрический коэффициент реакции, $k_i$ – константы скорости отдельных стадий, $\beta_i$ – соответствующие функции от констант скорости, и $K$ – константа равновесного распределения озона между газовой и жидкой фазами. Величины $x$ и $y$ могут быть определены путем интегрирования кинетических кривых по формулам:

$$x = \int_0^t c\,dt, \quad (2)$$

$$y = W\int_0^t (c_0 - c)\,dt - Kc, \quad (3)$$

где $y$ – количество озона, вступившего в реакцию к моменту времени $t$; $x$ – величина, пропорциональная количеству непрореагировавшего озона. Представляя экспериментальные данные в виде зависимости $y(x)$ и аппроксимируя ее уравнением (1), можно определить константы скорости.

Для рассмотренной выше кинетической модели предложен критерий, позволяющий проверить ее адекватность. Если модель барботажного реактора выбрана правильно, и процесс озонирования подчиняется кинетической схеме, состоящей из последовательных и параллельных бимолекулярных реакций с озоном, то зависимости $y_{уд}(x)$ должны совпадать при различных начальных концентрациях озона, озонируемого вещества А и скоростях потока газовой смеси. Невыполнение хотя бы одного из перечисленных условий свидетельствует о неадекватности используемой модели. Преимуществом такого подхода является возможность дискриминации кинетических моделей без использования уравнений, аппроксимирующих опытные данные.

Для иллюстрации экспериментальные данные по кинетике окисления малеиновой кислоты при pH 6.5 приведены на рис. 1 в виде зависимостей концентрации озона на выходе из реактора от времени озонирования. Аналогичные кривые были получены при значениях pH, равных 0.7, 1.6, 4.1 и в дистиллированной воде (pH 5.6). Показано, что реакция окисления малеиновой кислоты озоном в изученном интервале концентраций и скоростей потока протекает в кинетической области и не лимитируется диффузией.

Использование для анализа экспериментальных данных предложенных выше критериев указывает на то, что кинетическая схема, учитывающая только последовательные и параллельные реакции озона с исходным и промежуточными веществами, в данном случае неприменима. Этот вывод подтверждают данные рис. 2, где полученные результаты приведены в координатах уравнения (1). Из рис. 2 видно, что зависимости $y_{уд}(x)$ не совпадают для различных концентраций малеиновой кислоты. Аналогичные результаты были получены и при других значениях pH.

Для нахождения констант скорости реакции озона с малеиновой кислотой из зависимостей $y_{уд}(x)$ была определена удельная скорость реакции ($k_{набл}$) как тангенс угла наклона начального участка кривой.

На рис. 3 показаны зависимости $k_{набл}$ от концентрации малеиновой кислоты при различных значениях pH. Падение удельной скорости реак-

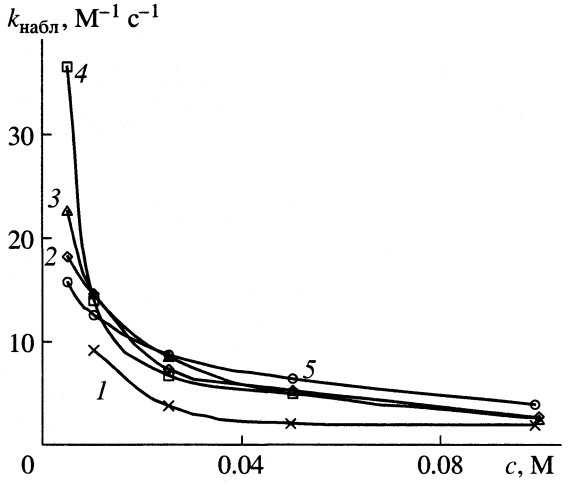



**Рис. 3.** Зависимости $k_{набл}$ от концентрации малеиновой кислоты при различных значениях pH: *1* – 0.7, *2* – 1.6, *3* – 4.1, *4* – 6.5, *5* – 5.6 ($H_2O$).

ции с ростом концентрации малеиновой кислоты может быть связано с ассоциацией малеиновой кислоты в растворе.

Если предположить, что в растворе устанавливается равновесие между ассоциатами различного состава, т.е.

$$nA \xleftrightarrow{K_n} A_n \quad (n = 2, 3, \ldots, \infty) \qquad (4)$$

и выразить $K_n = K_2^{n-1}/n$, где $K_n$ – константа ассоциации $n$-го процесса, $K_2$ – константа димеризации, то начальную концентрацию вещества $[A]_0$ можно записать в виде:

$$[A]_0 = [A] + \sum_2^{\infty} K_2^{n-1}[A]^n, \qquad (5)$$

где [A] – концентрация мономерной формы вещества A. Решая это уравнение относительно [A], можно получить

$$[A] = [A]_0/(1 + K_2[A]_0). \qquad (6)$$

Так как начальная скорость реакции $v = k[A]_0$, $k$ – константа скорости реакции, то получаем

$$v = k[A]_0/(1 + K_2[A]_0). \qquad (7)$$

Представляя полученные данные в координатах уравнения

$$\frac{1}{k_{набл}} = \frac{1}{k} + \frac{K_2}{k}[A]_0, \qquad (8)$$

где $k_{набл} = v/[A]_0$ мы определили константу скорости реакции $k$ и константу димеризации малеиновой кислоты $K_2$. Значения этих констант приведены ниже:

| pH | 0.7 | 1.6 | 5.6 ($H_2O$) | 4.1 | 6.5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k$, $M^{-1}$ $c^{-1}$ | 37 ± 15 | 28 ± 12 | 22 ± 11 | 40 ± 18 | 33 ± 13 |
| $K_2$, $M^{-1}$ | 341 ± 140 | 95 ± 51 | 60 ± 33 | 148 ± 82 | 122 ± 67 |

Альтернативной схемой, позволяющей объяснить падение удельной скорости от концентрации, является схема, предложенная в [4] и предполагающая образование нестабильного π-комплекса малеиновой кислоты с озоном, который при столкновении с другой молекулой кислоты распадается на исходные вещества. Однако можно предположить, что при взаимодействии комплекса с другой молекулой малеиновой кислоты происходит необратимое ингибирование реакции по схеме:

$$A + O_3 \xrightarrow{k_1} [A\cdots O_3] \xrightarrow{k_2} P$$
$$\Big\downarrow{\scriptstyle k_3}\,A$$
$$[A\cdots O_3\cdots A]$$

Для предложенной схемы удельная скорость ($k_{набл}$) связана с константами скорости первой и последующих стадий уравнением:

$$k_{набл} = k_1k_2/(k_2 + k_3[A]_0). \qquad (9)$$

Ниже приведены кинетические параметры реакции озона с малеиновой кислотой, рассчитанные по уравнению (9):

| pH | 0.7 | 1.6 | 5.6 ($H_2O$) | 4.1 | 6.5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k_1$, $M^{-1}$ $c^{-1}$ | 37 ± 15 | 28 ± 12 | 22 ± 11 | 40 ± 18 | 33 ± 13 |
| $k_3/k_2$, $M^{-1}$ | 9.2 ± 2.7 | 3.4 ± 1.2 | 2.0 ± 0.8 | 3.7 ± 1.3 | 3.7 ± 1.3 |

Приведенные данные указывают на то, что константа скорости превращения малеиновой кислоты под действием озона практически не зависит от pH среды.

Константы скорости превращения малеиновой кислоты в реакции с озоном были оценены из спектральных и хроматографических данных по изменению концентрации кислоты. В [5] показано, что при условии, когда коэффициент экстинкции исходного вещества намного больше коэффициентов экстинкции промежуточных продуктов, зависимость оптической плотности раствора от времени озонирования при проведении реакции в барботажном реакторе описывается уравнением:

$$D = D_0\exp(-k_1Kx), \qquad (10)$$

где $D_0$ – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, $x$ рассчитывали по формуле (2).

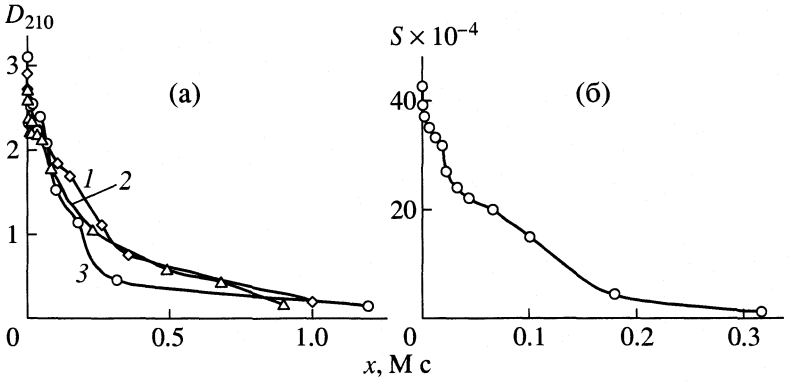



**Рис. 4.** а) Зависимости оптической плотности малеиновой кислоты при 210 нм и различных значениях pH (*1* – 0.7, *2* – 6.5, *3* – 5.6 ($H_2O$)) и б) площади хроматографического пика малеиновой кислоты при озонировании в воде от параметра *x*.

Аналогичным образом была оценена константа скорости реакции из хроматографических данных по уравнению:

$$s = s_0 \exp(-k_1 K x), \qquad (11)$$

где $s_0$ и $s$ – площади пиков для вещества А в начальный момент и в момент времени $t$. На рис. 4 представлены экспериментальные данные в координатах уравнения (10) и (11). Рассчитанные константы скорости ($M^{-1}$ $c^{-1}$) приведены ниже:

| pH | 0.7 | 5.6 ($H_2O$) | 6.5 |
|---|---|---|---|
| $k_{УФ}$ | 23 ± 11 | 28 ± 12 | 32 ± 13 |
| $k_{хр}$ | – | 25 ± 12 | |

Таким образом, значения эффективной константы скорости реакции окисления малеиновой кислоты озоном, найденные из УФ-спектральных и хроматографических данных по убыли концентрации малеиновой кислоты, удовлетворительно согласуются с рассчитанными из кинетических кривых по изменению концентрации озона. Полученные в работе значения констант скорости реакции малеиновой кислоты с озоном в водных растворах на несколько порядков отличаются от приведенных в [6–8]. Это может быть вызвано рядом причин.

Нами показано, что удельная скорость реакции озонирования малеиновой кислоты падает с ростом концентрации кислоты. Полученные результаты не противоречат предположению о том, что в водных растворах малеиновая кислота образует ассоциаты, которые с различной скоростью реагируют с озоном.

Исходя из предложенной модели, найденная величина $k$ – это эффективная константа скорости превращения "мономерной формы", которая в исследуемом интервале концентраций, по-видимому, является ассоциатом более высокого порядка.

Авторы работ [6, 8] изучали реакцию озонирования малеиновой кислоты при более низких концентрациях. Поэтому определенные значения констант скорости в этих работах, возможно, относятся к мономеру малеиновой кислоты и сильно зависят от pH раствора. Для ассоциированных форм малеиновой кислоты мы не наблюдаем такой зависимости $k$ от pH среды.

Кроме того, одной из причин различия в значениях констант скорости может быть метод их расчета. В некоторых работах [7] константы скорости реакции определяли путем аппроксимации опытных данных с помощью многопараметрических уравнений. При этом находят несколько параметров, которые часто могут не иметь физического смысла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Пряхин А.Н., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 37.
2. *Пряхин А.Н., Гусенкова М.М., Кастерин К.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1847.
3. *Ковалева В.В., Митрофанова А.Н., Мамлеева Н.А. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 41.
4. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
5. *Bokova M.N., Ben'ko E.M., Kasterin K.V. et al.* // Proc. 15th World Ozone Congress. L., 2002. V. III. P. 227.
6. *Singer P.C., Gurol M.D.* // Water Research. 1983. V. 9. № 17. P. 1163.
7. *Benbelkacem H., Cano H., Mathe S., Debellefontaine H.* // Proc. 15th World Ozone Congress. L., 2001. V. I. P. 200.
8. *Hoigne J.* Handbook of Ozone Technology and Applications / Ed. by R.G. Rice, A. Netzer. Ann Arbor: Ann Arbor Sci. Publishers,1982. MI. V. 1. P. 341.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1032–1035*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 543.422:628.3*

# ИК- И УФ-СПЕКТРЫ ОЗОНИРОВАННЫХ ФЕНОЛА И ГВАЯКОЛА

**© 2003 г. Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин**

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

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.

Исследованы УФ- и ИК-спектры продуктов, полученных на разных стадиях процесса озонирования фенола и гваякола в дистиллированной воде. Изучена кинетика реакции озона с фенолом и гваяколом. Установлено, что окисление фенола озоном последовательно проходит через стадии образования кислот и альдегидокислот с двумя и одной связями C=C, а также стадию образования глиоксалевой кислоты. Отмечено, что скорости этих процессов соизмеримы. Показано, что окисление ароматического кольца гваякола озоном протекает со значительно более высокой скоростью по сравнению с фенолом. Установлено, что конечными продуктами озонолиза фенола являются муравьиная и щавелевая кислоты, а в случае гваякола образуются также их сложные эфиры. Получено согласие результатов спектрального исследования озонолиза фенола и гваякола с выводами, сделанными на основании анализа кинетических данных.

Ранее [1–3] нами была исследована кинетика озонирования фенольных соединений, моделирующих структурное звено лигнина. Были определены стехиометрические коэффициенты и константы скорости реакций фенолов с озоном при различных значениях pH. Показано, что скорость и глубина протекания реакций озона с фенолами в значительной степени зависят от pH раствора.

Данная работа посвящена изучению реакции озона с фенолами в водном растворе с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии. Эти методы часто используют для исследования продуктов окисления органических соединений, образующихся на различных стадиях реакции с озоном [3–7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Озонирование растворов фенола и гваякола ($c_0 = 1 \times 10^{-2}$ М) в дистиллированной воде проводили в барботажном реакторе на установке, описанной ранее [1, 3]. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора.

В случае фенола также регистрировали изменение его концентрации в растворе. Для этого проводили хроматографический анализ водных растворов фенола на газовом хроматографе "Chrom 5" с пламенно-ионизационным детектором и колонкой с фторированным графитом. В качестве газа-носителя использовали азот. Анализ проводили при 130°C и скорости газа-носителя 60 мл/мин.

Продукты реакции исследовали с помощью методов ИК-, УФ-спектроскопии. Для измерения ИК-спектров готовили таблетки с KBr с соотношением фенол/KBr от 1 : 50 до 1 : 150. ИК-спектры регистрировали в режиме пропускании на спектрофотометре Specord 75 IR. УФ-спектры растворов фенолов измеряли на спектрофотометре Cary 3E, "Varian", при этом исходные растворы разбавляли в 20 раз.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования фенола и гваякола. Из этих кинетических кривых по методу, описанному нами ранее [1, 8], рассчитывали расход озона и определяли константы скорости реакции.

Экспериментальные данные для фенола удовлетворительно описываются одностадийной кинетической схемой с константой скорости

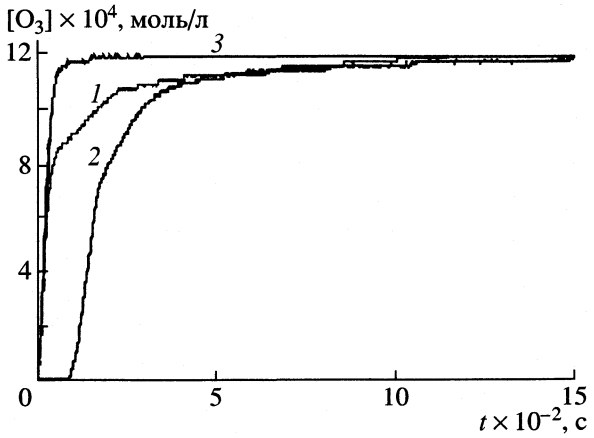



**Рис. 1.** Зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования фенола (*1*), гваякола (*2*), дистиллированной воды (*3*).

$k = 15 \pm 5$ $M^{-1}$ $c^{-1}$, а в случае гваякола – двухстадийной схемой с константами $k_1 = (5.7 \pm 1) \times 10^3$ $M^{-1}$ $c^{-1}$, $k_2 = 13 \pm 5$ $M^{-1}$ $c^{-1}$. В обоих случаях суммарный расход озона составляет ~4 моля на моль фенольного соединения.

Константу скорости реакции фенола с озоном также определяли из данных по изменению концентрации фенола в ходе реакции с озоном, полученных с помощью метода газовой хроматографии. На рис. 2 приведена зависимость относительного содержания фенола в реакционной смеси от количества вступившего в реакцию озона. Расчет константы скорости проводили по методу, описанному в [3]. Ее значение ($8 \pm 5$ $M^{-1}$ $c^{-1}$) совпадает с найденным из кинетических кривых поглощения озона.

Сопоставление полученных эффективных констант скорости и стехиометрических коэффициентов реакций в воде с найденными ранее при озонировании фенолов в буферных растворах [1, 2] указывает на аналогию между реакциями в воде и в кислой среде (pH 1.5–3.0). Это связано с тем, что вследствие образования различных кислот в ходе реакции с озоном значение pH раствора заметно понижается уже при небольших величинах расхода озона (рис. 3).

На рис. 4а представлены ИК-спектры поглощения исходного и озонированного фенола. Полосы 1605, 1590, 1500, 1465 $см^{-1}$ спектра *1* относятся к валентным C–C-колебаниям ароматического кольца, 1070 $см^{-1}$ – к плоским деформационным, а 750 и 680 $см^{-1}$ – к внеплоскостным деформационным C–H-колебаниям [9]. Полоса при 1380 $см^{-1}$ соответствует плоским деформационным колебаниям OH-группы, а 1250 $см^{-1}$ – валентным колебаниям C–O-связи [9, 10]. Приведенный спектр совпадает с литературным [10].

В спектре *2*, соответствующем поглощению 0.5 моля озона на моль фенола, появляется широкая полоса с максимумом 1685 $см^{-1}$ и плечом при 1750 $см^{-1}$. Можно предположить, что поглощение при 1685 $см^{-1}$ обусловлено валентными C=O-колебаниями в карбоксильных группах ненасыщенных кислот (муконовая, фумаровая, малеиновая), а также производных муконовой кислоты, содержащих альдегидную группу. Поглощение при 1620–1630 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связей C=C, сопряженных с группами C=O [9, 11]; это согласуется с предположением об образовании непредельных соединений, содержащих карбонильные группы.

Известно, что валентные >C=O колебания карбоксильных групп в димерах алифатических кислот наблюдаются при ~1720 $см^{-1}$. Присутствие электроотрицательных групп в α-положении повышает частоту на 15–20 $см^{-1}$ [9], поэтому плечо при 1750 $см^{-1}$ можно отнести к валентным >C=O-колебаниям карбоксильных групп в димерах глиоксалевой кислоты. Это предположение согласуется с тем фактом, что одним из продуктов озонолиза фенола в воде является глиоксалевая кислота [12]. Отметим, что, согласно литературным данным о механизме реакции фенола с озоном [13], глиоксалевая кислота образуется на более глубоких стадиях его окисления озоном.

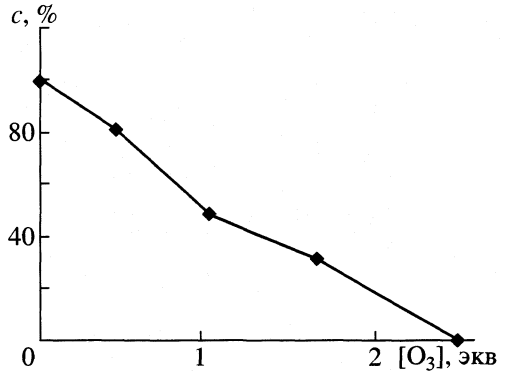



**Рис. 2.** Относительное содержание фенола в реакционном растворе в зависимости от количества поглощенного озона.

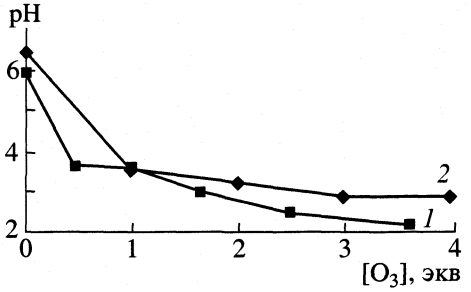



**Рис. 3.** Зависимости pH раствора фенола (*1*) и гваякола (*2*) от количества поглощенного озона.

Появление широкой полосы в области 1690–1750 $см^{-1}$ в спектре *3* образца фенола, соответствующем расходу 1 моля озона, указывает на возрастание концентрации соединений, поглощающих при 1720–1750 $см^{-1}$. Видимо, одновременно присутствуют муконовая кислота и альдегид, фумаровая и малеиновая кислоты и альдегиды, муравьиная кислота, глиоксаль. Увеличение поглощения при 1750 $см^{-1}$ и одновременное появление полос 1080 и 1000 $см^{-1}$, соответствующих валентным C–C-колебаниям, свидетельствуют об увеличении содержания глиоксалевой кислоты.

Отмеченная тенденция изменения ИК-спектров наблюдается и при дальнейшем озонировании фенола. У образцов, соответствующих поглощению 1.7–2.5 моля озона, максимум поглощения становится узким и находится при 1750 $см^{-1}$, возрастает интенсивность полос 1080 и 1000 $см^{-1}$ (спектр *4*), что свидетельствует об окислении не-

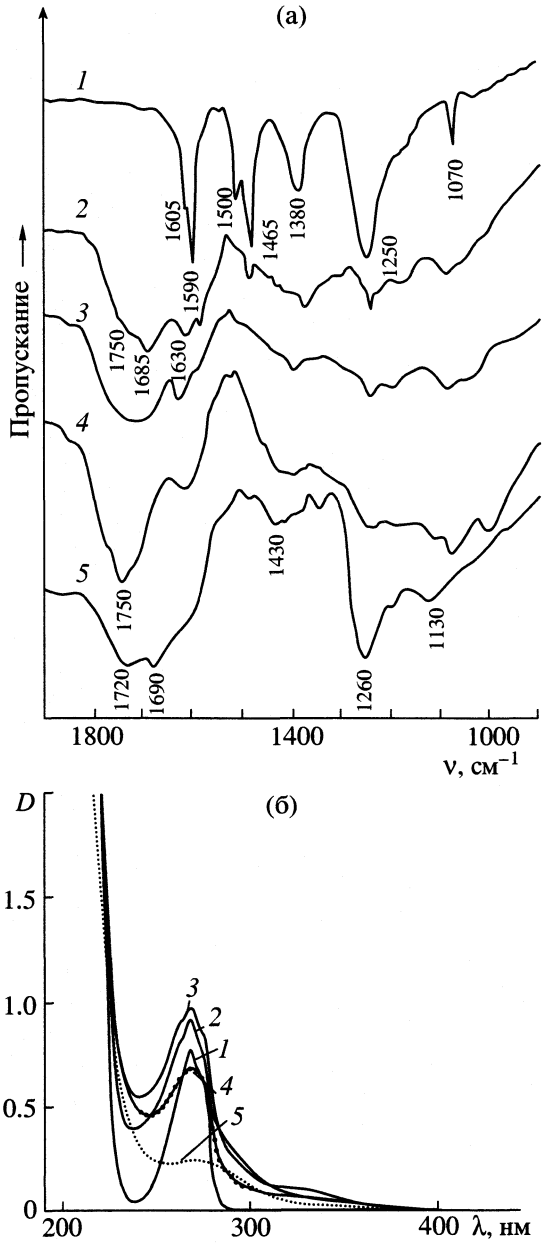



**Рис. 4.** ИК- и УФ-спектры исходного и озонированного фенола. Количество поглощенного озона, моль/моль фенола: *1* – 0, *2* – 0.5, *3* – 1.0, *4* – 2.5, *5* – 3.5.

предельных кислот и образовании алифатических альдегидокислот. Спектры практически совпадают со спектром глиоксалевой кислоты [5].

Длительное озонирование фенола, как видно из спектра *5*, приводит к образованию щавелевой кислоты (1690, 1430, 1260, 1130 $см^{-1}$, плечо 1620 $см^{-1}$) [9]. Поглощение при 1720 $см^{-1}$ можно отнести к муравьиной кислоте. Отметим, что аналогичный ИК-спектр получен и при длительном озонировании малеиновой кислоты [3].

УФ-спектры фенола на разных стадиях озонирования также приведены на рис. 4. Спектр характеризуется полосой поглощения с максимумом при 269 нм, соответствующей π–π*-переходу ароматического кольца. В ходе озонирования возрастает поглощение в области 240 и 320 нм при увеличении количества поглощенного озона от 0.5 до 1.0 моля, что указывает на образование диеновых соединений, содержащих группы >C=O, включенные в систему сопряжения [4, 14]. Из рис. 4б видно, что в этих условиях полоса поглощения ароматической системы фенола остается интенсивной. Увеличение поглощения при 269 нм связано с наложением полос поглощения непредельных соединений (муконовая кислота, муконовый альдегид) с полосой поглощения ароматического кольца фенола.

Присутствие значительных концентраций фенола в растворе в этих условиях подтверждается и хроматографическими данными, согласно которым при поглощении 1 моля озона в образце сохраняется до 50% фенола (рис. 2).

Тот факт, что после взаимодействия фенола с 1 молем озона в реакционном растворе присутствуют и фенол, и продукты различной глубины его окисления, позволяет сделать предположение о соизмеримых скоростях реакций озона с фенолом и промежуточными продуктами реакции.

На рис. 5 приведены ИК-спектры гваякола и продуктов его озонолиза в воде. Видно, что поглощение 1 моля озона на моль гваякола приводит к полному разрушению ароматической структуры (1610, 1595, 1500, 1430 $см^{-1}$), в спектре *2* также отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям гваяцильного кольца (1270 $см^{-1}$) и деформационным колебаниям простой эфирной связи C–O (1085 $см^{-1}$), возрастает поглощение при 1710–1740 $см^{-1}$, относящееся к валентным колебаниям >C=O в карбоксильных группах ненасыщенных кислот и эфиров.

Широкая полоса в области 1180–1270 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям C–O в ненасыщенных кислотах и их сложных эфирах, 1440 $см^{-1}$ – к колебаниям C–O в солях кислот, а также деформационным колебаниям C–H в группах $–OCH_3$ сложных эфиров [9, 10]. Поглощение в области 1600–1630 $см^{-1}$ относят к колебаниям сопряженных связей –C=C– неароматического характера с включенным в систему сопряжения кислородом [11]. Это позволяет предположить, что среди продуктов озонолиза присутствуют непредельные альдегиды. Непредельные карбонил- и карбоксилсодержащие соединения являются основными промежуточными продуктами, образующимися при взаимодействии одного моля $O_3$ с одним молем гваякола. Продукты более глубокого окисления гваякола (например, глиоксалевая кислота, эфир) на этой стадии практически не образуются. Поэтому в ИК-спектре наблюдается лишь небольшое плечо при 1750 $см^{-1}$, относящееся, согласно

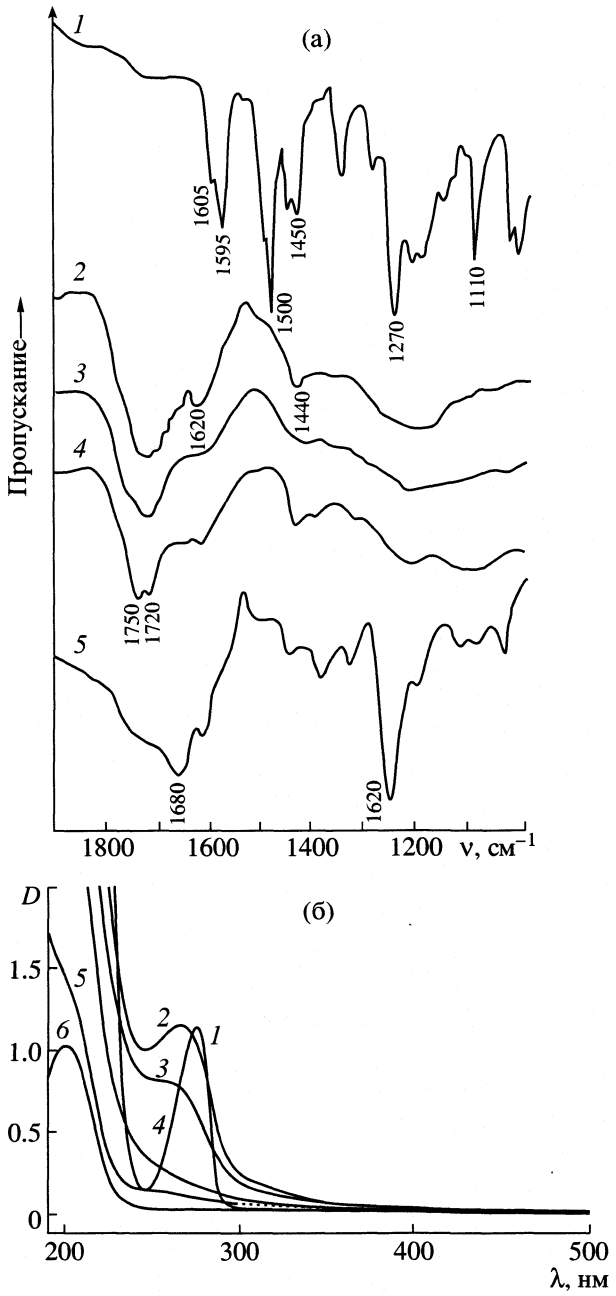



**Рис. 5.** ИК- (а) и УФ- (б) спектры исходного и озонированного гваякола, при различном количестве поглощенного озона, моль/моль гваякола (а: *1* – 0, *2* – 1.0, *3* – 2.0, *4* – 3.0, *5* – 4.0; б: *1* – 0, *2* – 0.5, *3* – 1.2, *4* – 2.3, *5* – 2.7)

[6, 9], к валентным колебаниям карбоксильной группы >C=O глиоксалевой кислоты и (или) ее сложного эфира.

На рис. 5 представлены также УФ-спектры поглощения озонированного гваякола. Видно, что взаимодействие гваякола с одним эквивалентом озона приводит к практическому исчезновению полосы, соответствующей π–π*-переходу ароматической системы ($\lambda$ = 275 нм). В спектре наблюдается плечо при 245 нм, относящееся к муконовой кислоте и ее производным (альдегиды и сложные эфиры). Поглощение еще одного моля $O_3$ приводит к заметному уменьшению плеча при 245 нм, что указывает на уменьшение концентрации производных муконовой кислоты. В этих условиях ИК-полоса поглощения карбоксилов в области низких частот сужается (рис. 5, спектр *3*).

При поглощении гваяколом трех и более эквивалентов $O_3$, как и в случае фенола, в продуктах реакции уменьшается содержание ненасыщенных соединений и увеличивается содержание щавелевой и муравьиной кислот (спектры *4*, *5*). Кроме того, обнаруживаются и сложные эфиры этих кислот (спектр *5*).

Анализ спектральных данных позволяет заключить, что в отличие от фенола реакция озона с гваяколом протекает со значительно более высокой скоростью, чем последующие реакции окисления промежуточных соединений озоном. Этот вывод согласуется с приведенными выше результатами кинетического анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Там же. В печати.
3. *Bokova M.N., Benko E.M., Kasterin K.V. et al.* // Proc. 15th Ozone World Congress. L., 2001. V. III. P. 227.
4. *Разумовский С.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 2. С. 285.
5. *Dullwigk E., Briner E.* // Helv. Chim. Acta. 1958. V. 41. № 117. P. 1030.
6. *Dore M., Langlais B., Legube B.* // Water Res. 1978. V. 12. № 6. P. 413.
7. *Ховратович Н.Н., Новикова Т.М., Хмельницкий А.И. и др.* // Журн. прикл. спектр. 1998. Т. 65. № 2. С. 196.
8. *Пряхин А.Н., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1847.
9. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 382 с.
10. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В.М. Чулановского. Л.: Химия, 1969. 355 с.
11. *Кронберг В.Ж., Шарапова Т.Е., Домбург Г.Э.* // Химия древесины. 1987. № 3. С. 59.
12. *Singer P.S., Gurol M.D.* // Water Res. 1983. V. 17. № 9. P. 1163.
13. *Bailey P.S.* Ozonation in organic chemistry. N.Y., 1982.V. 39. P. 31.
14. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. М.: Высш. школа, 1987. 367 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1036–1040*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 546.212*

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА С ОЗОНОМ

**© 2003 г. С. В. Савилов, Т. В. Ягодовская, А. В. Зосимов, В. В. Лунин**

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

Поступила в редакцию 23.09.2002 г.

Изучена гетерогенная химическая реакция озона с раствором HBr и HBr, адсорбированным на поверхности льда, в интервале температур от 77 до 223 K. Показано, что взаимодействие протекает мгновенно с образованием конденсатов темно-коричневого, золотисто-желтого и желто-оранжевого цветов. По данным низкотемпературной ИК-спектроскопии установлено, что продуктами реакции являются оксиды брома состава $Br_2O$, $Br_2O_3$, $BrO_2$ и $Br_2O_4$, причем первоначально образуется $Br_2O$, который в дальнейшем претерпевает последовательное окисление. С использованием метода ab initio квантовохимических расчетов получены данные о строении и относительной стабильности упоминаемых оксидов брома.

В рамках изучения одной из актуальных проблем жизнеобеспечения – разрушения стратосферного озона, – самое пристальное внимание уделяется хлорному и бромному циклам озонной деструкции. Причина этого – их высокая удельная эффективность и большие количества различных хлорных и бромных производных в атмосфере. При этом именно бром обладает большим озонразрушающим потенциалом, нежели хлор [1, 2]. Кроме того, эти циклы, а также производные азота, могут дополнять друг друга, усиливая негативное влияние на окружающую среду. Определяющая роль при этом отводится гетерогенным реакциям, протекающим на поверхности частиц полярных стратосферных облаков.

Ранее при лабораторном моделировании гетерогенных процессов разрушения стратосферного озона по хлорному циклу проведено изучение взаимодействия водного раствора HCl в твердом состоянии с озоном в интервале температур от 77 до 223 K и низких давлениях. Результатом этого взаимодействия явилось образование оксидов хлора различного состава [3]. Далее было показано, что реакции способствуют высокоразвитая поверхность льда и низкие концентрации хлористого водорода [4], что более точно моделирует стратосферные условия.

Настоящая работа – продолжение исследований гетерогенных процессов разрушения стратосферного озона и участия полярных стратосферных облаков в активации озонразрушающего вещества. Ее цель – изучение взаимодействия газообразного озона с раствором HBr и HBr, адсорбированной на поверхности льда, при температурах от 77 до 223 K.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились с использованием вакуумной проточной электроразрядной установки при условиях и по методике [3]. Раствор HBr или дистиллированная вода наносились на стенки низкотемпературной ловушки путем равномерного смачивания ее поверхности при температуре ~20°C. Затем ловушку присоединяли к вакуумной установке, охлаждали жидким азотом (77 K) и откачивали до $10^{-4}$ мм. рт. ст. Наблюдалось появление конденсата, либо тонкой пленки льда, по всей охлаждаемой поверхности.

При изучении системы "лед–HBr(адс.)" из испарителя при температуре 293 K подавались пары раствора бромоводородной кислоты (приготовленные из концентрированного раствора, путем разбавления его дистиллированной водой), которые контактировали с поверхностью льда в низкотемпературной ловушке при 77 K. Дозировку количества HBr проводили импульсно и осуществляли поворотом капиллярного крана испарителя. При одном повороте крана давление в установке достигало $2 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст., что отвечало сорбции одного монослоя бромоводорода на поверхности льда. Повторная подача HBr проводилась при полном поглощении предыдущей порции.

Полученные системы при давлении $10^{-4}$ мм. рт. ст. приводили в контакт с озоном при его начальном давлении 2 мм. рт. ст. Непрореагировавший озон удаляли откачиванием при 150 K, после чего систему выдерживали при 77 K, а затем ее температуру повышали до 223 K. Низкотемпературная ловушка позволяет наблюдать за протеканием реакций по изменению цвета конденсата, метод низкотемпературной ИК-спектроскопии – идентифицировать продукты реакции по полосам по-

глощения. ИК-спектры регистрировали в области длин волн от 600 до 1800 $см^{-1}$ (рис. 1).

Неэмпирические ab initio квантовохимические расчеты проведены с помощью программы GAMESS [5] неограниченным методом Хартри–Фока (UHF). Выбор метода обусловлен необходимостью расчета энергии и оптимизации геометрии радикала $BrO_2$, мультиплетность которого не равна единице. Использовали метод эффективного ядерного потенциала с набором базисных функций, включающих валентные, диффузные *s*-, *p*- и поляризационные *d*-функции, предложенный авторами [6]. Расчет проводился в приближении идеального газа. Критерием нахождения глобального минимума энергии той или иной структуры явилось отсутствие мнимых частот колебаний.

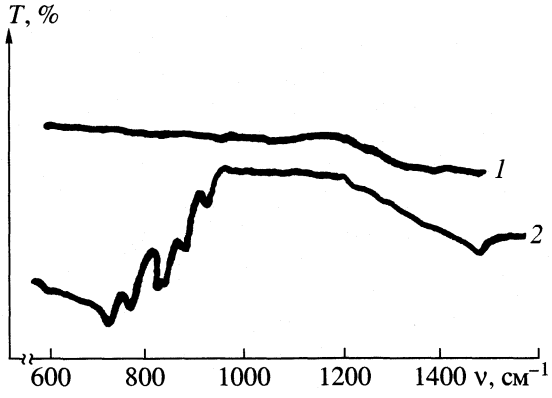



**Рис. 1.** ИК-спектры: систем HBr–лед (*1*) и HBr–лед–$O_3$ (*2*).

## ОБСУЖДЕНИЕ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

При впуске газообразного озона в ловушку с раствором HBr при низкой температуре или HBr, сорбированной на поверхности льда, при 77 K наблюдается мгновенное взаимодействие, о чем можно судить по появлению в ней яркоокрашенного темно-коричневого конденсата. Давление в установке падает, а затем начинает медленно расти и достигает 1 мм. рт. ст. После откачки системы при 77 K давление остается постоянным ($10^{-4}$ мм. рт. ст.). Повышение температуры до 223 K приводило к появлению в низкотемпературной ловушке наряду с имевшимся темно-коричневым конденсатом нескольких очагов конденсата желтого цвета. Давление в установке снова возрастает, по всей видимости происходит дальнейшее окисление первоначально образовавшегося оксида брома состава $Br_2O$ до продуктов, содержащих бром в более высоких степенях окисления. ИК-спектры изучаемой системы (рис. 1) указывают на протекание реакции по появлению ряда интенсивных полос поглощения, которые можно интерпретировать как колебания связи Br–O в оксидах брома. Распад озона в этих условиях маловероятен [7]. По данным [8–12], сделан вывод о том, что продуктами реакции являются оксиды брома $Br_2O$, $Br_2O_3$ и $Br_2O_4$. Полоса поглощения в области 730 $см^{-1}$, исчезающая со временем, указывает на присутствие интермедиата BrO [12]; интенсивное поглощение в области 1460 $см^{-1}$, соответствующее колебанию связи O–O [13], – на тот факт, что четырехвалентный бром первоначально образуется в виде $BrO_2$, димеризующийся впоследствии до $Br_2O_4$ (ему соответствуют частоты колебаний 860, 880, 890, 910, 920 $см^{-1}$ [14]). При повышении температуры возможно происходит образование $Br_2O_5$, но ввиду отсутствия окраски и совпадения его частот колебаний [15] с частотами колебаний других оксидов брома, достоверно говорить о его присутствии нельзя. Однозначно интерпретировать полученные в ИК-спектре полосы поглощения затруднительно ввиду того, что связь Br–O характеристична для всех оксидов брома. Регулировка толщины слоя исследуемых продуктов на поверхности солевого окна низкотемпературной оптической кюветы, а также его химической однородности также является трудно осуществимой на практике задачей.

Таким образом, процессы, протекающие в системе при указанных условиях, можно представить в виде последовательности следующих реакций:

$$4HBr + 2O_3 \longrightarrow 2Br_2O + O_2 + 2H_2O,$$

$$Br_2O + 2O_3 \longrightarrow Br_2O_3 + 2O_2,$$

$$2Br_2O_3 + O_2 \longrightarrow 4BrO_2,$$

$$2Br_2O + 3O_2 \longrightarrow 4BrO_2,$$

$$2BrO_2 \longrightarrow Br_2O_4.$$

Из литературных данных известно, что при низких температурах могут иметь место реакции, которые в обычных условиях не протекают. Их нельзя предсказать и экстраполировать к обычным условиям, поскольку изменения, происходящие в системе, трудно контролировать [16]. В частности, большое количество низкотемпературных реакций протекает без преодоления термического барьера, т.е. по туннельному механизму [17]. Описываемый процесс, по-видимому, не является исключением. Однако, первой его стадией, несомненно, является ионизация молекулы бромоводорода на поверхности пленки льда, о чем свидетельствуют данные [18].

Литературные данные о структуре большинства оксидов брома противоречивы. Достаточно лишь сравнить сведения, представленные в монографии [8] и обзоре [19], даже не принимая во внимание различные квантовохимические работы, связанные с расчетом гипотетических или маложивущих аддуктов брома с кислородом. Для более однозначного отнесения полученных экспериментальным путем частот нормальных колеба-

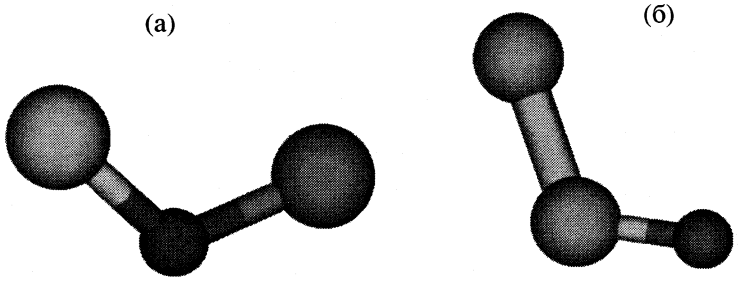



**Рис. 2.** Оптимизированная геометрия изомеров оксида брома (I).

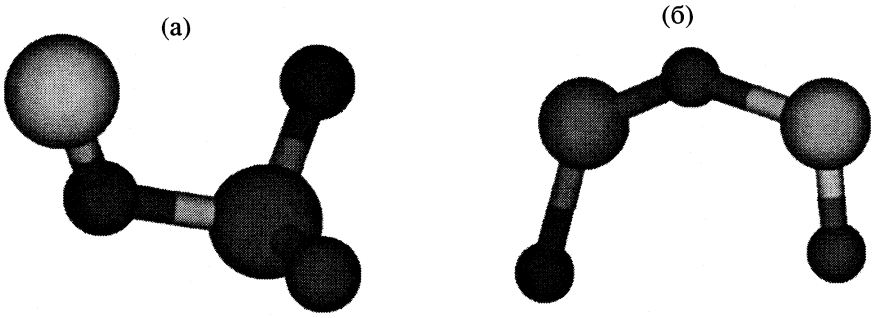



**Рис. 3.** Оптимизированная геометрия изомеров оксида брома (III).

ний оксидов брома в низкотемпературных ИК-спектрах поглощения систем "HBr(адс.)–лед–$O_3$" и "HBr(р-р)–$O_3$" проведен их теоретический ab initio квантовохимический расчет. В ходе него также была проведена оптимизация геометрии упоминаемых в работе устойчивых оксидов брома.

**$Br_2O$.** Для оксида брома (I) в принципе возможны два изомера, представленные на рис. 2. Сравнение полных энергий (с учетом поправки на нулевой уровень) показывает, что образование в результате химической реакции первого из них (рис. 2а), имеющего мостиковый кислород (симметрия $C_{2v}$), является более предпочтительным, поскольку энергетический выигрыш в ходе такого процесса будет выше на 0.0415 а.е.э. Точно такая же закономерность существует и для оксидов хлора состава $Cl_2O$ [20]. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными [8]. В оптимизированной геометрии $Br_2O$ величина угла Br–O–Br составляет 114.9 град и длина связей Br–O – величину 1.81 Å для изомера с симметрией $C_{2v}$, а для структуры, представленной на рис. 2б, угол Br–Br–O равен 109.23 град, длины связей Br–Br и Br–O составляют 2.31 Å и 1.68 Å соответственно.

**$Br_2O_3$.** Расчет равновесной геометрии и энергетических характеристик для изомера этой молекулы (рис. 3а) приведен в [19]. Однако, ввиду того, что метод расчета отличался от приведенного в настоящей работе, для более корректного сравнения различных оксидов брома между собой расчет был проведен заново. Для этой молекулы возможно несколько структур, однако тот факт, что по данным колебательной спектроскопии [9] существует мостиковая связь Br–O–Br, сокращает их число до двух. Проведена оптимизация их геометрии. Таким образом можно сделать вывод о том, что образование первого из возможных изомеров (рис. 3а) в результате химического процесса приведет к выигрышу в энергии в 0.0393 а.е.э., по сравнению с реакцией, результатом которой будет являться изомер б, рис. 3. В структуре а, рис. 3 расстояние от атомов кислорода, несвязанных с

Положение частоты колебания связи Br–O

| Оксид | $Br_2O$ (а) | $Br_2O$ (б) | $Br_2O_3$ (а) | $Br_2O_3$ (б) | $Br_2O_4$ | $Br_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Br–O_{конц.}$ | 797 | 683 | 921 | 781.793 | 789 | 906.920 |
| $Br–O_{мост.}$ | | | 593.763 | 686 | | 760.780 |

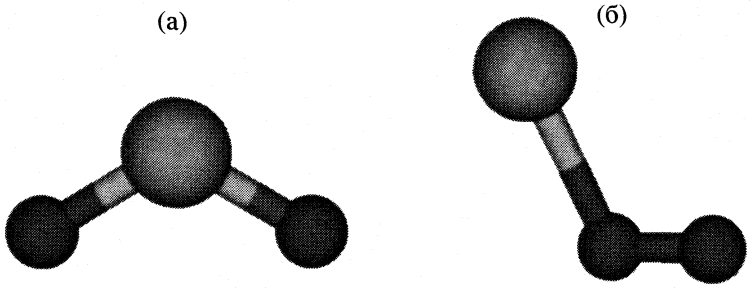



**Рис. 4.** Геометрия радикала $BrO_2$.

концевым бромом, до атома брома, находящегося в вершине искаженной тригональной пирамиды, составляет 1.59 Å, а угол O–Br–O равен 110.7 град. Расстояние от третьего атома кислорода до него – 1.78 Å, до концевого атома брома – 1.81 Å, а образованный этими тремя атомами угол равен 117.3 град. Полученный результат согласуется с данными [19], но значения межатомных расстояний и валентных углов отличны в силу использования иного метода расчета. Образование изомера б, рис. 3 в ходе реакции является менее энергетически выгодным, по-видимому, в силу локальной нескомпенсированности зарядов на концевых атомах кислорода.

**$BrO_2$.** Расчет энергетических характеристик этого радикала приведен в [20]. Также, как и в случае с $Br_2O$, возможны два изомера (рис. 4). Энергетический выигрыш системы в случае образования несимметричного изомера (рис. 4б) будет выше, по сравнению с процессом образования структуры, представленные на рис. 4а [20]. Надо отметить, что в рамках приближения, использованного в данной работе, глобальный энергетический минимум для изомера (б) найден не был. Эта проблема возникала ранее у авторов [24]. На практике наблюдается образование изомера (б), что, вероятно, может быть связано с кинетическим фактором. Известно, что устойчивость радикала $BrO_2$ намного ниже, чем его аналога $ClO_2$: он существует лишь в течение нескольких микросекунд [8], а затем превращается в оксид брома (IV) – $Br_2O_4$. Экспериментальные данные [14] указывают на наличие в его структуре связи Br–Br. Термодинамически устойчивой, в рамках применяемых приближений, является структура, приведенная на рис. 5. Длины всех четырех связей Br–O практически одинаковы и равны 1.60 Å, углы O–Br–O – 112.6 град, O–Br–Br – 99.7 град, длина связи Br–Br – 2.5 Å (рис. 5).

**$Br_2O_5$.** Среди возможных структур для этого оксида брома термодинамически стабильной является приведенная на рис. 6, что подтверждает экспериментальные данные, представленные в [15, 19]. Как и в предыдущем случае, в рамках использованных приближений структура оказалась довольно симметричной. Ее можно описать как две тригональные пирамиды с вершинами в атомах брома, сочлененные между собой через мостиковый кислород. Длины концевых связей O–Br в обеих пирамидах составляют 1.58 Å, а мостиковых – 1.78 и 1.86 Å.

Наиболее интенсивной и характеристичной частотой в спектре для всех перечисленных оксидов брома является частота антисимметричного ко-

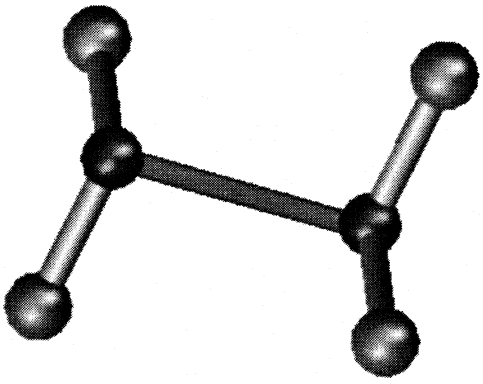


**Рис. 5.** Оптимизированная геометрия $Br_2O_4$.

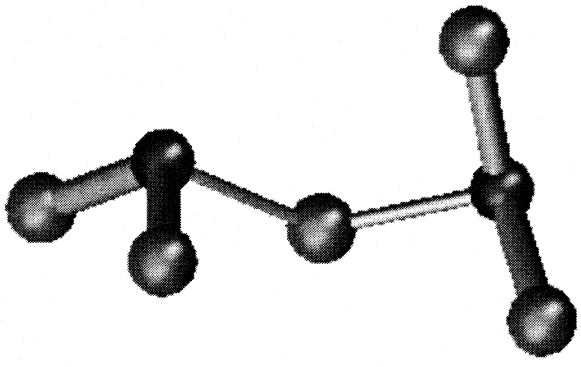


**Рис. 6.** Оптимизированная геометрия $Br_2O_5$.

лебания связи Br–O, затрудняющая интерпретацию экспериментального полученного низкотемпературного ИК-спектра поглощения продуктов взаимодействия систем "HBr(адс.)–лед–$O_3$" и "HBr(р-р)–$O_3$" в конденсированном состоянии. Ее положение в различных оксидах брома приведено в таблице.

Таким образом, в работе показано, что как и в случае с HCl [3, 4], низкотемпературная гетерогенная химическая реакция озона с раствором HBr и HBr, адсорбированным на поверхности льда, протекает мгновенно без участия УФ-излучения, однако, процесс окисления является постадийным. В обоих изученных случаях, реакция протекает одинаково, т.е. состояние молекулы HBr, вводимой в реакцию (адсорбированная на поверхности льда, или включенная в структуру самого льда), не играет большой роли, как в случае HCl. Этот факт подтверждает, что озонразрушающий потенциал брома гораздо выше, чем у его аналога по подгруппе в Периодической системе – хлора.

Авторы сердечно благодарят Российское авиакосмическое агентство и "ФондСервисБанк" за поддержку работ в области исследования явлений, приводящих к разрушению озонового слоя Земли, государственный "Фонд содействия развитию малых форм предпринимательства в научно-технический сфере" и его директора И.М. Бортника за финансирование создания интегрированного лабораторного комплекса для исследования атмосферных процессов и программу "Ведущие научные школы России" (код проекта № 00-15-97346).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wayne R.P., Poulet G., Biggs P. et al.* // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 2677.
2. *Le Bras G., Platt U.* // Geophys. Res. Lett. 1995. V. 22. P. 599.
3. *Ягодовская Т.В., Громов А.Р., Зосимов А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 662.
4. *Ягодовская Т.В., Савилов С.В., Зосимов А.В. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. С. 1149.
5. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H. et al.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
7. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
8. *Никитин И.В.* Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986. 103 с.
9. *Pascal J.-L., Pavia A.C., Potier J. et al.* // C. R. Acad. Sci. C. 1974. V. 279. P. 43.
10. *Pascal J.-L., Pavia A.C., Potier J. et al.* // Ibid. 1975. V. 280. P. 661.
11. *Campbell C., Jones J.P.M., Turner J.J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 888.
12. *Tevault D.E., Walker N., Smardzewski R.R. et al.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 2733.
13. *Tevault D.E., Smardzewski R.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3955.
14. *Pascal J.-L., Potier J.* // J. Chem. Soc. Chem. Communs. 1973. P. 446.
15. *Pascal J.-L., Pavia A.C., Potier J. et al.* // C. R. Acad. Sci. C. 1976. V. 282. P. 53.
16. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М.: Химия, 1978. 295 с.
17. *Гольданский В.И.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2121.
18. *Barone S.B., Zondlo M.A., Tolbert M.A.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 9717.
19. *Seppelt K.* // Acc. Chem. Res. 1997. V. 30. P. 111.
20. *Beltran A., Andres J.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3078.
21. *Guha S., Francisco J.S.* // Ibid. 1998. V. 102. P. 6702.
22. *Pacios L.F., Gomez P.C.* // J. Mol. Struc. (Theochem). 1999. V. 467. P. 223.
23. *Butkovskaya N.I., Morosov I.I., Talrose V.I.* // Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 21.
24. *Alcami M., Cooper I.L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 9414.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1041–1045

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 621.3.0115

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВАХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АЛКИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

© 2003 г. А. П. Ковшик*, Д. А. Рагимов*, С. А. Ковшик*, Н. И. Бойко**, А. В. Лезов*, Е. И. Рюмцев*

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета

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

E-mail: akovshik@paloma.spbu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Исследованы диэлектрические свойства мезогенных карбосилановых дендримеров четвертой генерации с алкилоксицианобифенильными концевыми группами. В мезофазе и в изотропной фазе в диапазоне частот электрического поля от 1 кГц до 100 МГц измерены диэлектрические проницаемости и диэлектрические потери. Установлено, что в данном диапазоне частот наблюдается дисперсия диэлектрических проницаемостей. Показано, что дисперсия в изотропной фазе может быть связана с двумя релаксационными процессами дебаевского типа. Определены времена релаксации и энергии активации. Установлено, что энергия активации низкочастотного релаксационного процесса в исследованных дендримерах уменьшается при удлинении аклкильной цепи концевых мезогенных групп.

В последние годы синтезирован новый класс элементоорганических жидкокристаллических соединений – карбосилановые дендримеры с мезогенными концевыми группами [1–3]. В расплавах карбосилановые дендримеры (КД) образуют смектические мезофазы, тип которых зависит от степени генерации дендримера и структуры концевых мезогенных групп [3]. Существенное влияние на тип жидкокристаллического упорядочения в расплавах дендримеров оказывает длина алифатической части мезогена. На основе данных рентгеноструктурных исследований установлено, что форма ядра дендримера приближается к сферической при возрастании степени генерации дендримера [3].

В [4–6] проведены исследования диэлектрической поляризации, а также квазиупругого нейтронного рассеяния в расплавах КД с функциональностью ветвления 4 и с различной структурой концевых групп. Применение этих методов позволило разделить динамическое поведение ядра и короны КД. Обнаружено, что сегментальная подвижность ядра молекулы уменьшается при увеличении номера генерации дендримера. Динамическое поведение короны молекул дендримеров характеризуется вращением концевых мезогенных групп вокруг их длинной оси (β-процесс). Коэффициент их вращательной диффузии слабо зависит от номера генерации КД и изменяется при изменении длины алифатической цепи мезогена. Вместе с тем, в спектре времен релаксации диэлектрической поляризации расплавов КД обнаруживается и низкочастотный δ-процесс, связанный с ориентацией мезогенной группы за счет вращения вокруг ее короткой оси.

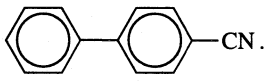
Цель работы – исследование влияния длины алифатической цепи мезогенных концевых групп на диэлектрические свойства изотропных и жидкокристаллических расплавов КД. Объекты исследования – четыре образца КД четвертой генерации (функциональность ветвления 3) с алкилоксицианобифенильными концевыми группами, присоединенными к ядру молекулы дендримера алкильными частями, содержащими 3, 4, 5 и 10 атомов углерода. Все образцы образуют в расплаве смектическую мезофазу. Химическая структура концевых мезогенных фрагментов и температуры фазовых переходов $T_0$ исследованных КД приведены в таблице. Синтез КД описан в [2, 3].

Диэлектрические проницаемости (ε') КД измеряли в интервале частот электрического поля ($f$) от 1 кГц до 100 МГц с использованием приборов Е8-2 (1–15 кГц), Е7-5А (0.15–1.5 МГц) и TESLA BM-538 (0.5–100 МГц). Диэлектрические потери (ε") измерены в диапазоне частот от 0.5 до 100 МГц. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 пкф с расстоянием между электродами 100 мкм.

Показатели преломления КД определялись в изотропной фазе методом призмы [7, 8] для длины волны света λ = 546 нм.

Химическая структура концевых групп исследованных КД пентилцианобифенила (5CB), жидкокристаллического полимера PLBP14 и их физические характеристики

| Образец | Химическая структура | $T_0$, K | $\varepsilon_{is}$ | $n_{is}$ | $\mu^2/M \times 10^{61}$ (Кл м)$^2$моль/г | $U$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|
| КД3 | $-(CH_2)_3-O-R$ | 268 | 7.3 | 1.555 | 3.2 | 63 |
| КД4 | $-(CH_2)_4-O-R$ | 307 | 7.1 | 1.547 | 3.3 | 62 |
| КД5 | $-(CH_2)_5-O-R$ | 344 | 6.8 | 1.533 | 3.6 | 46 |
| КД10 | $-(CH_2)_{10}-COO-R$ | 382 | 5.5 | 1.563 | 2.7 | 35 |
| 5CB | $C_5H_{11}-R$ | 308 | 11.3 | 1.591 | 4.7 | 30 |
| PLBP14l | $-[CH-CH_2]_n-$ <br> $O=CO$ <br> $(CH_2)_5-O-R$ | 397 | 9.7 | 1.575 | 4.9 | 88 |

Обозначения: R =  .

На рис. 1 приведены температурные зависимости квазистатических значений диэлектрической проницаемости всех четырех образцов КД в смектической ($\varepsilon_{0s}$) и изотропной ($\varepsilon_{0is}$) фазах, измеренные при частоте электрического поля 1 кГц. Квазистатические значения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{0is}$) и показателя преломления расплавов КД ($n_{is}$) при температурах фазового перехода в изотропно-жидкое состояние приведены в таблице.

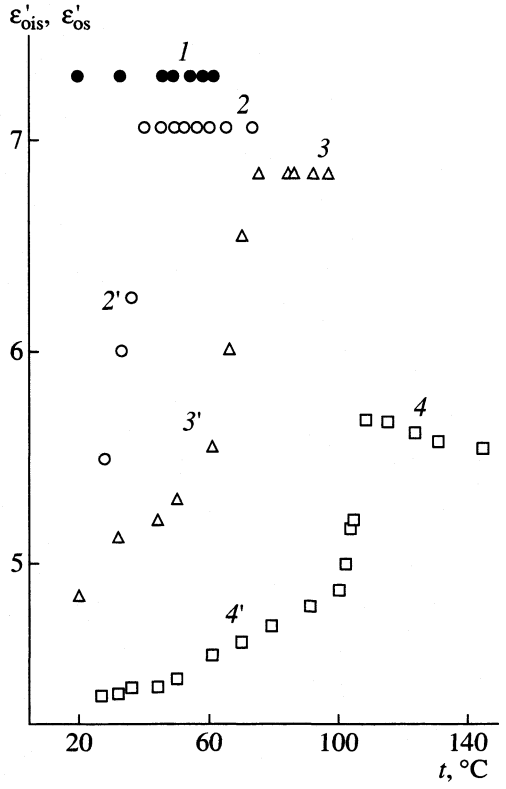



**Рис. 1.** Зависимости $\varepsilon'_{0is}$ для КД3 (*1*), КД4 (*2*), КД5 (*3*), КД10 (*4*) и $\varepsilon'_{0s}$ для КД4 (*2'*), КД5 (*3'*), КД10 (*4'*) от температуры.

Сопоставление значений $\varepsilon_{0is}$ и $\varepsilon_{0s}$ исследованных КД показывает, что диэлектрическая проницаемость в мезофазе и в изотропно-жидком состоянии уменьшается с увеличением длины алифатической цепочки мезогенного концевого фрагмента. Подобная зависимость $\varepsilon_{0is}$ от длины алифатической цепочки наблюдается и в гомологических рядах низкомолекулярных мезогенов [9]. Как в первом, так и во втором случае это вызвано уменьшением плотности вещества и, следовательно, количества полярных цианобифенильных фрагментов в единице объема. Из рис. 1 также видно, что величина диэлектрической проницаемости всех исследованных КД в изотропно-жидком состоянии $\varepsilon_{0is}$ значительно превышает $\varepsilon_{0s}$ в мезофазе. Это указывает на то, что поверхности электродов задают преимущественную ориентацию мезогенных групп дендримеров, близкую к планарной (длинные оси мезогенных фрагментов параллельны поверхностям электродов). При такой ориентации квазистатическое значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{0\perp}$ (перпендикулярная составляющая диэлектрической проницаемости) жидкокристаллических алкилоксицианобифенилов, являющихся аналогами концевых мезогенных групп дендримера, меньше, чем в изотропной фазе [10].

Для определения параллельной составляющей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\parallel}$ (ось преимущественной ориентации мезогенных фрагментов направлена параллельно электрическому полю) и диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{0\perp}$ была предпринята попытка получить однородно ориентированные образцы исследуемых КД охлаждением из изотропной фазы в смектическое состо-

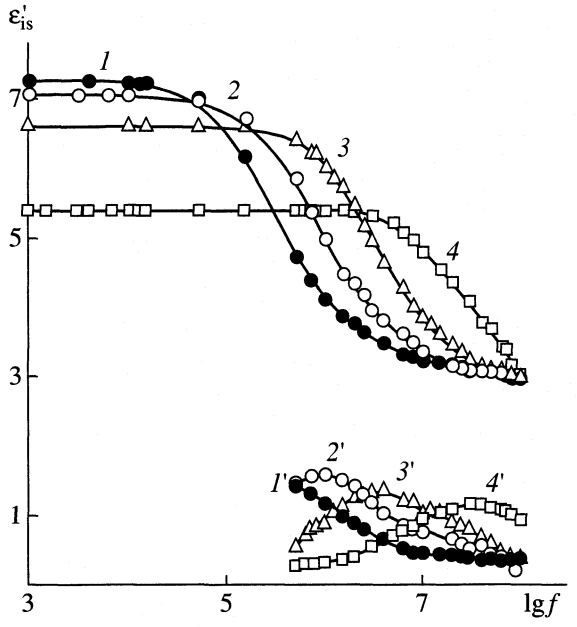



**Рис. 2.** Зависимости диэлектрических проницаемостей ($\varepsilon'_{is}$) для изотропных расплавов КД3 (*1*), КД4 (*2*), КД5 (*3*), КД10 (*4*) и диэлектрических потерь ($\varepsilon''_{is}$) КД3 (*1'*), КД4 (*2'*), КД5 (*3'*), КД10 (*4'*) от частоты электрического поля $f$, измеренные при температурах 20, 58, 76 и 111°C соответственно.

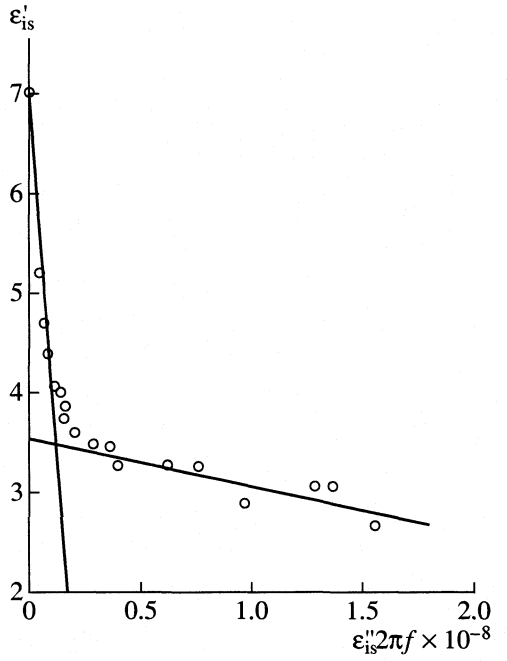



**Рис. 3.** Зависимости $\varepsilon'_{is}$ от $\varepsilon''_{is}2\pi f$ в изотропной фазе КД4 при 45°C.

яние в присутствии магнитного (напряженность $H$ = 6000 Э) и электрического (напряженность $E$ = = 12 кВ/см) полей. Однако получить однородную ориентацию дендримеров не удалось. По-видимому, это связано с тем, что для однородной ориентации смектической мезофазы необходимо наличие у мезогенов еще и нематической фазы [11], которая у исследованных дендримеров отсутствует. Тем не менее, полученные в работе экспериментальные данные позволяют оценить диэлектрическую анизотропию исследованных КД. Предполагая наличие планарной ориентации образцов и принимая экспериментальные значения $\varepsilon_{0s}$ равными $\varepsilon_{0\perp}$, а $\varepsilon_{0is}$ равными среднему значению диэлектрической проницаемости в мезофазе ($\varepsilon_{0s}$) можно оценить величину диэлектрической анизотропии ($\Delta\varepsilon$) дендримеров из соотношения $\varepsilon_{0is}$ = = $\langle\varepsilon_{0s}\rangle = (\varepsilon_{0\perp} + \Delta\varepsilon/3)$. Для образцов КД4, КД5 и КД10 при относительной температуре $\Delta T = T_0 - T$ = 10°C величина $\Delta\varepsilon$ = 4.5, 3.1 и 2.4 соответственно.

Экспериментальные значения $\varepsilon_{0is}$ и $n_{is}$, полученные в изотропной фазе могут быть использованы для определения отношения квадрата дипольного момента молекул ($\mu^2$) к молекулярному весу ($M$) по формуле Онзагера [12]

$$9(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)/\varepsilon(n^2 + 2)^2 = 4\pi N_A \rho\mu^2/MkT, \quad (1)$$

где $N_A$ – число Авогадро, $\rho$ – плотность вещества, которую принимали равной 1 г/см$^3$ для всех соединений. Величина отношения $\mu^2/M$ для всех исследованных КД и жидкокристаллического аналога их концевых групп – пентилцианобифенила приведена в таблице. Близость значений $\mu^2/M$ для дендримеров и низкомолекулярного соединения показывает, что равновесные диэлектрические характеристики их расплавов определяются дипольными характеристиками мезогенных фрагментов их молекул в полном соответствии с результатами исследования электрического двойного лучепреломления в растворах тех же дендримеров [13].

Исследование частотной зависимости $\varepsilon_{is}$ в изотропно-жидком состоянии КД показало наличие дисперсии диэлектрической проницаемости. На рис. 2 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'_{is}$) и диэлектрических потерь ($\varepsilon''_{is}$) для исследованных КД при различных температурах. Анализ дисперсионных кривых $\varepsilon'_{is}$ проводился с использованием уравнения [14]

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - \tau 2\pi f\varepsilon'', \quad (2)$$

где $\tau$ – время релаксации.

На рис. 3 приведены зависимости $\varepsilon'$ от $\varepsilon''2\pi f$ для образца КД4 при 45°C. Подобные зависимости наблюдаются для изотропных расплавов всех исследованных КД. Из приведенных на рис. 3 экспериментальных данных следует, что зависимость $\varepsilon'_{is}$ от $\varepsilon''_{is}2\pi f$ для КД4 в данном диапазоне частот может быть аппроксимирована двумя прямыми с

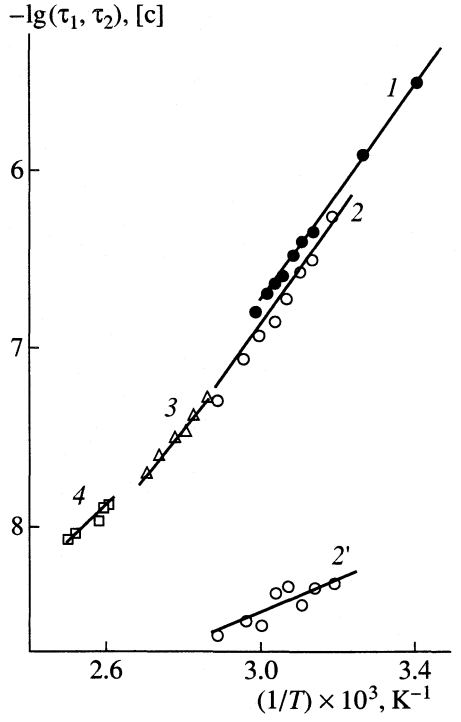



**Рис. 4.** Зависимости времен релаксации $\tau_1$ для КД3 (*1*), КД4 (*2*), КД5 (*3*), КД10 (*4*) и $\tau_2$ для КД4 (*2'*) от обратной температуры.

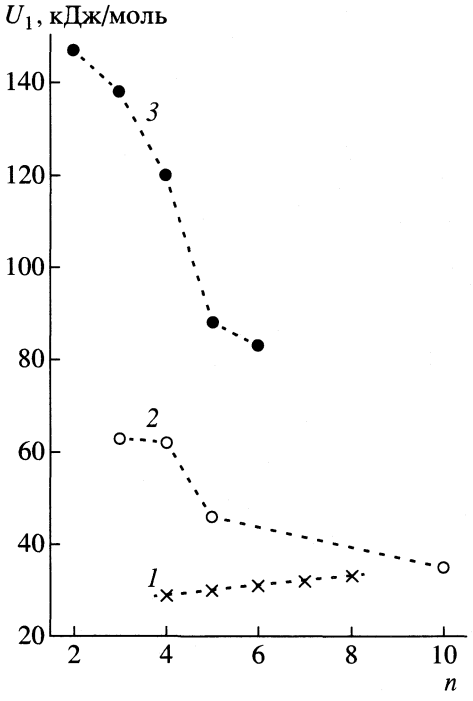



**Рис. 5.** Зависимости энергии активации ($U_1$) от числа $CH_2$-групп ($n$) в алкильной цепи алкилцианобифенилов (*1*), в мезогенных фрагментах карбосилановых дендримеров (*2*) и жидкокристаллических полиакрилатов (*3*).

разными наклонами. Это указывает на наличие двух релаксационных процессов дебаевского типа, характеризуемых постоянными времени $\tau_1$ и $\tau_2$. По аналогии с изученными ранее релаксационными процессами в изотропной фазе низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов [15, 16] низкочастотный процесс ($\tau_1$) в исследованных КД можно связать с вращением алкилоксицианобифенильных концевых групп вокруг их короткой оси. Высокочастотный процесс ($\tau_2$) обусловлен вращением этих же мезогенных групп вокруг их длинной оси [17].

На рис. 4 приведены зависимости времен релаксации $\tau_1$ и $\tau_2$ для КД4 и $\tau_1$ для образцов КД3, КД5 и КД10 от обратной температуры $1/T$. Экспериментальные зависимости хорошо аппроксимировались прямыми в соответствии с соотношением Аррениуса, что указывает на активационную природу обнаруженных релаксационных процессов. Из наклона этих зависимостей определены энергии активации $U_1$ = 62 кДж/моль и $U_2$ = 18 кДж/моль для вращения мезогенных фрагментов КД4 вокруг их короткой и длинной осей. Величины $U_1$ для образцов КД3, КД5 и КД10 приведены в таблице.

Полученные экспериментальные результаты позволяют провести количественное сравнение величин энергии активации ($U_1$) исследованных КД, гребнеобразных полимеров, содержащих аналогичные мезогены в боковых группах и низкомолекулярных жидкокристаллических аналогов мезогенных концевых фрагментов КД. На рис. 5 приведены величины энергии активации в изотропной фазе гомологического ряда алкилцианобифенилов (*1*) [15], полиакрилатов с алкилоксицианобифенильными боковыми группами (*3*) [16] и исследованных КД (*2*) в зависимости от числа $n$ $CH_2$-групп в алкильной части мезогенных фрагментов этих соединений. Необходимо отметить, что при одинаковой длине алкильной цепочки энергии активации для указанных соединений существенно различаются. Так, энергия активации дендримера КД5 больше значения $U_1$ для пентилцианобифенила (5CB) и меньше энергии активации гребнеобразного полимера с пентилоксицианобифенильной боковой группой PLBP14 (таблица).

Это может быть связано с различиями в величинах вязкости исследованных соединений. Однако наиболее важным является тот факт, что характер зависимости энергии активации от $n$ для низкомолекулярных соединений существенно отличается от того, который наблюдается для КД и гребнеобразных полимеров. В гомологическом ряду алкилцианобифенилов (*1*) увеличение длины алкильной цепи приводит лишь к слабому возрастанию энергии активации (рис. 5). Такая зависимость $U_1$ от $n$ характерна для низкомолекулярных

жидких кристаллов и веществ с палочкообразными молекулами, увеличение длины которых приводит к возрастанию энергии активации для вращения молекул вокруг короткой оси. Вместе с тем, при увеличении длины алкильной цепочки мезогенного фрагмента КД (*2*) или гребнеобразных полимеров (*3*) энергия активации резко уменьшается (рис. 5).

Различия в характере зависимости $U_1$ от числа атомов ($n$) в алкильной цепи для низкомолекулярных алкилцианобифенилов, гребнеобразных полимеров и КД показывает, что существенное влияние на энергию активации вращения мезогенных групп молекул КД или гребнеобразных полимеров оказывает присоединение их к дендритной матрице или основной цепи полимера соответственно. При этом величина $U_1$ определяется энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий мезогенных концевых групп и строением молекул КД.

Для обсуждения влияния числа атомов углерода в алкильной цепи концевых мезогенных групп КД на величину энергии активации в изотропном расплаве рассмотрим зависимость площади поверхности ($S_m$) молекул КД, приходящейся на одну концевую группу, от числа $n$. Величину $S_m$ можно определить как отношение площади сферической поверхности молекулы дендримера $4\pi R^2$ к числу $m$ концевых групп, расположенных в ее внешнем слое. Радиус ($R$) молекул дендримеров складывается из радиуса ядра ($R_0$) и длины ($l$) концевого мезогенного фрагмента. Для нашей оценки можно считать, что $l$ пропорциональна числу атомов углерода ($n$) в алифатической цепочке. Это приводит к тому, что для молекул КД с одним и тем же номером генерации и, следовательно, постоянным числом $m$ концевых групп, величина $S_m$ возрастает пропорционально $4\pi n^2/m$ по мере увеличения длины алифатической цепи. Возрастание величины $S_m$ приводит к ослаблению взаимодействия между концевыми группами и, следовательно, к уменьшению энергии активации. Можно предположить, что подобный механизм определяет уменьшение энергии активации при возрастании длины алифатической цепи боковой мезогенной группы и в изотропных расплавах гребнеобразных полимеров, для молекул которых в этом случае характерна не сферическая, как для дендримеров, а цилиндрическая симметрия.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные показывают, что дисперсия диэлектрической проницаемости в расплавах карбосилановых дендримеров характеризуется двумя релаксационными процессами, обусловленными вращением полярных концевых групп вокруг их короткой и длинной осей. Уменьшение энергии активации, соответствующей низкочастотному релаксационному процессу, наблюдающееся при увеличении длины алифатической цепи мезогена, свидетельствует об ослаблении взаимодействия между мезогенными группами в ряду исследованных в работе образцов КД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33082) и Программы "Университеты России" ( код проекта УР 06.01.019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frey H., Lorenz K., Mulhaupt R.* // Macromol. Symp. 1996. V. 102. P. 19.
2. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолекуляр. соединения. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
3. *Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Polymer Science C. 2001. V. 43. № 1. P. 1.
4. *Stark B., Stuhn B., Frey H. et al.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5415.
5. *Trahasch B., Frey H., Lorenz K. et al.* // Ibid. 1999. V. 32. P. 1962.
6. *Trahasch B., Frey H., Lorenz K. et al.* // Colloid Polym Sci. 1999. V. 277. P. 1186.
7. *Chatelain P.* // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 1955. T. 78. P. 262.
8. *Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.* // Journ. de Phys. 1969. T. 30. P. C4.
9. *Dunmur D.A., Manterfield M.R., Miller W.H. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978. V. 45. P. 127.
10. *Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Адоменас П.В. и др.* // Кристаллография. 1978. Т. 24. № 3. С. 547.
11. *Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Ковшик А.П. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1150.
12. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
13. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
14. *Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 493.
15. *Parneix J.P., Legrand C., Decoster D.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. P. 361.
16. *Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C. et al.* // Liquid Crystals. 1987. V. 2. P. 167.
17. *Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Раджаб И.У. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3350.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1046–1049*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 541.11:536.7*

# ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ИОНИЗАЦИИ ИМИНОДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

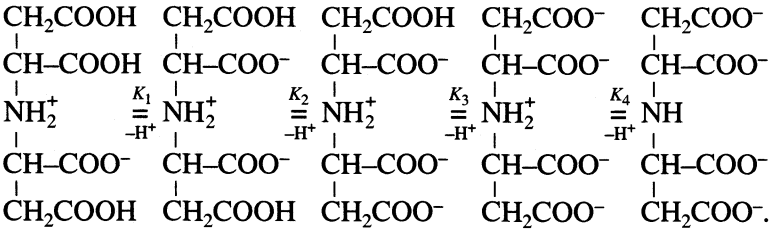
**© 2003 г. В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапшина**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 28.03.2002 г.

Методом прямой калориметрии изучено влияние температуры и концентрации фонового электролита на энтальпии процессов ступенчатой диссоциации иминодиянтарной кислоты в водном растворе. Рассчитаны стандартные характеристики изучаемых процессов и дана их интерпретация.

Иминодиянтарная кислота $NH(C_4H_5O_4)_2$ в растворе существует в виде цвиттер-иона $H_4ids^{\pm}$. Диссоциация комплексона происходит по схеме [1]



Однако, оценка надежности величин констант диссоциации, полученных авторами [1], затруднительна, поскольку в публикации отсутствует первичный экспериментальный материал по определению констант ионизации комплексона.

В табл. 1 приведены константы диссоциации иминодиянтарной кислоты в растворе, полученные в нашей лаборатории [2]. Сравнение полученных нами данных с результатами [1] показало, что величины $pK_3^\circ = 4.83 \pm 0.05$ и $pK_4^\circ = 10.12 \pm 0.04$ удовлетворительно согласуются с нашими, однако, причины значительного различия $pK_1^\circ = 2.96 \pm 0.05$ и $pK_2^\circ = 3.84 \pm 0.02$ установить не удалось. Данные по константам диссоциации иминодиянтарной кислоты, полученные авторами [1], неадекватно описывают равновесия в водном растворе комплексона в кислой области.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение теплот диссоциации иминодиянтарной кислоты при нескольких значениях ионной силы и температурах 298.15, 308.15, 318.15 K, а также расчет стандартных термодинамических характеристик процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах иминодиянтарной кислоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Величины тепловых эффектов диссоциации определялись в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время.

Иминодиянтарная кислота имела квалификацию "х.ч.". В соответствии с рекомендацией [1] препарат $H_4ids^{\pm} \cdot 0.5H_2O$ перед приготовлением растворов был промыт метиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ион и высушен под вакуумом при 90°C до постоянной массы.

Бескарбонатный раствор KOH (0.5383 моль/л) и растворы $HNO_3$ (0.5001, 1.0089 моль/кг) готовили по методике [3] из реактивов марки "х.ч.". Препарат нитрата калия квалификации "х.ч." пе-

**Таблица 1.** Константы ионизации иминодиянтарной кислоты при различных значениях ионной силы

| Процесс | $I = 0$ | $I = 0.5$ | $I = 1.0$ | $I = 1.5$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 2.17 ± 0.08 | 1.99 ± 0.08 | 1.98 ± 0.08 | 2.08 ± 0.08 |
| II | 3.61 ± 0.04 | 3.13 ± 0.03 | 3.07 ± 0.04 | 3.13 ± 0.04 |
| III | 5.61 ± 0.04 | 4.18 ± 0.04 | 4.09 ± 0.04 | 3.86 ± 0.04 |
| IV | 11.32 ± 0.06 | 10.02 ± 0.06 | 10.10 ± 0.05 | 9.93 ± 0.05 |

Обозначения: I – $H_4ids^{\pm} = H_3ids^- + H^+$, II – $H_3ids^- = H_2ids^{2-} + H^+$, III – $H_2ids^{2-} = Hids^{3-} + H^+$, IV – $Hids^{3-} = ids^{4-} + H^+$.

рекристаллизовывали из бидистиллята. Для определения тепловых эффектов диссоциации измеряли тепловые эффекты взаимодействия ($\Delta_{mix}H$) раствора иминодиянтарной кислоты, имеющего заданные значения pH и ионной силы, с раствором $HNO_3$ в интервале температур от 298.15 до 318.15 K на фоне нитрата калия. В подкисленном растворе фонового электролита измеряли теплоты разведения раствора $HNO_3$ ($\Delta_{dil}H$).

Для расчета доверительного интервала среднего значения $\Delta H$ из пяти–шести параллельных опытов критерий Стьюдента взят при величине доверительной вероятности 0.95 [4].

Из диаграммы равновесий (рис. 1) в водном растворе комплексона, рассчитанной с использованием констант ионизации по данным табл. 1, видно, что тепловой эффект отрыва протона от частицы $Hids^{3-}$ может быть определен независимо от протекания других процессов. Для этого следует измерить теплоту взаимодействия ($\Delta_{mix}H$) раствора комплексона ($1 \times 10^{-2}$ M), нейтрализованного до pH 11.0, с раствором $HNO_3$ (0.5001 моль/кг). Значение pH раствора комплексона в ходе калориметрического опыта по этой схеме изменялось от 11.0 до 9.4. При проведении калориметрического опыта в реакционной ячейке протекали следующие процессы:

$$ids^{4-} + H^+ = Hids^{3-}, \quad (1)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O. \quad (2)$$

Тепловой эффект (1) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{dis}H = -\Delta_r H = -(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H - \alpha_w \Delta H_w)/\alpha, \quad (3)$$

где $\Delta_{dil}H$ – энтальпия разведения $HNO_3$ в фоновом электролите, $\alpha$ и $\alpha_w$ – полнота протекания процессов (1) и (2) соответственно, $\Delta H_w$ – энтальпия ионизации воды [5]. Величины тепловых эффектов диссоциации иминодиянтарной кислоты по последней ступени при различных значениях температуры и концентрации фонового электролита представлены в табл. 2.

Для определения теплот диссоциации кислоты (1) в кислой и нейтральной областях измерены тепловые эффекты взаимодействия азотной кислоты с комплексоном ($\Delta_{mix}H$) в интервале pH от 7.0 до 1.6. Реакции, протекающие в калориметрической ячейке при смешении реагентов, можно представить уравнениями

$$Hids^{3-} + H^+ \Leftrightarrow H_2ids^{2-}, \quad (4)$$

$$H_2ids^{2-} + H^+ \Leftrightarrow H_3ids^-, \quad (5)$$

$$H_3ids^- + H^+ \Leftrightarrow H_4ids^{\pm}. \quad (6)$$

Суммарный тепловой эффект протонирования (4)–(6) в ходе калориметрического опыта в

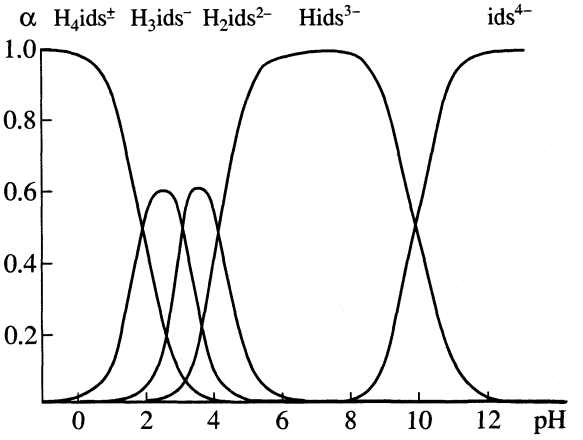



Диаграмма равновесий частиц в водном растворе иминодиянтарной кислоты; $I = 0.5$ ($KNO_3$), $T = 298.15$ K.

расчете на моль иминодиянтарной кислоты находили по уравнению

$$\Delta_r H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H, \quad (7)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия иминодиянтарной кислоты с раствором азотной кислоты в интервале pH от 7.0 до 1.6, $\Delta_{dil}H$ – энтальпия разведения $HNO_3$ в подкисленном растворе фонового электролита. Расчет тепловых эффектов диссоциации частиц $H_4ids^{\pm}$, $H_3ids^-$, $H_2ids^{2-}$ проводили на персональном компьютере по программе HEAT [6] с учетом всех побочных

**Таблица 2.** Тепловые эффекты ступенчатой диссоциации иминодиянтарной кислоты в присутствии $KNO_3$ ($I = 0.5$–$1.5$) при различных температурах ($\Delta H$, кДж/моль)

| $T$, K | $I = 0.5$ | $I = 1.0$ | $I = 1.5$ |
|---|---|---|---|
| | I | | |
| 298.15 | 5.11 ± 0.30 | 5.16 ± 0.25 | 5.46 ± 0.30 |
| 308.15 | 3.80 ± 0.35 | 3.86 ± 0.35 | 3.87 ± 0.35 |
| 318.15 | 1.81 ± 0.60 | 1.69 ± 0.80 | 2.61 ± 0.60 |
| | II | | |
| 298.15 | 2.87 ± 0.25 | 3.78 ± 0.30 | 4.49 ± 0.20 |
| 308.15 | 1.88 ± 0.30 | 2.63 ± 0.30 | 3.56 ± 0.30 |
| 318.15 | 0.81 ± 0.20 | 1.78 ± 0.30 | 2.33 ± 0.20 |
| | III | | |
| 298.15 | 4.17 ± 0.30 | 5.12 ± 0.30 | 5.49 ± 0.35 |
| 308.15 | 2.27 ± 0.25 | 3.44 ± 0.35 | 2.86 ± 0.30 |
| 318.15 | 1.08 ± 0.20 | 1.59 ± 0.25 | 2.68 ± 0.20 |
| | IV | | |
| 298.15 | 28.73 ± 0.35 | 29.51 ± 0.40 | 29.70 ± 0.35 |
| 308.15 | 27.32 ± 0.35 | 28.42 ± 0.30 | 28.76 ± 0.40 |
| 318.15 | 26.60 ± 0.30 | 27.33 ± 0.20 | 27.76 ± 0.30 |

Обозначения см. табл. 1.

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации иминодиянтарной кислоты

| $T$, K | p$K$° | $\Delta G$°, кДж/моль | $\Delta H$°, кДж/моль | $-\Delta S$°, Дж/(моль K) | $-\Delta C_p^\circ$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | | |
| 298.15 | 2.17 ± 0.08 | 12.39 ± 0.50 | 4.35 ± 0.50 | 27.0 ± 2.4 | 183 ± 40 |
| 308.15 | 2.17 ± 0.08 | 12.81 ± 0.50 | 3.00 ± 0.50 | 31.8 ± 2.4 | |
| 318.15 | 2.17 ± 0.08 | 13.22 ± 0.50 | 0.56 ± 0.55 | 39.8 ± 2.4 | |
| | | | II | | |
| 298.15 | 3.61 ± 0.04 | 20.61 ± 0.30 | 0.92 ± 0.20 | 66.1 ± 1.2 | 125 ± 15 |
| 308.15 | 3.61 ± 0.04 | 21.27 ± 0.30 | −0.40 ± 0.20 | 70.3 ± 1.2 | |
| 318.15 | 3.60 ± 0.04 | 21.93 ± 0.30 | −1.57 ± 0.20 | 73.9 ± 1.2 | |
| | | | III | | |
| 298.15 | 5.10 ± 0.04 | 29.12 ± 0.30 | 1.96 ± 0.30 | 91.1 ± 1.4 | 225 ± 15 |
| 308.15 | 5.09 ± 0.04 | 30.03 ± 0.30 | −0.82 ± 0.20 | 100.1 ± 1.4 | |
| 318.15 | 5.08 ± 0.04 | 30.95 ± 0.30 | −2.45 ± 0.25 | 105.0 ± 1.4 | |
| | | | IV | | |
| 298.15 | 11.32 ± 0.06 | 64.63 ± 0.40 | 25.92 ± 0.35 | 129.6 ± 1.9 | 150 ± 30 |
| 308.15 | 11.16 ± 0.06 | 65.85 ± 0.40 | 24.20 ± 0.20 | 135.2 ± 1.5 | |
| 318.15 | 11.04 ± 0.06 | 67.26 ± 0.40 | 22.92 ± 0.25 | 139.4 ± 1.5 | |

Обозначения см. табл. 1.

процессов (табл. 2). Стандартные тепловые эффекты ступенчатой ионизации комплексона найдены экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе по уравнению

$$\Delta H - \Delta z^2 F(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (8)$$

где $\Delta H$ и $\Delta H^\circ$ – изменение энтальпии при конечной и нулевой ионной силе, $F(I)$ – функция ионной силы, рассчитываемая теоретически, $b$ – эмпирический коэффициент [7].

Стандартные термодинамические характеристики диссоциации иминодиянтарной кислоты в водном растворе рассчитаны и приведены в табл. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных табл. 2, процесс ионизации $Hids^{3-}$ при 298.15, 308.15, 318.15 K эндотермичен при всех значениях ионной силы. Увеличение температуры приводит к снижению эндотермичности процесса диссоциации.

Процесс отрыва протона от карбоксильных групп существенно зависит от температуры, и тепловые эффекты в сравнительно небольшом температурном интервале изменяют знак (табл. 3), что характерно для ряда карбоновых и аминополикарбоновых кислот [8, 9]. Близкие величины $\Delta H^\circ$ ионизации иминодиянтарной кислоты по второй и третьей ступеням, по-видимому, следует рассматривать, как указание на одинаковую природу этих процессов.

Значительная величина теплового эффекта диссоциации последнего протона характерна для бетаиновой структуры и подтверждает, таким образом, бетаиновое строение комплексона. Энтальпии ионизации бетаиновых протонов уменьшаются в ряду L-аспаргиновая (39.02 кДж/моль), иминодиянтарная (25.92 кДж/моль), нитрилтриуксусная (19.53 кДж/моль) кислоты. Это, по-видимому, связано с тем, что диссоциация бетаиновых протонов происходит от первичных аминогрупп у L-аспаргиновой кислоты и вторичной и третичной – у иминодиянтарной и нитрилотриуксусной кислот.

В процессе последовательного отщепления протонов от молекулы комплексона происходит уменьшение энтропии. Это может быть связано с увеличением вклада координации молекул воды в гидратных оболочках ионов – продуктов диссоциации. С ростом температуры эффект структурирования высокозарядными анионами проявляется сильнее. Температурные коэффициенты теплот ионизации $H_4ids^{\pm}$ ($\Delta C_p^\circ$) остаются отрицательными.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Горелов И.П.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. В. 9. С. 2601.
2. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Черников В.В.* // Комплексоны и комплексонаты. Калининский гос. университет, 1988. Т. 1. С. 80.
3. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 235 с.
4. *Щербаков Э.С.* Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. 113 с.
5. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
6. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск. 1985. С. 219.
7. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
8. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
9. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Душина С.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 45.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1050–1053

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.46

# ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ В РАСТВОРЕ

© 2003 г. А. В. Лезов*, Г. Е. Полушина*, М. Е. Михайлова*, Е. А. Ребров**, А. М. Музафаров**, Е. И. Рюмцев*

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета

**Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва

E-mail: lezov@paloma.spbu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Исследованы электрооптические свойства карбосилановых дендримеров с различной структурой концевых полярных групп в толуоле и хлороформе. Обнаружено, что постоянные Керра всех исследованных дендримеров не зависят от номера генерации и по порядку величины соответствуют постоянной Керра соединения, моделирующего их концевой мезогенный фрагмент. Показано, что постоянные Керра дендримеров, рассчитанные исходя из принципа аддитивности электрооптических постоянных ядра и мезогенной группы, взятых со своей весовой долей, совпадают с измеренными. Установлено, что электрооптические свойства дендримеров с мезогенными концевыми группами определяются параметрами электрической структуры и оптическими характеристиками полярных концевых групп, ориентирующихся в электрическом поле практически независимо друг от друга.

Карбосилановые дендримеры (КД) с мезогенными концевыми группами представляют собой новый класс элементоорганических соединений, образующих термотропные жидкие кристаллы [1–3]. Молекулы КД состоят из ядра (дендритной матрицы) и короны, включающей в себя мезогенные группы и гибкие алифатические спейсеры, соединяющие их с ядром дендримера. Необычная химическая структура молекул КД выделяет эти соединения из всего многообразия известных сегодня жидких кристаллов и стимулирует изучение их молекулярных и мезоморфных свойств.

В [4, 5] методами вискозиметрии и изотермической диффузии показано, что молекулы КД ведут себя в разбавленных растворах подобно сплошным частицам, размеры которых возрастают при увеличении номера генерации или числа терминальных групп в молекуле. Возрастание размеров молекул КД обусловлено двумя причинами. Первая связана с увеличением собственно размеров дендритной матрицы, а вторая, с разворачиванием концевых алифатических цепочек вдоль радиального направления макромолекул. Сопоставление гидродинамических характеристик молекул КД с различными по размерам и химической структуре концевыми группами показывает, что плотность ядра дендримера в 2–3 раза превосходит плотность его короны.

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) в растворах карбосилановых дендримеров с цианобифенильными концевыми группами, присоединенными к матрице гибкими алифатическими цепочками, исследовано в [4, 6]. Постоянная Керра дендримера не зависит от номера генерации и по порядку величины соответствует постоянной Керра низкомолекулярного соединения, моделирующего его мезогенную группу.

В настоящей работе методом ЭДЛ исследованы карбосилановые дендримеры, содержащие различные по размерам и химической структуре концевые фрагменты, а также низкомолекулярные соединения, моделирующие мезогенный фрагмент дендримера. Основная задача работы – изучение влияния дендритной матрицы и химической структуры концевых мезогенных фрагментов на электрооптические свойства карбосилановых дендримеров различной генерации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химическая структура молекул исследованных КД и низкомолекулярных соединений, моделирующих их концевые группы, представлена на рис. 1. Формулы R для КД1–КД4 приведены ниже:

КД1 $-CH_2-CH=CH_2$

КД2 $-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_{10}-COO-CH_3$

КД3 $-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_{10}-COO-C_6H_4-C_6H_4-CN$

КД4 $-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_{11}-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-CH(CH_3)COOCH_2CH_3$

Д3: $C_5H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$

Д4: $CH_2=CH-(CH_2)_9-O-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH_3$

Молекулы КД1 содержат аллильные концевые группы, присоединенные непосредственно к дендритной матрице. В молекулах трех других дендримеров полярные $COOCH_3$ (КД2), цианобифенильные (КД3) или этил(*S*)лактатсодержащие бифенилбензоатные (КД4) концевые группы присоединяются к ядру дендримера гибким $(CH_2)_{10}$ или $(CH_2)_{11}$ алифатическим спейсером. Номера генерации (*N*) всех исследованных КД приведены в таблице. Синтез дендримеров описан в работах [1, 2, 7].

Растворы дендримеров готовили в толуоле с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 2.379$ и показателем преломления $n_0 = 1.4969$, а также в хлороформе ($\varepsilon = 4.806$, $n_0 = 1.4455$) при температуре ~20°. Использование двух растворителей обусловлено плохой растворимостью КД3 четвертой и пятой генерации в толуоле.

ЭДЛ растворов дендримеров измеряли нулевым компенсационным методом при 294 K [8]. Использовали прямоугольно-импульсные электрические поля, амплитуда которых не превышала 1 кВ; длительность импульсов – $2 \times 10^{-3}$ с. Ячейкой Керра служила стеклянная трубка с впаянными в нее титановыми электродами длиной 1.2 см и с зазором между ними 0.015 см. В качестве компенсатора использовали тонкую слюдяную пластинку с разностью хода $0.01\lambda$. Источником света служил He-Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельную постоянную Керра $K_c = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2$ дендримеров и низкомолекулярных соединений определяли из разности наклонов линейных зависимостей ЭДЛ от квадрата напряженности поля $E$ (рис. 2) для раствора ($\Delta n$) и растворителя ($\Delta n_0$). Значения $K_c$ в пределах погрешности эксперимента не зависели от концентрации ($c$) растворов КД. Поэтому за величину постоянной Керра $K = \lim_{(c \to 0)} K_c$ каждого из исследованных соединений принимали среднее по экспериментальному разбросу значение $K_c$. Величины постоянных Керра ($K$) дендримеров и низ-

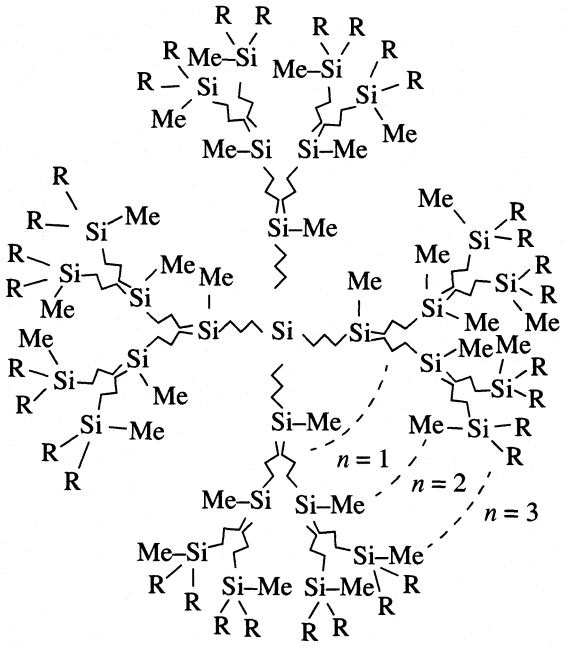



**Рис. 1.** Химическая структура молекул КД с различными концевыми группами (R) и низкомолекулярных соединений Д3 и Д4. Пунктирной линией отмечено ядро дендримера с номером генерации $n = 1, 2, 3$.

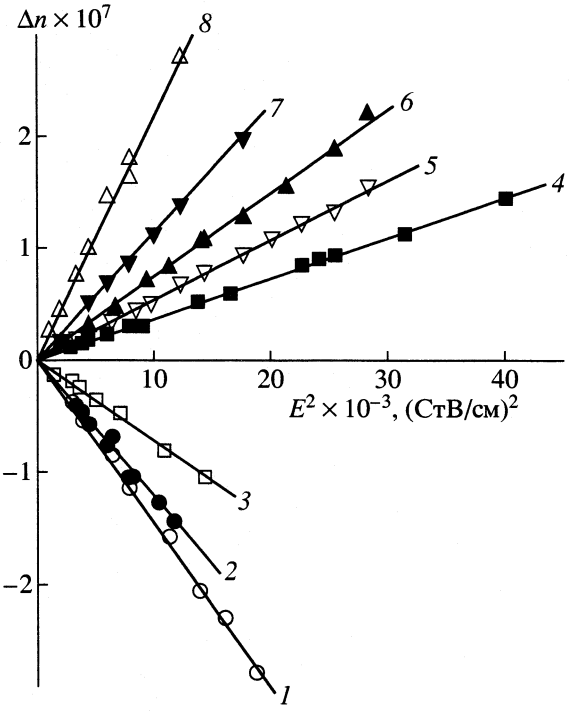



**Рис. 2.** Зависимости равновесного двулучепреломления ($\Delta n$) от квадрата напряженности электрического поля ($E^2$) для растворов в хлороформе (*1–3*) и толуоле (*4–8*) КД1 ($n$ = 1, $c$ = 2.86 г/дл) – *2*, КД3 ($n$ = 2, $c$ = 0.724 г/дл) – *3*, КД4 ($n$ = 3, $c$ = 1.31 г/дл) – *5*, Д4 ($c$ = 2.07 г/дл)– *6*, КД3 ($n$ = 1, $c$ = 1.22 г/дл)– *7* и Д3 ($c$ = 1.50 г/дл) – *8*.

комолекулярных соединений приведены в таблице. Различие в значениях $K$ для одного и того же дендримера, измеренных в толуоле и хлороформе, отражает влияние полярности растворителя на величину внутреннего поля, действующего на молекулу КД [9].

Постоянная Керра КД1 в толуоле и хлороформе имеет положительный знак и по порядку величины совпадает со значением $K$ ряда гибкоцепных полимеров [10]. Ее величина в пределах погрешности эксперимента не зависит от номера генерации КД1 (таблица). Замена аллильных концевых групп в молекулах КД1 на алифатические цепочки с полярной $COOCH_3$ концевой группой (КД2) приводит к изменению знака постоянной Керра и к двукратному уменьшению ее абсолютной величины по сравнению с КД1, определенной в толуоле (таблица).

Еще сильнее влияние химической структуры концевых групп на электрооптические свойства КД проявляется при введении в состав их молекул мезогенных концевых фрагментов (таблица). Постоянные Керра КД3 и КД4, измеренные в толуоле и хлороформе, в пределах погрешности эксперимента не зависят от номера генерации и практически в десять раз превосходят значения $K$ для КД1. При этом как по знаку, так и по порядку величины они соответствуют постоянным Керра соединений Д3 и Д4, моделирующих химическую структуру их концевых полярных фрагментов (рис. 1, таблица). Более того, уменьшение постоянных Керра при переходе от КД3 к КД4 соответствует изменению величин $K$ соединений Д3 и Д4 (таблица). Это показывает, что электрооптические характеристики молекул КД зависят от химической структуры концевых полярных групп.

Вместе с тем, обращает на себя внимание тот факт, что постоянные Керра КД3 и КД4 в 2.4 и 1.2 раза меньше значений $K$, полученных для Д3 и Д4 (таблица). В случае КД3 возможной причиной этого могло бы быть отсутствие в составе молекул Д3 полярной COO-группы (рис. 1). Однако известно, что включение в молекулу Д3 полярных CO- или COO-групп изменяет величину постоянной Керра цианобифенилов не более, чем на 3–5% [11]. Другой причиной, вызывающей расхождение в величинах $K$ дендримеров и низкомолекулярных соединений, может быть то, что постоянная Керра КД3 и КД4 зависит не только от химической структуры концевых мезогенных фрагментов, но и от их весовой доли в молекуле.

Экспериментальные значения постоянных Керра КД3 и КД4 можно сравнить с теоретическими, рассчитанными в предположении, что электрооптические свойства молекул КД определяются дипольной структурой и оптическими характеристиками концевых мезогенных фрагментов, ориентирующихся в электрическом поле практически независимо друг от друга и от ядра дендримера. В этом случае постоянная Керра дендримера определяется суммой постоянных Керра ядра $K_{core}$ и мезогенной группы $K_{mes}$, умноженных на их весовые доли $w_{core}$ и $w_{mes}$ в молекуле КД

$$K_T = K_{core}w_{core} + K_{mes}w_{mes}. \quad (1)$$

В качестве постоянной Керра мезогена ($K_{mes}$) использовали значения $K$ низкомолекулярных соединений Д3 или Д4. За величину $K_{core}$ принимали экспериментальное значение постоянной Керра, полученное для КД1 в толуоле.

Весовую долю $w_{mes}$ мезогенных концевых групп в молекулах КД4 и КД5 различной генерации рассчитывали исходя из химической структуры этих дендримеров (рис. 1) по формуле

$$w_{mes} = M_{mes}/(M_{mes} + M_{core}), \quad (2)$$

где $M_{mes}$ – молекулярная масса мезогенной группы и участка спейсера, совпадающего с длиной алифатической цепочки в молекулах низкомолекулярных соединений Д3 и Д4 соответственно. Оставшуюся часть спейсера относили к молекулярной массе ядра дендримера. Вычисленные таким образом значения $w_{mes}$ для КД3 и КД4 практически не зависят от номера генерации исследованных дендримеров (таблица).

Электрооптические характеристики молекул КД и низкомолекулярных соединений Д3 и Д4 в хлороформе и толуоле

| Образец | $n$ | $K \times 10^{10}$, см$^5$/г(СтВ)$^2$ | | $w_{mes}$ | $K_T \times 10^{10}$, см$^5$/г(СтВ)$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Толуол | Хлороформ | | |
| КД1 | 1 | | 0.44 | | |
| КД1 | 2 | | 0.42 | | |
| КД1 | 4 | 0.17 | 0.43 | | |
| КД1 | 6 | | 0.50 | | |
| КД2 | 1 | −0.08 | | | |
| КД3 | 1 | 2.63 | | 0.50 | 3.29 |
| КД3 | 2 | 2.68 | 4.11 | 0.49 | 3.23 |
| КД3 | 3 | 2.68 | | 0.48 | 3.17 |
| КД3 | 4 | | 4.32 | 0.47 | 3.10 |
| КД3 | 5 | | 4.21 | 0.47 | 3.10 |
| КД4 | 1 | 1.40 | | 0.73 | 1.26 |
| КД4 | 2 | 1.30 | | 0.71 | 1.23 |
| КД4 | 3 | 1.33 | | 0.70 | 1.21 |
| Д3 | | 6.39 | | | |
| Д4 | | 1.60 | | | |

Рассчитанные с использованием (1) и (2) значения $K_T$ для КД3 и КД4 согласуются с экспериментальными, полученными для этих дендримеров в толуоле (таблица). Соответствие экспериментальных и рассчитанных величин постоянных Керра подтверждает высказанное выше предположение, что электрооптические свойства КД3 и КД4 определяются параметрами электрической структуры и оптическими характеристиками полярных концевых групп, ориентирующихся практически независимо друг от друга под действием электрического поля. Отсутствие зависимости постоянной Керра исследованных дендримеров от номера генерации обусловлено химической структурой их молекул, обеспечивающей постоянство весовой доли концевых групп в молекулах КД с различной степенью генерации.

Таким образом, необходимо отметить, что отсутствие влияния номера генерации исследованных дендримеров на свободу ориентации мезогенных групп в электрическом поле представляется достаточно неожиданным. Дело в том, что площадь поверхности молекулы КД, приходящаяся на одну мезогенную группу, уменьшается с ростом номера генерации или числа ($m$) концевых групп в молекуле, как $m^{0.33}$ [5]. Поэтому можно ожидать усиления взаимодействия мезогенных групп друг с другом и, следовательно, влияния этого взаимодействия на электрооптические характеристики КД. Возможно такие отклонения будут иметь место для дендримеров с более высоким номером генерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33082), INTAS (код проекта № 99-00365), Программы "Университеты России" (код проекта УР 06.01.019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолек. соединения. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
2. *Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Polymer Science. C. 2001. V. 43. № 1. P. 1.
3. *Frey H., Lach C., Lorenz K.* // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 4. P. 279.
4. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
5. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е. и др.* // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
6. *Ryumtsev E.I., Evlampieva N.P., Lezov A.V. et al.* // Liquid crystals. 1998. V. 25. № 4. P. 475.
7. *Zhu X.-M., Винокур Р.А., Пономаренко С.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2055.
8. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С.* // Там же. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
9. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. *Лезов А.В.* // Вестн. ЛГУ. 1988. Серия 4, 5. Вып. 5. № 18. С. 101.
11. *Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. Вып. 1. С. 65.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1054–1057*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 541.8*

# МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА КЛАТРАТОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ В СИСТЕМЕ ВОДА–2-БУТАНОЛ–АЦЕТОН

**© 2003 г. Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар**

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

Поступила в редакцию 17.09.2002 г.

Изучено интегральное молекулярное рассеяние света в тройной системе вода–*втор*-бутанол–ацетон. Концентрация ацетона была неизменной (0.02 мол. доли), концентрация *втор*-бутанола изменялась до 0.04 мол. доли. В тройной системе обнаружен максимум коэффициента светорассеяния при $x = 0.015$ мол. доли *втор*-бутанола. На основе анализа измерений скорости ультразвука и расчета адиабатической сжимаемости, выполненной для большего класса веществ различными авторами при сопоставлении этих результатов с экспериментальными данными о молекулярном рассеянии света в тройной системе сделано предположение, что наблюдаемое явление обусловлено процессом образования клатратоподобных структур в системах с большим содержанием воды.

Первыми бинарными водными системами, в которых М.Ф. Вукс с сотрудниками обнаружили дополнительное молекулярное рассеяние в области малых концентраций, были растворы различных спиртов, обладающих положительными отклонениями от идеальности [1, 2]. Эти исследования вызвали большой интерес и, например, система третичный бутиловый спирт–вода изучалась, по крайней мере, в трех центрах [3–5]. Результаты всех трех групп не были единодушными и поэтому эти исследования не получили дальнейшего развития. Однако, в 1990 году при исследовании молекулярного рассеяния света в водных растворах этилендиамина также был обнаружен максимум дополнительного светорассеяния при концентрации 0.04 мол. долей этилендиамина [6]. Его температурная зависимость была такая же, как и в случае спирто-водных растворов [2], т.е. с ростом температуры интенсивность рассеяния уменьшалась. Кроме того, было обращено внимание на то, что положение максимума светорассеяния в системе вода–этилендиамин совпадает с инверсионной концентрацией, при которой градиент скорости ультразвука ($v$) изменяет знак с положительного на отрицательный [7], а градиент адиабатической сжимаемости ($\beta_S$) – наоборот, поскольку $\beta_S = 1/\rho v^2$ ($\rho$ – плотность раствора).

Более поздние исследования для других систем (вода–ацетон, вода–метилэтилкетон) [8] подтвердили эту закономерность, т.е., судя по этим экспериментам, казалось, можно заранее предсказать положение максимума дополнительного светорассеяния. Основываясь на этих исследованиях мы составили таблицу тех веществ, для водных растворов которых была определена инверсионная концентрация параметров $v$ и $\beta_S$. Таблица составлена для адиабатической сжимаемости, как термодинамической характеристики жидкости. В эту таблицу вошли не только наши данные [7, 9, 10], но и результаты других авторов [11–14, 16]. В ней представлены спирты, производные мочевины, гликоли и амиды. Из большего набора только в водных растворах трех веществ можно ожидать дополнительное светорассеяние при довольно больших концентрациях (мочевина, ацетамид, метиловый спирт). В таблице приведены и те интервалы температур, в которых $\beta_S$ не меняется с ростом $t$, т.е. $(\partial\beta_S/\partial t)_p = 0$. Как правило, этот интервал охватывает 10–20°C, но четыре жидкости имеют гораздо больший интервал: этилендиамин (20–75°C), этиленгликоль (30–70°C), пропиленгликоль (10–50°C), 2-бутоксиэтанол (20–60°C). Вышеуказанные особенности скорости ультразвука и сжимаемости являются уникальными для водных растворов, кстати, не только органических веществ [15].

Проведенные исследования $v(x)$ и $\beta_S(x)$ для тройной системы, такой как вода–2-бутанол(A)–ацетон(B) [10], показали, что эта тройная система, как и соответствующие бинарные $H_2O$–A и $H_2O$–B, имеют свои точки инверсии, отвечающие определенному сочетанию мольных долей компонентов $x_{H_2O}$, $x_A$ и $x_B$.

Цель данной работы – исследование молекулярного рассеяния света в тройной системе, уже хорошо изученной акустическим методом, а именно: вода–2-бутанол–ацетон. Для измерения использовали стандартный прибор ФПС-3М с улучшенной регистрацией светового сигнала, включающий контроль за колебаниями интенсивности падающего излучения. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер ($\lambda = 6328$ Å) мощностью 30 мВт. Обеспыливание растворов проводили с помощью насадки Миллекс фирмы

"Миллипор" (США) с диаметрами пор 0.02 мкм. Измерения проводили при 25°C, но для некоторых растворов – при 25 и 46°C. Значения абсолютной интенсивности ($R$), приведенные на рисунке являются средними из результатов семи независимых измерений, каждый из них получен пятикратным отсчетом относительной интенсивности светорассеяния. Средняя ошибка измерений $R$ варьировалась от 1 до 2% для сильнорассеивающих растворов и до 4–5% – для слаборассеивающих.

В качестве эталонной жидкости выбран бензол, имеющий абсолютный коэффициент светорассеяния $R = 11.84 \times 10^{-6}$ см$^{-1}$ для данной длины волны 6328 Å падающего излучения при 22°C, угол рассеяния 90 град. На рисунке штриховая вертикальная линия указывает положение дополнительного максимума в бинарной системе вода–ацетон. Мы не приводим всю кривую, поскольку измерения сделаны ранее [2] на зеленой линии ртути. Кривая *1* на рисунке представляет собой концентрационную зависимость интенсивности светорассеяния в системе вода–2-бутанол при 25°C. *втор*-Бутанол имеет ограниченную смешиваемость с водой, уже при 0.06 мол. доли система расслаивается, поэтому измерения были проведены до 0.04 мол. доли. Максимум светорассеяния обнаруживается на 0.01 мол. доли. Как и следовало ожидать с ростом температуры до 46°C (рисунок, кривая *1'*) это рассеяние уменьшается, но классическое рассеяние при концентрации выше 0.03 мол. доли растет за счет флуктуаций концентрации.

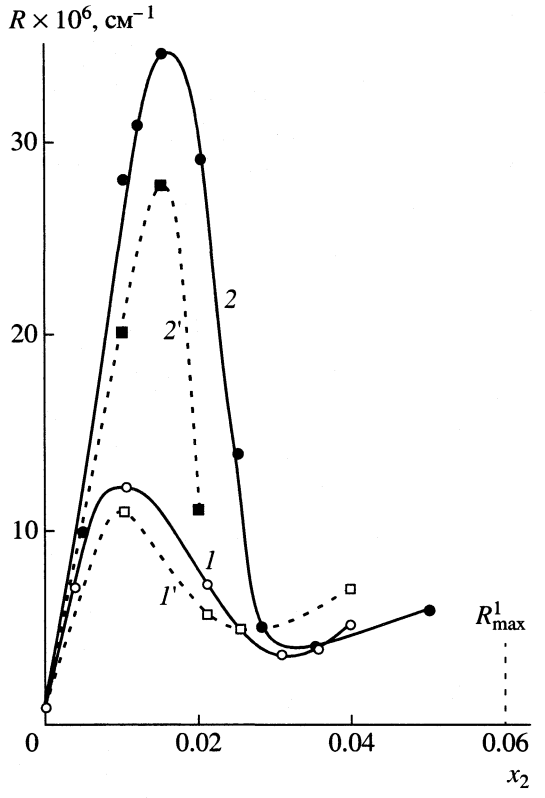
Инверсионная концентрация для $\beta_S$ в системе $H_2O$–бутанол приходится на $x_{inv}^{\beta_S} = 0.027$ мол. доли (см. таблицу), т.е. как и в других случаях [8] максимум светорассеяния ($x_{max}^{R}$) в разбавленных водных растворах *втор*-бутанола наблюдается при меньшей концентрации, чем $x_{inv}^{\beta_S}$. В тройной системе вода–*втор*-бутанол–ацетон, для которой проводились измерения интенсивности молекулярного светорассеяния, концентрация ацетона была постоянной ($x_B = 0.02$). Для тройной системы мы наблюдали значительный рост интенсивности светорассеяния (рисунок, кривая *1*) в довольно узком концентрационном интервале 0.005–0.028 мол. доли с максимумом при $x_{max}^{R} = 0.015$, это значение в точности совпадает с $x_{inv}^{\beta_S}$ [10]. Этот максимум с повышением температуры (рисунок, кривая *2*) в тройной системе также уменьшается.

Проведенный эксперимент и анализ $x_{inv}^{\beta_S}$ (см. таблицу) дают возможность с бóльшим основанием интерпретировать наблюдаемое явление. А именно, следуя [17] мы можем сказать, что светорассеяние в весьма разбавленных водных системах обусловлено процессом клатратообразования. Действительно, в настоящее время уже общепринято считать, что инверсионная концентрация для $\beta_S(x)$ попадает в область образования клатратоподобной структуры, когда пустоты структуры вода заполняются молекулами неэлектролита, при этом происходит перестройка структуры воды и вместо пустот, характерных для льдоподобного каркаса, могут быть пустоты трех типов: додекаэдр (средний диаметр пустоты $\alpha = 4.8$ Å), тетрадекаэдр ($\alpha = 5.9$ Å), гексадекаэдр ($\alpha = 6.2$ Å).

Пространство, занимаемое клатратами, может быть целиком заполнено двумя комбинациями вышеуказанных многогранников [18]. Типичным примером образования клатратоподобных структур являются водные растворы ацетона. Мол. доля ацетона в его клатрате общей формулы $(CH_3)_2CO \cdot 17H_2O$ составляет 0.056, что очень близко к инверсной точке $\beta_S(x)$. Другой пример:

Инверсионная концентрация ($x_{inv}^{\beta_S}$) водных растворов неэлектролитов, при которой температурный градиент адиабатической сжимаемости ($\beta_S$) изменяет знак, $\Delta t$ – область температур, где $\partial\beta_S/\partial t = 0$

| Вещество | $x_{inv}^{\beta_S}$ | $\Delta t$, °C |
|---|---|---|
| Диметилформамид [12] | 0.042 | 20–40 |
| Мочевина [12] | 0.118 | 20–50 |
| Диметилмочевина [12] | 0.052 | 20–40 |
| Диэтилмочевина [12] | 0.033 | 20–30 |
| Тиомочевина [12] | 0.04 | 50–60 |
| Ацетамид [12] | 0.08 | 20–35 |
| Диметилацетамид [12] | 0.035 | 20–40 |
| Диэтилацетамид [12] | 0.027 | 20–35 |
| Ацетон [12] | 0.056 | 20–30 |
| Метилэтилкетон [14] | 0.028 | 20–30 |
| Диметилсульфоксид [12] | 0.040 | 25–35 |
| Этилендиамин [7] | 0.040 | 20–75 |
| Гексаметилфосфортриамид [9] | 0.019 | 20–35 |
| Морфолин [13] | 0.035 | 20–50 |
| Метанол [11] | 0.105 | 20–40 |
| Этанол [16] | 0.055 | 20–30 |
| 1-Пропанол [12] | 0.041 | 10–30 |
| 2-Бутанол [10] | 0.027 | 20–40 |
| α-Пиколин [13] | 0.047 | 10–40 |
| Этиленгликоль [13] | 0.035 | 30–70 |
| Пропиленгликоль [13] | 0.056 | 10–50 |
| 2-Бутоксиэтанол [13] | 0.022 | 20–60 |
| Глицерин [12] | 0.060 | 30–50 |




Концентрационная зависимость коэффициента молекулярного рассеяния света: в бинарной системе вода–*втор*-бутанол (*1* – 25, *1'* – 46°C) в тройной системе вода–*втор*-бутанол–ацетон (*2* – 25, *2'* – 46°C). Вертикальная штриховая линия указывает на положение максимума молекулярного рассеяния света $R^1_{max}$ в бинарной системе вода–ацетон (25°C, λ = 546 нм).

по оценкам Г.Г. Маленкова [18] в пустоты додекаэдрического каркаса, состоящего из 13 додекаэдров со 140 молекулами воды входит 0.07 мол. доли этилового спирта, эта концентрация также весьма близка к инверсионной точке $\beta_S(x)$. Такие примеры можно продолжить. По мнению Маленкова, в случае хорошо растворимых веществ возможно замещение молекул воды каркаса полярными группами молекул растворителя (OH, C=O, $NH_2$ и т.д.) при одновременном заполнении пустоты гидрофобной частью молекулы. Тогда максимальная стабилизация каркаса достигается как за счет гидрофобного, так и за счет гидрофильного внедрений. По-видимому, в случае спиртов имеет место именно такая ситуация. Для тройной системы, которую мы исследовали, рост интенсивности дополнительного молекулярного рассеяния по сравнению с бинарными системами вода–*втор*-бутанол, вода–ацетон можно объяснить добавлением к группам $C_2H_5$–, $CH_3$–, OH– от *втор*-бутанола двух метильных групп и группы C=O от ацетона.

Однако, в настоящее время существуют другие модели, описывающие молекулярное рассеяние света в разбавленных водных растворах неэлектролитов. Так, молекулярное рассеяние света в системе вода–эталендиамин ($E_n$) в области $x = 0.04$ мол. доли объяснено на основе представлений Родниковой [19] о дефектах в структуре воды; предполагается, что максимум светорассеяния наблюдается при той концентрации неводного компонента, когда сетка воды, как наиболее термодинамически выгодная, выталкивает попавшие в нее молекулы к местам ее дефектов, при этом из молекул растворенного вещества образуются кластеры, генетически связанные с термодинамическими флуктуациями концентрации. Маломуж с сотр. [20] для водных растворов гликолей, где водородные связи гликоль–вода больше чем вода–вода предполагают, что положение максимума светорассеяния соответствует положению псевдоспинодали, разделяющей состояния раствора с различными структурами. Последние две модели вызывают возражение, так как образование флуктуаций концентрации является медленным процессом (наносекундный диапазон), а процесс клатратообразования – быстрый (пикосекундный диапазон). Нашу точку зрения поэтому можно подтвердить, анализируя растворы с большим содержанием воды различными релаксационными методами. Такие исследования проведены в [21], где спектр ЯМР $Cl^{35}$ анализировался в водных растворах полярных неэлектролитов (третичный бутиловый спирт, ацетон, диоксан, 2-бутоксиэтанол) с добавлением в качестве третьего компонента хлорида аммония. Авторы пришли к выводу, что их эксперимент адэкватно описывается моделью образования клатратоподобных структур в водных растворах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32084а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* // Вестн. ЛГУ. 1971. № 16. С. 146.
2. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. 317 с.
3. *Beer C.W., Iolly Ir., Iolly D.I.* // Opt. Commun. 1974. V. 11. P. 150.
4. *Iwasaki K., Tanaka M., Fujiyama T.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. P. 2988.
5. *Анисимов М.А.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 835.
6. *Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т.* // Там же. 1990. Т. 31. С. 65.
7. *Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. С. 211.
8. *Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1241.

9. *Хакимов П.А., Дакар Г.М., Каршибаев С.К. и др.* // Узбекский физ. журн. 1972. № 5. С. 94.
10. *Дакар Г.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 656.
11. *Михайлов И.Г.* Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Л.: Изд-во технико-теор. лит. 1949. 152 с.
12. *Endo H.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 1106, 1586.
13. *Swamy K.M., Swamy P.S.* // Acustica. 1983. V. 54. P. 61.
14. *Ramanjappa T., Rajagopiab E.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 2171.
15. *Муллажонов И., Ланшина Л.В., Хабибуллаев П.К.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22. С. 71.
16. *Дакар Г.М., Хакимов П.А., Корикова М.Л.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 200.
17. *Iwasaki K., Fujiyama T.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1908.
18. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 331.
19. *Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 204.
20. *Chechko V.Eu., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Zaremba V.G., Gotsul' sky V.Ya.* // J. Mol. Liq. In press.
21. *Kato T., Yudasaka M., Fujiyama T.* // Bull Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. P. 1284.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1058–1061*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 541.67:541.142*

# СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПОЛНЫХ ЭНЕРГИЙ МОЛЕКУЛ И ИХ ИОНОВ

**© 2003 г. И. В. Станкевич*, Р. Сэто****

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

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

Поступила в редакцию 11.07.2002 г.

Получен ряд соотношений между полными энергиями молекулярных систем и их катионов. Найденные неравенства иллюстрируются на примерах атомов, изоэлектронных атому гелия, и молекулы водорода. Полученные соотношения могут быть полезны при проведении оценок потенциалов ионизации или сродства к электрону молекулярных систем.

Нахождение априорных оценок полных энергий молекул и их ионов является достаточно сложной и практически важной задачей. Эта проблема широко обсуждается в литературе. Ей посвящено большое число статей и обзоров (см. например [1–6], и ссылки в них). В [3] разработан метод оценки снизу полных энергий изоэлектронных и изоядерных молекулярных систем, основанный на использовании свойств их операторов Шредингера, которые рассматривались как функции зарядов ядер атомов. В настоящей работе этот метод распространен на случай неизоэлектронных систем. Полученные результаты иллюстрируется на нескольких примерах.

Оператор Шредингера ($m$) электронной системы, находящейся в поле $N$ неподвижных ядер, имеет следующий вид (в ат. ед.)

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\Delta_i + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu}{|R_\mu - r_i|} + V_{NN}, \quad (1)$$

где $V_{NN} = \sum_{\nu>\mu}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}$ – ядерное отталкивание, $r_i$ – радиус-вектор $i$-го электрона, $R_\mu$ – радиус-вектор $\mu$-го ядра, $R_{\mu\nu}$ и $r_{ij}$ – расстояния между $\mu$-ым и $\nu$-ым ядрами и $i$-ым, и $j$-ым электронами соответственно. Преобразуем оператор $H$, используя следующую лемму.

*Лемма.* Пусть задана билинейная форма

$$S(X, Y) = \sum_{k,l=1}^{m}\beta_k\beta_l X^{(k)}Y^{(l)}. \quad (2)$$

Предположим, что $\beta_k$ – произвольные числа. Обозначим

$$\sum_{k=1}^{m}\beta_k = C, \quad (3)$$

тогда

$$S(X, Y) = C\sum_{k=1}^{m}\beta_k X^{(k)}Y^{(k)} + \sum_{k<l}\beta_k\beta_l(-X^{(k)} + X^{(l)})(Y^{(k)} - Y^{(l)}). \quad (4)$$

*Доказательство.* Выражение, стоящее под знаком двойной суммы в (4) симметрично относительно индексов $k$ и $l$, а при $k = l$ оно обращается в ноль. Поэтому эта сумма может быть представлена в виде половины суммы по всем $k$ и $l$. После раскрытия скобок с учетом (3) получим (4). Лемма доказана.

Преобразуем оператор $H$ с учетом приведенной выше леммы. Для того чтобы перейти от системы $m$ частиц к системе $(m-1)$ частиц и независимо преобразовывать операторы кинетической и потенциальной энергии, удобно ввести два одинаковых $m$-мерных вектора $\mathbf{n}$ и $\mathbf{q}$, отличающихся обозначениями: $\mathbf{n} = (n_1, \ldots, n_m) = \mathbf{q} = (q_1, \ldots, q_m)$. Предположим, что все компоненты этих векторов равны 1. Обозначим через $\mathbf{n}^{(k)}$ $m$-мерный вектор, $k$-ая компонента которого равна 0, а все остальные равны 1, т.е. $n_i^{(k)} = 1 - \delta_{ik}$, где $\delta_{ik}$ – символ Кронекера.

Аналогичным образом определим вектор $\mathbf{q}^{(k)} = (q_1^{(k)}, \ldots, q_m^{(k)})$, где $q_i^{(k)} = 1 - \delta_{ik}$.

Перепишем оператор $H$ в следующем виде

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\Delta_i n_i + \sum_{i<j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu q_i}{|R_\mu - r_i|} + V_{NN}. \quad (5)$$

Предполагая, что $m > 1$, разложим векторы $\mathbf{n}$ и $\mathbf{q}$ по векторам $\mathbf{n}^{(k)}$ и $\mathbf{q}^{(k)}$. Имеем:

$$\mathbf{n} = (n_1, \ldots, n_m) \equiv (1, \ldots, 1) = \frac{1}{m-1}(0, 1, \ldots, 1) + \frac{1}{m-1}(1, 0, \ldots, 1) + \ldots + \frac{1}{m-1}(1, 1, \ldots, 0) \equiv \sum_{k=1}^{m} \beta_k \mathbf{n}^{(k)},$$

где числа $\beta_k = (m-1)^{-1}$. Аналогичное соотношение имеет место и для вектора $\mathbf{q}$

$$\mathbf{q} = (q_1, \ldots, q_m) \equiv (1, \ldots, 1) = \frac{1}{m-1}(0, 1, \ldots, 1) + \frac{1}{m-1}(1, 0, \ldots, 1) + \ldots + \frac{1}{m-1}(1, 1, \ldots, 0) \equiv \sum_{k=1}^{m} \beta_k \mathbf{q}^{(k)}.$$

Учитывая, что

$$n_i = \sum_{k=1}^{m} \beta_k n_i^{(k)}, \quad q_i = \sum_{k=1}^{m} \beta_k q_i^{(k)}, \quad q_j = \sum_{k=1}^{m} \beta_k q_j^{(k)},$$

подставим эти выражения в (5). В результате получим

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\Delta_i \sum_{k=1}^{m}\beta_k n_i^{(k)} + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}\sum_{k=1}^{m}\beta_k q_i^{(k)}\sum_{l=1}^{m}\beta_l q_j^{(l)} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu}{|R_\mu - r_i|}\sum_{k=1}^{m}\beta_k q_i^{(k)} + V_{NN}. \quad (6)$$

Преобразуем далее второе слагаемое, воспользовавшись леммой для каждой пары электронов $i$ и $j$ и учитывая, что в данном случае $C = m(m-1)^{-1}$. Получим для $H$ следующее выражение

$$H = \sum_{k=1}^{m}\beta_k \sum_{i=1}^{m}\frac{-\Delta_i}{2}n_i^{(k)} + C\sum_{k=1}^{m}\beta_k\sum_{i<j}\frac{q_i^{(k)}q_j^{(k)}}{r_{ij}} + \sum_{k<l}\sum_{i<j}\beta_k\beta_l\frac{1}{r_{ij}}(-q_i^{(k)} + q_i^{(l)})(q_j^{(k)} - q_j^{(l)}) + \sum_{k=1}^{m}\beta_k\sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu q_i^{(k)}}{|R_\mu - r_i|} + CV_{NN} - CV_{NN} + V_{NN}.$$

При этом мы прибавили к выражению для $H$, а затем вычли одно и то же слагаемое $CV_{NN}$. В результате несложных операций, раскрывая выражение для $V_{NN}$, получим для $H$ следующее выражение

$$H = \sum_{k=1}^{m}\beta_k\left\{\sum_{i=1}^{m}\frac{-\Delta_i}{2}n_i^{(k)} + \sum_{i<j}\frac{q_i^{(k)}q_j^{(k)}}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu q_i^{(k)}}{|R_{\mu\nu} - r_i|} + \sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}\right\} + (C-1)\sum_{k=1}^{m}\beta_k\sum_{i<j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{k<l}\sum_{i<j}\beta_k\beta_l\frac{1}{r_{ij}}(-q_i^{(k)} + q_i^{(l)})(q_j^{(k)} - q_j^{(l)}) + (-C+1)\sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}.$$

Определим теперь оператор

$$H(n^{(k)}) = \sum_{i=1}^{m}\frac{-\Delta_i}{2}n_i^{(k)} + \sum_{i<j}\frac{q_i^{(k)}q_j^{(k)}}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{\mu=1}^{N}\frac{-Z_\mu q_i^{(k)}}{|R_{\mu\nu} - r_i|} + \sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}.$$

Этот оператор описывает систему $(m-1)$ электронов, находящихся в поле $N$ ядер с зарядами $Z_\mu$, которая получается из исходной в результате удаления $k$-го электрона. Положения ядер при этом не меняются. Тогда выражение для $H$ перепишется в виде

$$H = \sum_{k=1}^{m}\beta_k H(n^{(k)}) + (C-1)\sum_{k=1}^{m}\beta_k\sum_{i<j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{k<l}\sum_{i<j}\beta_k\beta_l\frac{1}{r_{ij}}(-q_i^{(k)} + q_i^{(l)})(q_j^{(k)} - q_j^{(l)}) + (-C+1)\sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}. \quad (7)$$

Обозначим через $E_0(m), E_1(m), \ldots, E_n(m), \ldots$ нижние уровни энергии исходной молекулярой системы, упорядоченные в неубывающем порядке. Обозначим через $\psi_n(1, \ldots, m)$ – соответствующие им волновые функции. Аналогично, пусть $E_0(m-1)$, $E_1(m-1)$, …, $E_n(m-1)$ – нижние уровни энергии оператора $H(n^{(k)})$, рассматриваемого при тех же координатах ядер, а $\varphi_n(1, \ldots, m-1)$ – соответствующие им волновые функции. Из вариационного принципа для функции $\Psi(1, \ldots, m-1, m)$ при фиксированных координатах одной частицы и нормi-

Оценки снизу энергий основных состояний гелиоподобных ионов, найденные по (13) (ат. ед.)

| Ион | Заряд ядра | $-E(1)$ | $-2E(1)$ | $\langle 1/r\rangle_2$ [7] | $-(2E(1)+\langle 1/r\rangle_2)$ | $-E$ (точн.) [8] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| He | 2 | 2.0 | 4.0 | 0.931 | 3.07 | 2.90 |
| $Li^+$ | 3 | 4.5 | 9.0 | 1.548 | 7.452 | 7.28 |
| $Be^{+2}$ | 4 | 8.0 | 16.0 | 2.165 | 13.835 | 13.66 |
| $B^{3+}$ | 5 | 12.5 | 25.0 | 2.767 | 22.233 | 22.03 |
| $C^{4+}$ | 6 | 18.0 | 36.0 | 3.337 | 32.663 | 32.41 |
| $N^{5+}$ | 7 | 24.5 | 49.0 | 3.858 | 45.142 | 44.78 |
| $O^{6+}$ | 8 | 32.0 | 64.0 | 4.328 | 59.672 | 59.16 |
| $F^{7+}$ | 9 | 40.5 | 81.0 | 4.778 | 76.222 | 75.53 |

ровки $\Psi$ на единицу при интегрировании по всем переменным получим неравенство

$$(H(n^{(k)})\Psi(1, \ldots, m-1, m), \Psi(1, \ldots, m-1, m)) \geq \geq E_0(m-1).$$

Усредним левую и правую части (7) по собственной функцией $\psi \equiv \psi_0(1, \ldots, m)$ оператора $H$, соответствующей основному состоянию. Учитывая, что $C = m(m-1)^{-1}$, получим

$$(H\psi, \psi) \geq \frac{m}{m-1}E_0(m-1) + \sum_{i<j}\left(\frac{1}{r_{ij}}\psi, \psi\right)\left\{\left(\frac{1}{m-1}\right)\sum_{k=1}^{m}\beta_k q_i^{(k)} q_j^{(k)} + \sum_{k<l}\beta_k\beta_l(-q_i^{(k)} + q_i^{(l)})(q_j^{(k)} - q_j^{(l)})\right\} + \left(\frac{-1}{m-1}\right)\sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}},$$

где $E_0(m-1)$ – энергия основного состояния $(m-1)$-электронной системы, описанной оператором $H(n^{(k)})$. Выражение в фигурных скобках легко вычисляется. Оно равно $(m-1)^{-1}$. И поэтому получим следующе неравенство:

$$E_0(m) \equiv (H\psi, \psi) \geq \frac{m}{m-1}E_0(m-1) + \frac{1}{m-1}\left\{\sum_{i<j}\left(\frac{1}{r_{ij}}\psi, \psi\right) - \sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}\right\}. \quad (8)$$

В частности, учитывая, что $\sum_{i<j}\left(\frac{1}{r_{ij}}\Psi, \Psi\right) > 0$, получим более грубое неравенство

$$E_0(m) \equiv (H\psi, \psi) > > \frac{m}{m-1}E_0(m-1) - \frac{1}{m-1}\left\{\sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}\right\}. \quad (9)$$

Пусть $E_0^{(e)}(m-1)$ – значение $E_0(m-1)$, соответствующее равновесной геометрии рассматриваемой системы $m-1$ электронов. Тогда из соотношения $E_0(m-1) \geq E_0^{(e)}(m-1)$ следует, что

$$E_0(m) \geq \frac{m}{m-1}E_0^{(e)}(m-1) - \frac{1}{m-1}\left\{\sum_{\mu<\nu}\frac{Z_\mu Z_\nu}{R'_{\mu\nu}}\right\}. \quad (10)$$

В этой формуле значения межъядерных расстояний $R'_{\mu\nu}$ соответствуют оптимизированной геометрии молекулярной системы. Из (8) непосредственно вытекает следующее неравенство для соответствующих значений электронных энергий $E_э(m)$ и $E_э(m-1)$:

$$E_э(m) \geq m(m-1)^{-1}E_э(m-1) + (m-1)^{-1}\sum(r_{ij}^{-1}\psi, \psi). \quad (11)$$

Из формул (8) и (11) могут быть получены оценки сверху для вертикального и адиабатического потенциалов ионизации $m$-электронной системы. Например, из (11) следует, что для адиабатического потенциала ионизации ($I_a$) должно быть выполнено соотношение

$$I_a < -(m-1)^{-1}E_э(m-1) - (m-1)^{-1}\sum(r_{ij}^{-1}\psi, \psi). \quad (12)$$

Отметим, что неравенства (8) и (9) получены в результате реорганизации Гамильтониана и применения вариационного принципа. Поэтому они верны не только для точных, но и для вариационных функций, например, найденных в приближении неограниченного метода ССП, причем и для возбужденных состояний молекул в низших состояниях данного типа симметрии и спина.

Проиллюстрируем полученные соотношения на нескольких примерах. Пользуясь соотношением (8) оценим сначала снизу энергиии основных состояний двухэлектронных атомарных систем {He, $Li^+$, $Be^{2+}$, $B^{3+}$, $C^{4+}$, $N^{5+}$, $O^{6+}$, $F^{7+}$}, используя приближенные волновые функции, найденные в [7]. В этом случае соотношение (8) можно записать в следующем виде:

$$E_0(2) \geq 2E_0(1) + \langle 1/r_{12}\Psi, \Psi\rangle_2 = 2E_0(1) + \langle 1/r_{12}\rangle_2. \quad (13)$$

В таблице приведены соответствующие оценки, полученные с использованием значений интегралов межъэлектронного взаимодействия, найденных в [7]. Аналогичным образом оценим снизу полную энергию основного состояния молекулы водорода

$E_0(H_2)$ при межъядерном расстоянии $R$ = 1.4 ат. ед. Воспользуемся результатами Колоса и Рутана, полученными ими для волновой функции, состоящей из 40 слагаемых [9] ($E_0(H_2) = E(2) = -1.174$, $\langle r_{12}^{-1}\rangle_2 = 0.587$), и значением энергии молекулярного иона водорода $E_0(H_2^+)$, равной –0.570 [10]. Неравенство (8) в данном случае примет вид

$$E_0(H_2) = E_0(2)\ (=-1.174) > 2E_0(1) +$$

$$+ \langle r_{12}^{-1}\rangle_2 - R^{-1} = \sim -1.26 \text{ ат. ед.}$$

В заключение отметим, что неравенства между энергиями $m$-электронных и $(m-1)$-электронных систем получены также в [4]. Однако в отличие от (8) и (9), в которых используются операторы энергии с реальным взаимодействием и при этом учитывается ядерное отталкивание, в [4] используются гамильтонианы с эффективными операторами межэлектронного и электрон-ядерного взаимодействия. Отметим, что заменив в формулах (8) и (9) $m$ на $m-1$ и т.д., можно получить реккурентным образом оценки снизу для энергий многозарядных ионов многоэлектронных систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Mezey P.F.* // J. Quantum Chem. Symp. 1981. V. 15. P. 279.
2. *Mezey P.F.* // J. Quantum Chem. 1986. V. 29. P. 85.
3. *Daza E.E., Villaveces J.L.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. P. 309.
4. *Ребане Т.К.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. Вып. 3. С. 484.
5. *Seto R., Stankevich I.V.* // J. Quantum Chem. 1999. V. 72. P. 101.
6. *Станкевич И.В., Сэто Р.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 10. С. 1916.
7. *Запрягаев С.А., Могилев А.В.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. В. 4. С. 730.
8. *Grimley T.B., Jyothi Bhasu V.C.* // J. Phys. B. 1983. V. 16. P. 1125.
9. *Kolos W., Roothan C.C.* // J. Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32 (2). P. 219.
10. *Ребане Т.К., Юсупов О.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 6. С. 1289.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1062–1069*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 541.6*

# МЕТОДЫ И ПРОГРАММЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ

**© 2003 г. Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков**

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

Поступила в редакцию 10.09.2002 г.

Рассмотрены некоторые методы эмпирического масштабирования квантово-механических гармонических силовых полей молекул и программы, реализующие масштабирование по Пулаи (конгруэнтное преобразование матрицы силовых постоянных). Обсуждена проблема устойчивости решений при нахождении масштабирующих множителей в рассмотренных программах. На примере квантово-механических силовых полей молекулы $C_2F_6$, рассчитанных в трех различных приближениях, сопоставлены результаты разных подходов к определению масштабирующих множителей.

В последнее время произошло коренное изменение в идеологии вычислительной колебательной спектроскопии. На смену решению обратной колебательной задачи [1–3] пришли расчеты квантово-механических силовых полей молекул [4]. Однако они требуют определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных в методе Хартри–Фока (ХФ), величина которого зависит от применяемого базиса (см., например, [5]) и менее регулярными отклонениями при учете электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессе [6] и в методе функционала плотности [7–9]. Чтобы сохранить наиболее важные особенности квантово-механических силовых полей, например, характерное распределение знаков недиагональных элементов и приблизительное соотношение между силовыми постоянными, при эмпирической коррекции целесообразно использовать небольшое число варьируемых параметров, вместо прямой подгонки самих силовых постоянных, как в случае традиционного решения обратной колебательной задачи. Поэтому были предложены некоторые процедуры для масштабирования квантово-механических силовых полей. Часть из них подробно рассмотрена ранее [10, 11]. Здесь остановимся лишь на тех из них, для которых недавно предложены иные программные реализации.

### *Основные уравнения теории малых колебаний*

Вековое уравнение в теории малых колебаний [1–3] выглядит как

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{L}\Lambda, \qquad (1)$$

где $\mathbf{G}$ – матрица кинематических коэффициентов, $\mathbf{F}$ – матрица силовых постоянных, $\mathbf{L}$ – матрица форм нормальных колебаний, а $\Lambda$ – диагональная матрица частотных параметров $\lambda_k$, которые связаны с частотами гармонических колебаний $\omega_k$ соотношением $\lambda_k = d\omega_k^2$, где коэффициент $d$ зависит от выбора единиц измерения. Все приведенные выше матрицы – квадратные порядка $n$, где $n$ – число независимых внутренних координат ($n = 3N - 6$ для нелинейных и $n = 3N - 5$ для линейных молекул, где $N$ – число атомов в молекуле). Матрицы $\mathbf{G}$ и $\mathbf{F}$ – симметричные, невырожденные и положительно определенные. Формы колебаний нормированы так, что выполнено соотношение

$$\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{FL} = \Lambda \text{ или } \lambda_k = \tilde{\mathbf{l}}_k\mathbf{F}\mathbf{l}_k. \qquad (2)$$

Символ ~ означает транспонирование. Здесь $\lambda_k$ и $\mathbf{l}_k$ – частотный параметр и форма $k$-го нормального колебания, соответственно ($\mathbf{l}_k$ – $k$-й столбец матрицы $\mathbf{L}$).

Если матрица силовых постоянных $\mathbf{F}$ зависит от некоторого параметра $s$, то частотные параметры $\lambda_k$ и формы колебаний $\mathbf{l}_k$ также зависят от этого параметра. Используя аналог теоремы Гельмана–Фейнмана [12, 13], из уравнения (2) находят производную частотного параметра $\lambda_k$ по $s$, а именно

$$\partial\lambda_k/\partial s = \tilde{\mathbf{l}}_k(\partial\mathbf{F}/\partial s)\mathbf{l}_k. \qquad (3)$$

### *Методы масштабирования*

Наиболее известными подходами к масштабированию матрицы квантово-механических силовых постоянных $\mathbf{F}_{q-m}$ являются следующие:

А) Матрицу квантово-механических силовых постоянных во внутренних координатах $\mathbf{F}_{q-m}$ подвергают конгруэнтному преобразованию (современный метод Пулаи, см., например, [14–17]), т.е.

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{F}_{q-m}\mathbf{S}^{1/2}, \qquad (4)$$

где матрица $\mathbf{F}_{q-m}$ рассчитана, например, в приближении Хартри–Фока, а $\mathbf{S}$ – диагональная матрица масштабирующих множителей, которая имеет структуру $\mathbf{S} = \sum_{l=1}^{q} s_l \mathbf{P}_l$. Считают, что $n$ колебательных координат разбиты на $q$ групп. Каждая группа содержит квазиэквивалентные (однотипные с точки зрения масштабирования) координаты. Матрицы $\mathbf{P}_l$ – диагональные порядка $n$. Они содержат единицы в позициях, соответствующих квазиэквивалентным координатам $l$-й группы, и нули в остальных позициях. Обозначение $s_l$ представляет собой масштабирующий множитель для этой группы квазиэквивалентных координат. Сумма всех матриц $\mathbf{P}_l$ дает единичную матрицу, т.е. $\sum_{l=1}^{q} \mathbf{P}_l = \mathbf{E}$. Вообще говоря, число масштабирующих множителей $q$ может лежать в пределах от 1 до $n$. Учет квазиэквивалентности координат обычно приводит к неравенству $q \ll n$.

Б) Все частоты колебаний, рассчитанные непосредственно из немасштабированного квантово-механического силового поля, корректируют одним и тем же множителем без какой-либо модификации теоретического гармонического поля [18]. Этот метод эквивалентен процедуре А с использованием единственного масштабирующего множителя (так называемое гомогенное масштабирование).

В) Решение обратной колебательной задачи (ОКЗ) на базе квантово-механического силового поля [19–21] также можно рассматривать как своего рода процедуру масштабирования (см. обсуждение в [10, 11]). Тот факт, что сами масштабирующие множители не рассчитывают на каждом итерационном шаге решения ОКЗ, не меняет сути дела.

### *Обсуждение методов масштабирования*

Процедура А основана на предположении, что относительные точности определения диагональных и недиагональных силовых постоянных неэмпирическими методами в любом приближении приблизительно одинаковы.

Основную особенность метода Б представляет полное сохранение форм колебаний, т.е. теоретического отнесения частот колебаний, исправленных благодаря процедуре масштабирования согласно (4). Метод Б соответствует минимальному предельному случаю масштабирования, в то время как метод В равносилен использованию наибольшего возможного числа масштабирующих множителей, т.е. представляет собой максимальный предельный случай, что отмечалось ранее в [10, 11].

Некоторые из преимуществ метода Пулаи (метод А, [14–17]) по сравнению с другими обсуждаемыми здесь методами рассмотрены ранее в [10, 11, 16, 17, 22, 23]. Однако наиболее важное преимущество метода Пулаи представляет его теоретическое обоснование [15], что и обусловило его широкое применение.

Метод Пулаи предназначен для введения эффективных эмпирических поправок на корреляционные эффекты в квантово-механическое силовое поле, найденное в приближении Хартри–Фока. Необходимость таких поправок связана с систематическим завышением значений силовых постоянных, рассчитанных в этом приближении. Действительно, в [15] показано, что хартри-фоковские силовые постоянные приблизительно пропорциональны более точным силовым постоянным (конфигурационное взаимодействие). Однако пропорциональность строго выполняется только для метода В.

Корректировать по методу Пулаи квантово-механическое силовое поле, найденное при помощи теории возмущений Меллера–Плессе [6], менее желательно, чем хартри-фоковское силовое поле, т.к. в этом случае корреляционные эффекты частично уже учтены, и неэмпирические силовые постоянные, вообще говоря, могут быть нелинейно связаны с точными величинами (см. [15]).

Учет корреляционных эффектов в рамках теории возмущений Меллера–Плессе [6] и теории функционала плотности [7–9] обычно улучшает согласие многих рассчитанных частот колебаний с экспериментальными величинами. Вместе с тем, при использовании метода Меллера–Плессе получают довольно большие и подчас нерегулярные отклонения некоторых рассчитанных частот от экспериментальных. Теория функционала плотности также иногда приводит к расхождениям с экспериментом, превышающим 100 $см^{-1}$ (см., например, расчеты для бензола [24] и формамида [25]). При этом главный недостаток состоит в том, что нельзя заранее сказать, какая из частот колебаний, рассчитанных при помощи этих методов, будет наиболее сильно отличаться от экспериментального значения. Это обстоятельство существенно снижает предсказательные возможности расчетов такого рода.

### *Определение масштабирующих множителей в методе Пулаи*

Возможны различные способы определения оптимальных масштабирующих множителей $s_l$. В простейшем случае критерием оптимальности служит минимум нормы вектора $\Delta\boldsymbol{\lambda}$, составленного из отклонений рассчитанных частотных параметров от экспериментальных значений. Пусть $m$ – количество частот, известных из эксперимента ($m \geq q$). Тогда размерность $\Delta\boldsymbol{\lambda}$ равна $m$. Если, следуя обычной практике, используют евклидову норму $\|\Delta\boldsymbol{\lambda}\| = (\Delta\tilde{\boldsymbol{\lambda}}\,\Delta\boldsymbol{\lambda})^{1/2}$, то задача сводится к ми-

нимизации функционала нелинейного метода наименьших квадратов (МНК)

$$R(\mathbf{s}) = \Delta\tilde{\boldsymbol{\lambda}}\Delta\boldsymbol{\lambda} = \sum_{k=1}^{m}(\lambda_k - \lambda_k^{\exp})^2. \qquad (5)$$

Здесь $\mathbf{s}$ – вектор размерности $q$, составленный из масштабирующих множителей $s_l$, а $\lambda_k^{\exp}$ – экспериментальное значение $k$-го частотного параметра. Возможны и другие критерии оптимальности, учитывающие помимо согласия частот некоторые дополнительные условия (см. ниже).

Эффективным методом минимизации функционалов типа (5), обладающим асимптотически квадратичной сходимостью, служит итерационная процедура Гаусса–Ньютона [26, 27], основанная на локальной линеаризации $\Delta\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{s})$ в окрестности начального приближения $\mathbf{s}_0$:

$$\Delta\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{s}) \approx \Delta\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{s}_0) + \mathbf{J}\Delta\mathbf{s}, \qquad (6)$$

где $\mathbf{J}$ – матрица Якоби с элементами $J_{kj} = \partial\lambda_k/\partial s_j$, вычисленными для набора масштабирующих множителей $\mathbf{s}_0$, а $\Delta\mathbf{s} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ – вектор поправок для перехода к следующему приближению, который находят, решая систему линейных уравнений

$$\tilde{\mathbf{J}}\mathbf{J}\Delta\mathbf{s} = -\tilde{\mathbf{J}}\Delta\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{s}_0). \qquad (7)$$

Условием окончания итераций служит малость нормы $\|\Delta\mathbf{s}\|$.

Выражение для элементов матрицы Якоби непосредственно следует из (3). При этом производную матрицы $\mathbf{F}$ по масштабирующим множителям записывают с учетом (4) следующим образом:

$$\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial s_j} = \left(\frac{1}{2s_j^{1/2}}\mathbf{P}_j\right)\mathbf{F}_{q-m}\left(\sum_{l=1}^{q} s_l^{1/2}\mathbf{P}_l\right) +$$

$$+\left(\sum_{l=1}^{q} s_l^{1/2}\mathbf{P}_l\right)\mathbf{F}_{q-m}\left(\frac{1}{2s_j^{1/2}}\mathbf{P}_j\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{q}\left(\frac{s_l}{s_j}\right)^{1/2}[\mathbf{P}_j\mathbf{F}_{q-m}\mathbf{P}_l + \mathbf{P}_l\mathbf{F}_{q-m}\mathbf{P}_j].$$

Суммирование проводят по всем группам квазиэквивалентных координат. Таким образом, $J_{kj}$ принимает вид

$$J_{kj} = \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{l}}_k\left\{\sum_{l=1}^{q}\left(\frac{s_l}{s_j}\right)^{1/2}[\mathbf{P}_j\mathbf{F}_{q-m}\mathbf{P}_l + \mathbf{P}_l\mathbf{F}_{q-m}\mathbf{P}_j]\right\}\mathbf{l}_k. \qquad (8)$$

Уравнение (8) дает единое матричное представление всех частных вариантов формул (6) и (7) из [28].

Заметим, что рассчитанные частотные параметры даже в идеальном случае не могут полностью совпадать с экспериментальными в силу ограниченной применимости приближения гармонических (малых) колебаний. На практике к погрешности модели добавляются ошибки эксперимента. Оценивая величину $\Delta\boldsymbol{\lambda}$, следует считать допустимыми любые отклонения, находящиеся в границах совокупных погрешностей модели и экспериментальных данных. Поэтому приемлемым решением задачи будет не только точка минимума $R(\mathbf{s})$, но и любая другая точка, в которой значение $R$ отличается от минимального не более, чем на величину квадрата максимально допустимого отклонения. Таким образом, область возможных решений ограничена некоторой $q$-мерной поверхностью уровня, охватывающей точку минимума. Конфигурация и протяженность этой области характеризуют обусловленность задачи определения масштабирующих множителей.

### *Программные реализации метода Пулаи*

*Программа I.* Первая программа, реализующая метод Пулаи и основанная на приведенных выше соотношениях, составлена Понгором [29]. Эта программа минимизирует функционал (5) с помощью стандартного алгоритма Левенберга [30], который обладает гарантированной сходимостью, хотя скорость сходимости может снижаться от квадратичной до линейной в случае плохой обусловленности задачи.

*Программа II* [28, 31]. Эта программа в известной мере основана на тексте программы Понгора [29]. Она также использует критерий оптимальности (5). Минимизацию проводят с помощью модифицированной процедуры Гаусса–Ньютона. При этом получаемый набор масштабирующих множителей принадлежит упомянутой выше области приемлемых решений, но может не совпадать с точкой минимума функционала (5).

Известно, что канонический вариант метода Гаусса–Ньютона, основанный на нахождении поправок $\Delta\mathbf{s}$ по (7), испытывает трудности, если матрица $\mathbf{J}$ близка к вырождению: поправки в этом случае становятся неустойчивыми. Возникновение подобной ситуации не обязательно связано с плохой обусловленностью задачи в целом; речь идет лишь о свойствах локальной линейной аппроксимации (6) в окрестности текущего приближения. Однако этого достаточно для замедления или даже полного нарушения сходимости итераций.

Эффективным средством построения устойчивых решений системы (7) в произвольном случае, в том числе при наличии вырождения, служит разложение матрицы Якоби по сингулярным числам (см., например, [32, 33]):

$$\mathbf{J} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Sigma}\tilde{\mathbf{V}}, \qquad (9)$$

где матрицы **U** (порядка $m$) и **V** (порядка $q$) – ортогональные, а **Σ** – прямоугольная ($m$ строк, $q$ столбцов) квазидиагональная матрица с неотрицательными элементами $\Sigma_{ii} \equiv \sigma_i$, которые называют сингулярными числами **J**. Столбцы матрицы **V** носят название правых сингулярных векторов. Если столбцы матрицы **J** линейно зависимы, то среди $\sigma_i$ есть нули, а соответствующие сингулярные векторы содержат коэффициенты этих зависимостей.

Применяя разложение (9), от квадратной системы (7) переходят к рассмотрению прямоугольной (вообще говоря, несовместной) системы уравнений

$$\mathbf{J}\Delta\mathbf{s} = -\Delta\boldsymbol{\lambda}(\mathbf{s}_0), \qquad (10)$$

и для нее отыскивают приближенное решение в смысле минимума суммы квадратов невязок, которое одновременно является точным решением системы (7), поскольку (10) и (7) – не что иное, как условная и нормальная системы уравнений МНК [33]. Заменяя в уравнении (10) матрицу **J** ее представлением (9), приходят к выражению вектора поправок $\Delta\mathbf{s}$ в виде суммы смещений $x_i$ вдоль направлений, заданных сингулярными векторами

$$\Delta\mathbf{s} = \mathbf{V}\mathbf{x}. \qquad (11)$$

Значения $x_i$, отвечающие ненулевым сингулярным числам, связаны с элементами вектора $\mathbf{z} = \tilde{\mathbf{U}}\Delta\boldsymbol{\lambda}$ соотношением $x_i = z_i/\sigma_i$. Если же $\sigma_i = 0$, то соответствующую величину $x_i$ можно выбирать произвольно, получая тем самым множество решений системы с вырожденной матрицей. В частности, выбор $x_i = 0$ дает решение $\Delta\mathbf{s}$ с минимальной евклидовой нормой (так как ортогональное преобразование в уравнении (11) сохраняет норму вектора). Эту ситуацию можно интерпретировать как исключение в процессе поиска минимума перемещений вдоль сингулярных векторов, отвечающих нулевым $\sigma_i$. Такие перемещения не изменяют значения линеаризованного функционала $R(\mathbf{s})$ и потому бесполезны.

Если матрица Якоби близка к вырождению, то система (7) формально имеет единственное решение, но становится плохо обусловленной. В этом случае все $\sigma_i$ отличны от нуля, но некоторые из них весьма малы. Замена малых сингулярных чисел нулями равносильна тому, что вместо приближенных зависимостей вводятся точные линейные связи между неизвестными. Поскольку при этом, как и раньше, исключаются некоторые базисные направления, поиск решения происходит в подпространстве низшей размерности, однако новая задача обусловлена лучше первоначальной. Действительно, отношение наибольшего сингулярного числа к наименьшему, отличному от нуля, дает число обусловленности рассматриваемой задачи. Удаление минимального сингулярного числа уменьшает это отношение, а следовательно, ведет к улучшению обусловленности.

Реализация изложенного выше подхода в программе II обеспечивает устойчивую сходимость итераций Гаусса–Ньютона при нахождении масштабирующих множителей. Принцип выбора наименьших возможных поправок в случае неоднозначного их определения препятствует возникновению расходимости.

Необходимо подчеркнуть, что разложение (9) строится заново на каждом шаге итерационной процедуры. Поэтому случайное вырождение матрицы Якоби в отдельных точках траектории спуска от начального приближения к минимуму отразится на величине и направлении каких-то шагов, но не изменит конечного решения, если оно четко локализуется. Лишь в том случае, когда минимизируемый функционал имеет "овражный" характер, и матрица **J** близка к вырождению на всех шагах итерационной процедуры, т.е. решение в самом деле не единственно или плохо обусловлено, модифицированный метод Гаусса–Ньютона будет способствовать получению приемлемого результата, наименее уклоняющегося от заданного начального приближения (поскольку на каждом шаге из всех возможных выбирают перемещение минимальной длины).

Интересно отметить альтернативный вариант применения разложения по сингулярным числам в итерационной процедуре Гаусса–Ньютона, предложенный в работе [34]. Этот подход основан не на замене малых сингулярных чисел нулевыми значениями, а на введении демпфирующих множителей для соответствующих величин $x_i$. Таким образом, когда нет полного вырождения, сингулярные векторы, отвечающие приближенным линейным зависимостям, не исключают из числа возможных направлений поиска минимума, а лишь ограничивают перемещения вдоль них.

*Программа III.* Существенно позднее появилась программа Мэрфи [35]. В описании этой программы не упомянуты детали численной реализации процедуры оптимизации, поэтому трудно судить о ее характеристиках, касающихся устойчивости получаемых решений.

*Программа IV.* Сравнительно недавно предложен алгоритм определения масштабирующих множителей Пулаи с применением так называемой регуляризации по Тихонову [21, 36], где с помощью специальной штрафной функции явным образом учитывают степень отклонения масштабированной матрицы силовых постоянных от исходной, взятой из квантово-механического расчета. Минимизируемый функционал записан в виде

$$M(\mathbf{s}) = R(\mathbf{s}) + \alpha\|\mathbf{F} - \mathbf{F}_{q-m}\|^2, \qquad (12)$$

где $R(\mathbf{s})$ – обычный функционал нелинейного МНК, определяемый (5), а $\alpha > 0$ – параметр регу-

ляризации. Соотношение (12) представляет сумму квадратов норм в двух различных пространствах: $\mathcal{R}^m$, где $m$ – количество экспериментальных частот, и $\mathcal{R}^t$, где $t = n(n+1)/2$ (с учетом симметрии матриц $\mathbf{F}$ и $\mathbf{F}_{q-m}$).

Относительный вклад каждого из двух слагаемых в уравнении (12) зависит от выбора $\alpha$. Обычно используют малое значение $\alpha$, отчасти из-за существенной разницы между размерностями пространств $\mathcal{R}^m$ и $\mathcal{R}^t$. При этом фактически ищут такую матрицу $\mathbf{F}$, которая максимально близка к $\mathbf{F}_{q-m}$ по евклидовой норме и одновременно наилучшим образом (в смысле МНК) воспроизводит экспериментальные значения $\lambda_k^{\exp}$. Критерий наименьшей нормы $\|\mathbf{F} - \mathbf{F}_{q-m}\|^2$ приводит к выравниванию значимости отклонений диагональных и недиагональных элементов этих матриц. Вместе с тем точность определения указанных элементов зависит от квантово-механического приближения и качества выбранного базиса (см. обсуждение в [23]). Следует также иметь в виду, что величины недиагональных силовых постоянных, как правило, на один-два порядка меньше диагональных. Выравнивание значимости их абсолютных отклонений в первую очередь способствует большим относительным изменениям недиагональных элементов, что может привести к заметным искажениям форм колебаний.

Функционал (12) ранее применяли для решения обратной колебательной задачи с исходной матрицей $\mathbf{F}_{q-m}$ [19–21, 37, 38]. Последнюю задачу можно рассматривать как нахождение максимального числа масшабирующих множителей для матрицы $\mathbf{F}_{q-m}$, т.к. здесь для диагональных и недиагональных элементов используют различные масштабирующие множители (см. метод В). В этой задаче внимание концентрируют на том, как минимально изменить матрицу $\mathbf{F}_{q-m}$ в терминах матричной нормы, чтобы достичь наилучшего согласия с экспериментальными частотами. При этом в ходе итерационной процедуры могут происходить существенные изменения в матрице силовых постоянных (повышение или понижение значений и изменение знаков ее элементов), что приводит к изменению форм колебаний $\mathbf{L}$ и, следовательно, к рассогласованию с физическими требованиями к отнесению частот (см. обсуждение в [10, 11]). Однако именно сохранение форм колебаний, т.е. соотношений между диагональными и недиагональными силовыми постоянными, а не близость масштабированного силового поля к $\mathbf{F}_{q-m}$ по евклидовой норме представляет собой главное физическое требование к коррекции квантово-механического силового поля.

Таким образом, применение функционала (12) к решению обратной колебательной задачи с исходным неэмпирическим набором силовых постоянных свидетельствует об ошибочности постановки задачи в [19, 21, 37, 38] с точки зрения физической модели. Вместе с тем хорошо известно [22, 39, 40], что использование так называемого гомогенного масштабирования, т.е. единого масштабирующего множителя для всех силовых постоянных (см. метод Б), не меняет матрицу форм колебаний $\mathbf{L}$. Применение метода Пулаи обычно приводит к набору масштабирующих множителей, разброс значений которых от их средней величины крайне невелик, и потому практически не меняет исходных форм колебаний, найденных с матрицей $\mathbf{F}_{q-m}$ [22, 39, 40]. Это обстоятельство свидетельствует о выполнимости основного физического критерия, предъявляемого к масштабированной матрице силовых постоянных, т.е. сохранении отнесения частот колебаний, полученного при решении прямой колебательной задачи с квантово-механической матрицей $\mathbf{F}_{q-m}$. Следует отметить, что штрафная функция, аналогичная включенной в функционал (12), ранее широко применялась при эмпирической оптимизации геометрии молекул (см., например [41]).

Применение функционала (12) к определению масштабирующих множителей в методе Пулаи, когда их число становится меньше $n$, вообще говоря, должно обеспечить постоянство знаков при понижении значений элементов матрицы силовых постоянных в результате масштабирования $\mathbf{F}_{q-m}$. Однако присутствие второго слагаемого в функционале (12) может приводить к отличию значений масштабирующих множителей от оптимальных в смысле критерия (5). Следует отметить, что дополнительное условие близости $\mathbf{F}$ к $\mathbf{F}_{q-m}$ не вытекает из рассмотрения физических основ метода масштабирования [10, 11, 14–17, 22, 23], а параметр регуляризации не обладает какой-либо физической значимостью.

*Программа V.* Алгоритм для вычисления масштабирующих множителей, предложенный в [42], основан на соотношениях метода последовательного согласования для уточнения набора силовых постоянных (см., например, [43]), сходимость итерационной процедуры которого вопреки утверждению в [44] доказана в [45]. Здесь на первом итерационном шаге определяют матрицу $\mathbf{F}^{(1)}$ по соотношению

$$\mathbf{F}^{(1)} = (\tilde{\mathbf{L}}^{(1)})^{-1} \Lambda^{\exp} (\mathbf{L}^{(1)})^{-1}, \qquad (13)$$

где $\mathbf{L}^{(1)}$ находят, решая уравнение (1) с матрицей $\mathbf{F}_{q-m}$. Далее получают элементы диагональной матрицы масштабирующих множителей для первого итерационного шага $\mathbf{S}^{(1)}$ по соотношению

$$S_{ii}^{(1)} = F_{ii}^{(1)} / (F_{q-m})_{ii}. \qquad (14)$$

Матрицу $\mathbf{F}_{q-m}$ корректируют посредством $\mathbf{S}^{(1)}$ по (4), и с полученным результатом из (1) находят матрицу форм колебаний для второй итерации

$\mathbf{L}^{(2)}$. Далее на втором шаге определяют матрицу $\mathbf{F}^{(2)} = (\tilde{\mathbf{L}}^{(2)})^{-1} \Lambda^{exp}(\mathbf{L}^{(2)})^{-1}$, по (14) получают матрицу $\mathbf{S}^{(2)}$ и вновь корректируют $\mathbf{F}_{q-m}$. С новой масштабированной матрицей силовых постоянных опять решают уравнение (1) и находят матрицу форм колебаний $\mathbf{L}^{(3)}$ для третьей итерации и т.д. Однако при этом квазиэквивалентность некоторых колебательных координат не учитывают [42], и поэтому число масштабирующих множителей всегда равно $n$, т.е. размерности матриц в уравнении (13). Тем не менее, несмотря на большое число масштабирующих множителей, отклонение, например, рассчитанного значения 986 $см^{-1}$ частоты неплоского колебания $\chi$(C–H) веер. ($\nu_{14}$, 965 $см^{-1}$) в молекуле бутадиена-1,3 достигает 21 $см^{-1}$ (2.1%) [42]. Последнее очевидно связано с неучетом вклада недиагональных элементов матрицы **F** в значения масштабирующих множителей (см. (14)).

Следует отметить, что в случае использования программы V для нахождения масштабирующих множителей, а также применения метода последовательного согласования [43, 45] для решения ОКЗ, проблема неустойчивости решения не возникает.

Программа II для уточнения масштабирующих множителей, приведенная в [28, 31], допускает отсутствие нескольких экспериментальных частот колебаний, т.е. позволяет решать задачу в случае $m < n$. Однако обычно стараются проводить расчет при $m = n$. При этом получают устойчивые решения для масштабирующих множителей. Последние корректируют квантово-механическое силовое поле $\mathbf{F}_{q-m}$ так, что оно надежно предсказывает частоты колебаний изотопомеров [5], обратные изотопные сдвиги [46], постоянные кориолисова взаимодействия и средние амплитуды колебаний [47] и т.д. Особенно важно то обстоятельство, что полученные таким образом масштабирующие множители переносимы на поворотные изомеры [47–50] и родственные молекулы [51–53] (см. также обзор в [54]).

Случай $m > n$ означает привлечение дополнительной информации, например, частот колебаний изотопомеров. Именно связанное с этим увеличение числа строк в матрице Якоби может ухудшать обусловленность задачи. Кроме того, при этом возможно проявление несовместности экспериментальных данных даже по частотам колебаний изотопомеров, т.к. они обычно не исправлены на ангармоничность (см. также обсуждение в [22, 54]).

### *Численный пример*

Для сравнения частот колебаний, рассчитанных с помощью масштабирующих множителей, найденных программами II и IV, выбрано силовое поле гексафторэтана $C_2F_6$, рассчитанное в приближении Хартри–Фока [4] (ХФ/6-31 ГФ* // ХФ/6-31 ГФ*) и при учете электронной корреляции во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе [6] (МП2/6-31 ГФ*//МП2/6-31 ГФ*), а также по теории функционала плотности [8, 9] (B3LYP/6-31 ГФ*).

Результаты соответствующих расчетов по программе IV [21, 36], приведенные в [21], представлены в таблице. Она содержит также экспериментальные частоты колебаний этой молекулы и результаты расчетов, проведенных в настоящей работе по программе II [28, 31]. Расхождения результатов расчета в приближении ХФ/6-31 ГФ* // ХФ/6-31 ГФ* в [21] с экспериментальными данными для двух частот вырожденных валентных колебаний формальных связей C–F достигают 150 $см^{-1}$ ($\nu_7$ и $\nu_{10}$ в таблице). Чрезмерно большое отклонение получено в [21] также для $\nu_8$. Эти примеры особенно показательны, так как метод масштабирования Пулаи, предназначен прежде всего для эмпирической коррекции квантово-механических силовых полей таким образом, чтобы учесть эффекты электронной корреляции. Вместе с тем, использование в [21] квантово-механического силового поля, найденного с учетом корреляционных эффектов во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе (МП2), приводит к тому, что различие между исходным и оптимальным силовыми полями уменьшается. Соответственно уменьшается вклад штрафной функции в функционал (12), и программа IV дает более разумные значения масштабирующих множителей и рассчитанных частот колебаний $\nu_7$ и $\nu_8$ молекулы $C_2F_6$. Однако в случае $\nu_{10}$ отклонение от экспериментальной величины тем не менее составляет более 40 $см^{-1}$ (см. таблицу и табл. 19 на с. 279 в [21]).

Вместе с тем, расчет масштабирующих множителей для силового поля $C_2F_6$ в приближении ХФ/6-31 ГФ*//ХФ/6-31 ГФ* с помощью программы II, где возможная плохая обусловленность задачи устраняется ограничением пути поиска минимума, а не модификацией критерия оптимальности, привел к отклонениям для частот $\nu_7$ и $\nu_{10}$, равным около 18 $см^{-1}$. В случае частоты $\nu_8$ полученное отклонение еще меньше. Следует заметить, что размерность данной задачи невысока, она достаточно хорошо обусловлена, и ограничения при выборе решения в программе II здесь, скорее всего, вообще не проявляются.

В случае силового поля в приближении B3LYP/6-31ГФ* учет корреляционных эффектов проведен эмпирическим методом [8, 9], что привело к занижению большинства рассчитанных частот колебаний по сравнению с экспериментом. Существенно заниженной оказалась частота торсионного колебания $\tau$(C–C) торс. (46 $см^{-1}$ по сравнению с экспериментальным значением 68 $см^{-1}$).

Экспериментальные ([31]) и рассчитанные частоты колебаний ($см^{-1}$) этаноподобной молекулы $C_2F_6$ с силовыми полями в приближениях ХФ/6-31ГФ*// ХФ/6-31ГФ*, МП2/6-31ГФ*//МП2/6-31ГФ* и B3LYP/6-31ГФ*, масштабированными по методу Пулаи (метод А) с помощью программ II [28, 31] и IV [21, 36]

| ν | Отнесение | Тип симметрии | [31] | ХФ/6-31ГФ*//ХФ/6-31ГФ* | | МП2/6-31ГФ*//МП2/6-31ГФ* | | B3LYP/6-31ГФ* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | IV | II | IV | II | IV | II |
| 1 | ν(C–F)вал. | $a_{1g}$ | 1417 | 1425 | 1439 | 1423 | 1443 | 1420 | 1420 |
| 2 | ν(C–C)вал. | | 807 | 774 | 786 | 778 | 787 | 794 | 794 |
| 3 | δ($CF_3$)деф. | | 348 | 336 | 338 | 341 | 344 | 346 | 347 |
| 4 | τ(C–C)тор. | $a_{1u}$ | 68 | 69 | 68 | 66 | 65 | 68 | 66 |
| 5 | ν(C–F)вал. | $a_{2u}$ | 1116 | 1101 | 1111 | 1121 | 1127 | 1125 | 1125 |
| 6 | δ($CF_3$)деф. | | 714 | 698 | 700 | 698 | 698 | 705 | 707 |
| 7 | ν(C–F)вал. | $e_g$ | 1250 | 1109 | 1267 | 1221 | 1264 | 1249 | 1252 |
| 8 | δ($CF_3$)деф. | | 619 | 553 | 608 | 611 | 615 | 620 | 615 |
| 9 | ρ($CF_3$)маят. | | 372 | 350 | 376 | 384 | 378 | 387 | 379 |
| 10 | ν(C–F)вал. | $e_u$ | 1250.5 | 1093 | 1268 | 1207 | 1268 | 1232 | 1250 |
| 11 | δ($CF_3$)деф. | | 522 | 489 | 516 | 526 | 514 | 529 | 520 |
| 12 | ρ($CF_3$)маят. | | 219 | 186 | 206 | 213 | 213 | 216 | 212 |

Примечание. Результаты расчетов в приближении ХФ/6-31ГФ*//ХФ/6-31ГФ*: длины связей $r$(C–C) = 1.5264, $r$(C–F) = 1.3110 Å, углы ∠C–C–F = 109.79, ∠F–C–F = 109.15, ∠F–C–C–F = 180.00 или 60.00 град; полная энергия –672.384482 хартри; масштабирующие множители $s$(C–C)вал. = 0.7511, $s$(C–F)вал. = 0.7767, $s$($CF_3$)деф. = 0.8415, $s$($CF_3$)маят. = 0.8061, и $s$(C–C)торс. = 0.9600. Результаты расчетов в приближении МП2/6-31ГФ*//МП2/6-31ГФ*: длины связей $r$(C–C) = 1.5300, $r$(C–F) = 1.3400 Å, углы ∠C–C–F = 109.73, ∠F–C–F = 109.22, ∠F–C–C–F = 180.00 или 60.00 град; полная энергия –673.652380 хартри; масштабирующие множители $s$(C–C)вал. = 0.8694, $s$(C–F)вал. = 0.9382, $s$($CF_3$)деф. = 0.9999, $s$($CF_3$)маят. = 0.9992, и $s$(C–C)торс. = 0.9999. Результаты расчетов в приближении B3LYP/6-31ГФ*: длины связей $r$(C–C) = 1.5444, $r$(C–F) = 1.3382 Å, углы ∠C–C–F = 109.84, ∠F–C–F = 109.10, ∠F–C–C–F = 180.00 или 60.00 град; полная энергия –675.254865 хартри; масштабирующие множители $s$(C–C)вал. = 0.9726, $s$(C–F)вал. = 0.9631, $s$($CF_3$)деф. = 1.0502, $s$($CF_3$)маят. = 1.0365, и $s$(C–C)торс. = 1.9555.

В случае остальных частот колебаний отклонения от экспериментальных величин составляют менее 20 $см^{-1}$. Расчет масштабирующих множителей в [21] по программе IV, несмотря на более близкие к оптимальным значения теоретических силовых постоянных, привел к отклонению частоты валентного колебания $\nu_{10}$ на ~20 $см^{-1}$ (см. таблицу). Следует отметить, что различие между рассчитанными частотами вырожденных колебаний $\nu_7$ ($e_g$) и $\nu_{10}$ ($e_u$) в [21] также составляет ~20 $см^{-1}$, что свидетельствует об искажении форм колебаний в результате масштабирования по критерию (12).

Рассмотренный пример показывает, что требование близости искомого решения к начальному приближению, заимствованное из чисто эмпирического подхода к решению ОКЗ (см., например, [20]) и реализованное в программе IV путем включения штрафной функции в минимизируемый функционал [36], приводит к тому, что полученные масштабирующие множители не в состоянии скорректировать должным образом исходное квантово-механическое силовое поле малой этаноподобной молекулы $C_2F_6$. Поэтому полученное в [21] масштабированное силовое поле неудовлетворительно воспроизводит экспериментальные частоты колебаний. Это означает, что перенос такого набора масштабирующих множителей на силовое поле родственной молекулы большего размера не позволит правильно предсказать частоты ее колебательного спектра.

Таким образом, приведенный пример показывает, что критерий выбора масштабирующих множителей программы IV [21, 36] не является универсальным и может приводить к неудовлетворительным результатам.

Следует заметить, что сама задача определения масштабирующих множителей как правило достаточно хорошо обусловлена в отличие от ОКЗ (см., например, [44]). Тем не менее, специальный алгоритм для контроля обусловленности, несомненно, должен быть включен в расчетную программу, т.к. на практике он дает гарантию устойчивости получаемого решения. С учетом сделанных выше замечаний, использованный в программе II [28, 31] подход на основе разложения матрицы Якоби по сингулярным числам представляется вполне рациональной процедурой улучшения обусловленности при отыскании масштабирующих множителей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* // Колебания молекул. М: Гостехиздат. 1949.
2. *Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П.* // Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1960.
3. *Сивин С.* // Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир. 1971.
4. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer v.R.P., Pople J.A.* // Ab Initio Molecular Obital Theory. Wiley. N.Y. 1986.
5. *Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Pupyshev V.I.* // J. Comput. Chem.1990. V. 11. P. 623.
6. *Möller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
7. *Ziegler T.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 651.
8. *Becke A.D., Jr.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
9. *Lee A.D., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785.
10. *Панченко Ю.Н.* // Изв. РАН. 1996. № 4. С. 800.
11. *Panchenko Yu.N.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 410–411. P. 327.
12. *Гельман Г.Г.* // Квантовая химия. М.-Л.: ОНТИ, 1937. Гл. IX. С. 428.
13. *Feynman R.P.* // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 340.
14. *Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F.* // J. Mol. Struct. 1976. V. 34. P. 283.
15. *Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
16. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Stepanov N.F.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 348. P. 413.
17. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshev V.I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17544.
18. *Pople J.A., Schlegel H.B., Krishnan R. et al.* // Int. J. Quantum Chem. Symp. 1981. V. 15. P. 269.
19. *Ha T.-K., Meyer R., Günthard Hs.H.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. P. 17.
20. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г.* // Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993.
21. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* // Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. VSP BV. Utrecht. The Netherlands, 1999.
22. *Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 592.
23. *Stepanov N.F., De Maré G.R., Panchenko Yu.N.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1995. V. 342. P. 9.
24. *Bérces A., Ziegler T.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. P. 4793.
25. *Florián J., Johnson B.G.* // Ibid. 1994. V. 98. P. 3681.
26. *Бард Й.* // Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика. 1979. С. 101.
27. *Химмельблау Д.* // Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. С. 233.
28. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 29.
29. *Pongor G.* // Program SCALE, Eötvös Lorand Univ., Dept. of General and Inorg. Chem., Budapest, Hungary, 1978. And its two new versions.
30. *Levenberg K.* // Quart. Appl. Math. 1944. V. 2. P. 164.
31. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 497.
32. *Уилкинсон Дж., Райнш К.* Справочник алгоритмов на языке Алгол. Линейная алгебра. М.: Машиностроение, 1976.
33. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука. 1986.
34. *Brodersen S.* // J. Mol. Spectr. 1990. V. 142. P. 122.
35. *Murphy W.F.* // Can. J. Chem. 1991. V. 69. P. 1672.
36. *Кочиков И.В., Курамшина Г. М., Степанова А.В., Ягола А.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1997. № 5. С. 21.
37. *Курамшина Г.М., Вэйнхолд Ф., Кочиков И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 401.
38. *Пентин Ю.А., Курамшина Г.М.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 204.
39. *Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 363.
40. *Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 2. С. 210.
41. *Дашевский В.Г., Баранов А.П., Медведь Т.Я., Кабачник М.И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 355.
42. *Arenas J.F., Otero J.C., Sánchez-Gálvez A., Soto J.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 385. P. 49.
43. *Панченко Ю.Н., Коптев Г.С., Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 25. С. 623.
44. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Ягола А.Г.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1987. Т. 27. № 11. С. 1651.
45. *Пупышев В.И., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н., Коптев Г.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1973. Т. 14. № 6. С. 639.
46. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Там же. 1993. Т. 34. № 1. С. 1.
47. *Panchenko Yu.N., Vander Auwera J., Moussaoui Ya., De Maré G.R.* // Struct. Chem. 2003. V. 14. № 4.
48. *De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Vander Auwera J.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3998.
49. *De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W.* // Ibid. 1994. V. 98. P. 1416.
50. *De Maré G.R., Panchenko Yu. N.* // Ibid. 1994. V. 98. P. 8315.
51. *Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., George Ph., Bock Ch.W.* // Struct. Chem. 1992. V. 3. P. 15.
52. *Panchenko Yu.N., Bock Ch.W.* // Ibid. 1992. V. 3. P. 27.
53. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Aroca R., Bock Ch.W.* // Ibid. 2000. V. 11. № 2/3. P. 121.
54. *Panchenko Yu.N.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 217.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1070–1074*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 541.183*

# ТЕКСТУРА ДИСПЕРСНЫХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**© 2003 г. А. В. Рудакова*, Т. С. Минакова****

**Университет Делавара, Ньюарк, США*

***Томский государственный университет*

*E-mail: arudakova@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2002 г.

Изучены удельная поверхность, дисперсность и пористость образцов дисперсных фторидов щелочно-земельных металлов. Исследованные образцы фторидов магния и стронция отнесены к мезопористым, а фторидов кальция и бария – преимущественно к непористым сорбентам. Показана зависимость определяемого структурного типа адсорбента от природы и размеров молекул адсорбата. Сделаны выводы о влиянии температуры обработки на пористость фторидов щелочно-земельных металлов.

В связи с развитием промышленности, новых отраслей техники значительно возросла роль фторидов щелочно-земельных элементов. Сочетание низких показателей преломления с высокими коэффициентами дисперсии, прозрачность в широком диапазоне длин волн, механические и теплофизические характеристики, высокая химическая устойчивость делают их уникальным материалом при конструировании оптических приборов [1], а также при использовании в качестве подложек для катализаторов [2, 3]. Получение оптических изделий зависит от задаваемых параметров исходных материалов. К таковым, в первую очередь, относятся текстурные характеристики [4]. Известно, что такие процессы, как адсорбция, гетерогенный катализ, схватывание бетона, в большой степени зависят от развитости поверхности и структуры пор твердого тела [5]. Эти характеристики определяют также диффузионные, прочностные, электрические и многие другие свойства материала [6].

В данной работе исследованы удельная поверхность, дисперсность и пористая структура фторидов щелочно-земельных металлов ($MeF_2$).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные поликристаллические образцы $MgF_2$, $SrF_2$ – марки "ос.ч.", $CaF_2$, $BaF_2$ – марки "ч". Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона, дисперсность – методом седиментационного анализа (использовали 0.5%-ные водные суспензии). Относительная погрешность метода седиментационного анализа не превышала 5%.

Эксперименты по изучению адсорбции паров бензола (бензол марки "для хроматографии", чистота 99.95%) на фторидах щелочно-земельных металлов проводили весовым методом на вакуумной установке с азотными ловушками, позволяющей достигать вакуум не хуже $5 \times 10^{-5}$ Торр. Образцы обезгаживали в течение 4 ч при 298, 423 и 623 K. Для измерения давления использовали манометр Мак-Леода и U-образный манометр. Растяжение спирали весов Мак-Бена-Бакра фиксировали с помощью катетометра В-630. Чувствительность спирали составляла $3 \times 10^{-4}$ г/мм. Очистку бензола проводили путем многократных циклов "замораживание – откачка – размораживание". Суммарная погрешность адсорбционных измерений находилась в пределах от 4 до 16% от величины адсорбции (десорбции).

Величину эффективного диаметра пор рассчитывали из десорбционной ветви гистерезиса по уравнению Томсона–Кельвина [7]. Общий объем пор адсорбента $V_s$ находили по формуле:

$$V_s = a_s V_m, \quad (1)$$

где $a_s$ – количество вещества, адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости; $V_m$ – ее мольный объем.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения удельной поверхности для всех исследованных фторидов представлены в таблице, из которой видно, что наибольшей удельной поверхностью ($s_{уд}$) обладает образец фторида магния. Распределения частиц по размерам для фторидов стронция и бария, с одной стороны, и для фторидов магния и кальция, с другой, имеют сходный характер. Так, для $MgF_2$ максимальный размер ($r_{max}$) частиц равен 88.6 мкм; $SrF_2$ и $BaF_2$ более мелкодисперсны, и для них $r_{max}$ = 22.6 и

Структурные характеристики и адсорбционные свойства $MeF_2$

| Me | $s_{уд}$ | $r_{min}$ | $r_{max}$ | $r_н$ | $a_m \times 10^6$ | $C_{БЭТ}$ | $a_{max} \times 10^5$ | $W_0$ | $V_s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 19.2 | 1.5 | 88.6 | 13.2 | 1.7 | 7 | 70 | 0.010 | 0.061 |
| Ca | 2.8 | 3.0 | 138.3 | 20.6 | 7.9 | 20 | 9 | 0.003 | 0.008 |
| Sr | 16.9 | 0.5 | 22.6 | 3.4 | 3.0 | 8 | 63 | 0.010 | 0.056 |
| Ba | 1.1 | 1.8 | 26.1 | 3.9 | 21.0 | 76 | 6 | 0.004 | 0.005 |

Примечание. Объем микропор $W_0$ ($см^3/г$) для $MeF_2$, где Me = Mg и Sr, вычислен из уравнения Дубинина, Me = Ca и Ba – из уравнения Дубинина–Радушкевича; $s_{уд}$ – удельная поверхность $м^2/г$; $r_{min}$, $r_{max}$, $r_н$ – минимальный, максимальный и наиболее вероятный радиусы частиц соответственно, мкм; $a_m$ – емкость монослоя, моль/$м^2$; $a_{max}$ – предельная адсорбционная способность по бензолу, моль/г; $V_s$ – общий объем пор, $см^3/г$.

26.1 мкм соответственно. Наиболее вероятный радиус частиц для $CaF_2$ в ~1.5 раза превышает размер частиц для $MgF_2$ и в 6 раз – для $SrF_2$ и $BaF_2$ (см. таблицу). На основании указанных выше данных фторид кальция можно отнести к образцам промежуточной степени дисперсности.

Для порошков существует вопрос о влиянии степени их дисперсности на адсорбционные свойства, т.е. о границах применимости теории области пространственного заряда [8]. Зависимость от степени дисперсности начинает проявляться лишь тогда, когда число носителей заряда, локализованных на поверхности, становится сравнимым или начинает превышать общее число таковых в объеме кристалла. Это наблюдается для достаточно маленьких частиц, когда $V/s < l$ ($s$ – площадь поверхности, $V$ – объем кристаллика, $l$ – длина дебаевского экранирования). В таком случае положение уровня Ферми на поверхности кристаллика и его адсорбционная способность оказываются зависящими и от значения $V/s$. Для всех исследованных в работе образцов наиболее вероятный радиус частиц больше длины дебаевского экранирования (обычно $l \sim 10^{-6}$–$10^{-7}$ м). Поэтому адсорбция частиц на поверхности не влияет на положение уровня Ферми внутри кристалла, и наноразмерные эффекты наблюдаться не будут.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров бензола на исследованных фторидах металлов, вакуумированных при комнатной температуре. Изотермы адсорбции для всех образцов описываются уравнением БЭТ в интервале относительных давлений 0.05–0.35 для $MgF_2$ и $SrF_2$, 0.07–0.2 для $CaF_2$ и $BaF_2$. Полученные значения величины емкости монослоя $a_m$ и константы уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$) представлены в таблице. Фториды магния и стронция по виду их изотерм (классификация А.В. Киселёва [9]) принадлежат к смешанно-пористому типу сорбентов (рис. 1, кривые *1* и *3*). Для фторидов кальция и бария крутой подъем изотерм при малых относительных давлениях может свидетельствовать о наличии микропор или о довольно сильном взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом (рис. 1, кривые *2* и *4*). При использовании бензола в качестве адсорбата необходимо помнить, что наличие π-электронов придает его адсорбции специфический характер, особенно на полярных адсорбентах. Это является, по-видимому, причиной выпуклости изотерм адсорбции в начальной области относительных давлений для $CaF_2$ и $BaF_2$ (рис. 1, кривые *2* и *4*). Можно отметить, что изотерма адсорбции паров бензола на поверхности фторида бария, ионность связи для которого наибольшая (86%) среди других фторидов щелочно-земельных элементов, характеризуется наибольшей константой $C_{БЭТ}$ (таблица).

Таким образом, чрезвычайно маленькие величины удельных поверхностей фторидов кальция и бария и значений $W_0$ (таблица), рассчитанных из уравнения Дубинина–Радушкевича [10], а также небольшие значения константы $C_{БЭТ}$ не позволяют отнести их к микропористым сорбентам, скорее можно сделать вывод о непористом их характере [9]. Наличие петель гистерезиса при высоких значениях $p/p_s$ (рис. 1, кривые *2* и *4*) свидетельствует о возможном присутствии макропор вследствие рыхлой упаковки крупных частиц, особенно в случае фторида кальция.

Петли гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции для фторидов магния и стронция охватывают интервал значений $p/p_s$ от (0.12–0.4) до 1, и ширина петли приблизительно одинакова в большом интервале относительных давлений (рис. 1, кривые *1* и *3*). Это позволяет сделать вывод о наличии мезопористой структуры с широким спектром размеров пор для данных адсорбентов, особенно для $MgF_2$. К указанным изотермам было применено уравнение Дубинина [11, 12], учитывающее содержание крупных микропор диаметром 1.5–3 нм:

$$a = W_0 \rho_m \exp\left(-A\frac{T}{\beta}\lg\frac{p_s}{p}\right), \qquad (2)$$

где $W_0$ – объем микропор, $A$ – константа. Рассчитаные значения $W_0$ представлены в таблице.

С помощью уравнения Томсона–Кельвина для исследованных фторидов металлов рассчитаны размеры пор и построены дифференциальные

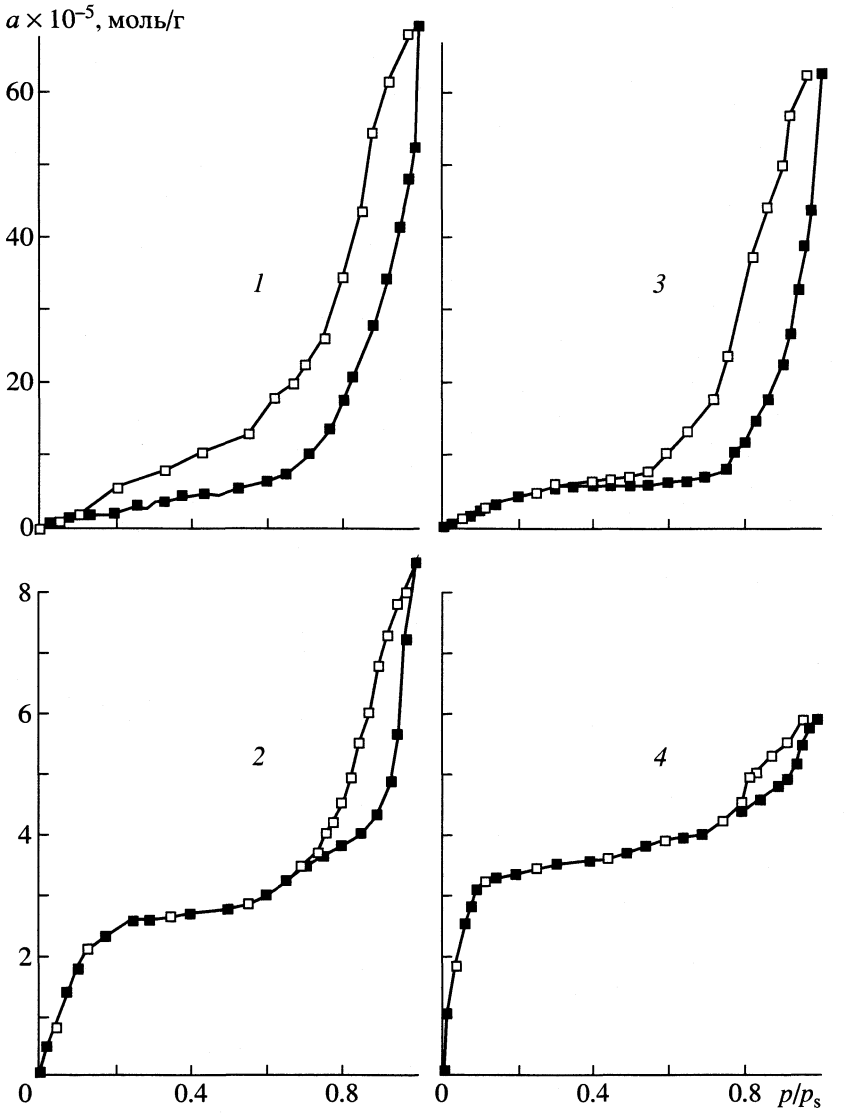



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции паров бензола на поверхности образцов, термовакуумированных при 298 K: *1* – $MgF_2$, *2* – $CaF_2$, *3* – $SrF_2$, *4* – $BaF_2$. Черные точки – адсорбция, белые – десорбция.

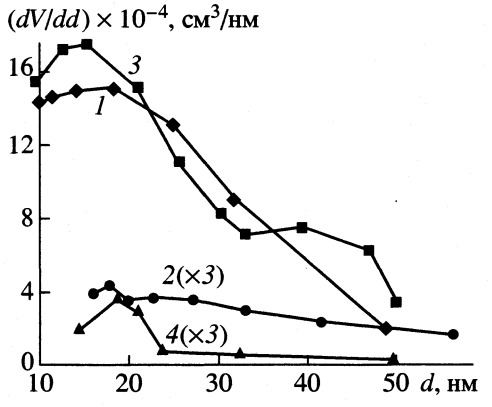



**Рис. 2.** Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 298 K; *1–4* – см. рис. 1.

кривые распределения объема пор по их размерам. Наличие узких (<2 нм) и крупных (>50 нм) пор этот метод определить не позволяет. На рис. 2 для всех образцов, термовакуумированных при 298 K, представлены дифференциальные кривые распределения объема пор по диаметрам. Они полностью соответствуют анализу изотерм адсорбции–десорбции и петель гистерезиса, приведенному выше. Для образцов $MgF_2$ и $SrF_2$ наблюдается широкий спектр мезопор от 2–5 до 50 нм (рис. 2, кривые *1* и *3*). Для образцов $CaF_2$ и $BaF_2$ функции распределения на несколько порядков по величине меньше по сравнению с таковыми для фторидов магния и стронция (для нанесения их значений на один график они были умножены на 3, рис. 2, кривые *2* и *4*). Для всех образцов рассчитаны значения общего объема пор $V_s$. Из таблицы видно,

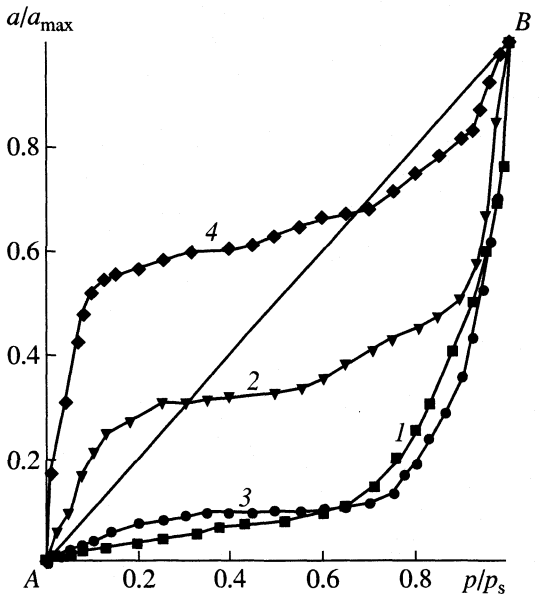



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции паров бензола на поверхности образцов, термовакуумированных при 298 K, в относительных координатах; *1–4* – см. рис. 1.

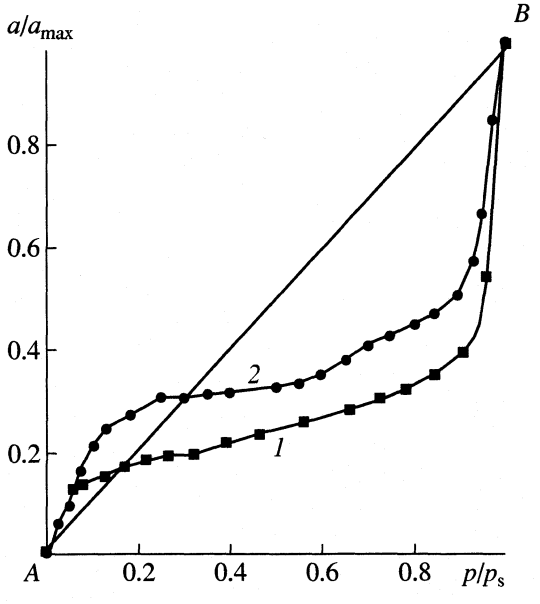



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции паров воды (*1*) и бензола (*2*) на поверхности фторида кальция, термовакуумированного при 298 K, в относительных координатах.

что для образцов $MeF_2$, вакуумированных при комнатной температуре, наблюдается прямо пропорциональная зависимость между величинами удельной поверхности $s_{уд}$, общим объемом пор $V_s$ и адсорбционной способностью адсорбентов $a_{max}$.

Для всех образцов $MeF_2$, вакуумированных при комнатной температуре, были построены изотермы адсорбции в относительных координатах $a/a_{max} - p/p_s$, где $a$ – величина адсорбции при давлении адсорбата $p$, $a_{max}$ – предельная емкость поглощения при $p/p_s = 1$ (рис. 3). Согласно методу В.С. Комарова [13] из изотерм адсорбции в относительных координатах может быть рассчитан коэффициент $K = (a/a_{max})/(p/p_s)$ при $p \longrightarrow 0$, свидетельствующий о характере структуры изучаемого адсорбента и энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью пористого тела. Как видно из рис. 3, наибольшее взаимодействие молекул бензола с поверхностью изучаемых сорбентов, судя по выпуклости начальной части изотерм, наблюдается для фторида бария, меньше для $CaF_2$, самое малое – для $MgF_2$.

Параллельно с изучением адсорбции паров бензола на фториде кальция, термовакуумированного при 298 K, исследовалась адсорбция паров воды [14]. Анализ изотерм адсорбции паров воды и бензола в относительных координатах позволил сделать вывод об относительности работы метода В.С. Комарова [13], использованного для характеристики адсорбентов по пористости: расположение изотерм адсорбции ниже диагональной прямой *AB* свидетельствует о преобладании в структуре адсорбента крупных пор, а выше прямой *AB* – о наличии мелких пор. Из рис. 4 видно, что преобладание мелких пор в случае адсорбции бензола выше, чем в случае адсорбции воды. Очевидно, что если размеры пор велики по сравнению с размерами молекул воды (радиус – 0.15 нм, единичная площадка – 0.08 нм$^2$), то для молекул бензола (радиус – 0.37 нм, единичная площадка – 0.25 нм$^2$) эти поры могут считаться мелкими.

Известно также, что существует критический радиус кривизны мениска для адсорбата, ниже которого жидкость существовать не может, т.е. снижение относительного давления за пределы критического приводит к спонтанному опорожнению пор [15]. Поэтому начало гистерезисной петли в области малых $p/p_s$ определяется не столько пористой структурой адсорбента, сколько свойствами адсорбата. Критический радиус кривизны мениска, соответствующий радиусу пор, для бензола и азота равен 1.5–1.6 нм, для воды ~1.1 нм. На эти значения также может оказывать влияние химическая природа адсорбентов, определяющая толщину адсорбционной пленки. Все это означает, что при рассмотрении изотерм адсорбции в относительных координатах необходимо указывать структурный тип адсорбента по отношению к определенному типу адсорбата, т.е. отмечать природу, размеры молекул адсорбата. Что и было сделано в нашей работе. Таким образом, некоторое несоответствие данных, полученных из изотерм адсорбции паров воды в относительных координатах, с вычисленными из аналогичных изотерм паров бензола оправданно.

На основании анализа изотерм адсорбции паров бензола, расчета размеров пор и оценки вклада пор каждого размера в общую пористость для $MeF_2$, термовакуумированных при 298, 423 и 673 K, мы сделали выводы о влиянии температуры обработки на пористость фторидов щелочно-земельных металлов. В результате прогрева образцов фторидов металлов происходит удаление адсорбированных на их поверхности воды и других веществ [7], а также изменение структуры в сторону уплотнения, т.е. уменьшения объема пор.

Однако для исследованных образцов разных структурных типов это изменение структуры проходило по-разному. Для образцов $MgF_2$, $SrF_2$ с увеличением температуры обработки наблюдалось уменьшение доли крупных пор и увеличение доли мелких, что объясняется, скорее всего, удалением с поверхности образцов адсорбированных молекул воды и других компонентов воздушной среды, а также спеканием частиц порошкообразных веществ при более высоких температурах обработки. Для образцов фторида бария с температурой вакуумной обработки 423 и 673 K на изотермах адсорбции паров бензола исчезает петля гистерезиса. Следовательно, имеющиеся более крупные поры, спекаясь, исчезают. Для фторидов кальция наблюдались более сложные зависимости пористости от температуры предварительной обработки. Это можно связать с наличием микропримесей на поверхности образца. Проведенные ранее исследования показали, что на поверхности могут присутствовать карбонаты и гидрофториды кальция [16].

Таким образом, представленные экспериментальные данные о структуре адсорбентов и сделанные выводы подтверждают существующие в этой области представления о типах пористых адсорбентов, методах расчета объема пор каждой разновидности и построения кривых распределения объема пор по их эффективным диаметрам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Дарда Л.В., Кондрашева Л.Н., Микулина О.Г.* Высокочистые фториды – сырье для оптических волноводов. М.: НИИТЭХим, 1989.
2. *Wojciechowska M., Fiedorov R.* // J. Fluor. Chem. 1980. V. 15. P. 443.
3. *Wojciechowska M., Czajka B., Pietrowski M., Zielinski M.* // Catalysis Lett. 2000. V. 66. № 3. P. 147.
4. *Песина Э.Л., Бабицкая Р.А., Колпакова А.А.* Материалы для оптической керамики (Фториды щелочно-земельных металлов). М.: НИИТЭХим, 1987.
5. *Крамерова Г.И., Дульцева З.А., Юрченко И.Н.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 1. С. 30.
6. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Новосибирск: Наука, 1999.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1975.
8. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973.
9. *Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 4. С. 452.
10. *Дубинин М.М.* // Там же. 1965. Т. 39. № 4. С. 1305.
11. *Дубинин М.М.* // Методы исследования структуры в пористых телах. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 72.
12. *Радушкевич Л.В.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 1410.
13. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1987.
14. *Рудакова А.В., Минакова Т.С.* // Журн. физ. химии. В печати.
15. *Карнаухов А.П.* Катализаторы и каталитические процессы / Сб. научн. тр. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977. С. 81.
16. *Мещеряков Е.П.* Сорбционные, фото- и рентгеностимулированные процессы на фторидах щелочно-земельных металлов и магния: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1075–1082

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

# ОПИСАНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ИЗОТЕРМ И АПРИОРНЫЕ РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2003 г. А. М. Толмачев, М. В. Бородулина, Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 27.06.2002 г.

С использованием собственных и литературных данных показано, что система уравнений, полученных в рамках модели Оно–Кондо–Арановича применительно к адсорбции из растворов на активных углях со щелевидной структурой микропор, количественно описывает все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов. Отмечено, что при этом энергетические параметры модели дают физически достоверные характеристики адсорбционной системы, а емкость монослоя отличается от найденной независимыми методами тем сильнее, чем больше различие в размерах молекул компонентов раствора, т.е. чем больше различие модели и реальных адсорбционных систем. Предложено дополнительное уравнение подобия характеристических кривых адсорбции компонентов растворов на активных углях и цеолитах для рассчитываемой и базовой систем, позволяющее существенно уточнить метод априорных расчетов соответствующих равновесий в рамках метода характеристических кривых и найден критерий выбора вида уравнений, описывающих "свойство подобия"; при этом все параметры используемых уравнений находятся только по данным об адсорбции индивидуальных компонентов смеси.

Количественное описание изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов неэлектролитов на микропористых адсорбентах и априорный расчет адсорбционных равновесий в таких системах, широко применяемых в разнообразных процессах разделения и глубокой очистки веществ в химической технологии, медицине, при решении экологических проблем, является одной из сложных и, одновременно, важных задач теории адсорбции, поскольку экспериментальный поиск соответствующих высокоселективных систем достаточно трудоемок. В [1–5] рассмотрены некоторые варианты решения этой задачи на основе использования различных полуэмпирических термодинамических моделей.

С другой стороны, в сообщениях [6–10] показано, что системы уравнений, полученных в рамках модели Оно–Кондо–Арановича применительно к описанию равновесий адсорбции паров на макро- и микропористых адсорбентах и компонентов растворов на макропористых адсорбентах, количественно описывают соответствующие изотермы, а получаемые при этом параметры представляют важные, физически достоверные характеристики соответствующих адсорбционных систем (емкость монослоя, составы и число адсорбированных слоев, энергии взаимодействия молекул адсорбатов друг с другом и с адсорбентом, распределения пор адсорбентов по числу слоев адсорбата и др.).

В этой связи представлялось интересным исследовать возможности этой модели применительно к задаче описания изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов в щелевидных микропорах активных углей, поскольку в модели рассматриваются бинарные системы с молекулами одинаковых размеров и в отличие от адсорбции на гладких поверхностях, где различие в размерах молекул в реальных системах заметно не проявлялось [7, 8], можно было ожидать более четкого проявления несоответствия модели и реальных систем в условиях жесткого ограничения адсорбционного пространства в микропорах.

Кроме того, в настоящей работе с использованием нового массива экспериментальных данных по адсорбции из растворов неэлектролитов проведен дополнительный анализ предложенного в [11–13] "метода характеристических кривых", как метода априорных расчетов адсорбционных равновесий в бинарных и многокомпонентных системах.

В рамках рассматриваемого подхода уравнения для одно- или двухслойной моделей адсорбционного раствора в щелевидных микропорах активных углей [14]

$$\ln\frac{N_1^{(1)}[1-N_1^{\infty}]}{N_1^{\infty}[1-N_1^{(1)}]} - B - \frac{\Delta}{kT}[6N_1^{(1)} - 12N_1^{\infty}] = 0, \quad (1)$$

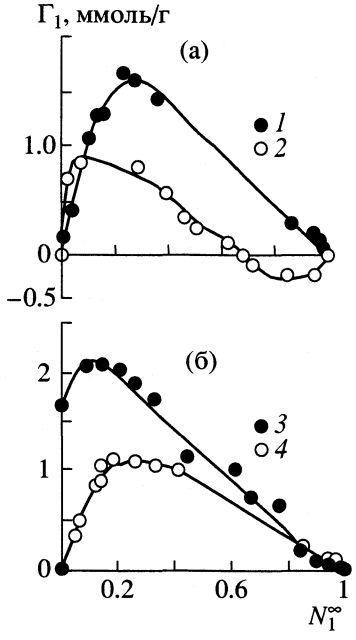



**Рис. 1.** Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) зависимости избыточной адсорбции $\Gamma_1$ первого компонента от состава раствора $N_1^\infty$ для систем: *1* – бутанол–этилацетат–АУ-3, 298K [22]; *2* – этанол–2-этилгексанол–АУ-ROTH, 298K [5]; *3* – этанол–изооктан–АУ-WS (LURGI), 298K [5]; *4* – этанол–этилацетат–АУ-3, 298K [22].

$$\ln\frac{N_1^{(1)}[1-N_1^\infty]}{N_1^\infty[1-N_1^{(1)}]} - B - \frac{\Delta}{kT}[6N_1^{(1)} + 3N_1^{(2)} - 12N_1^\infty] = 0 \quad (2)$$

решаются совместно с уравнением избыточной адсорбции

$$\Gamma_{1,\text{рас}} = a_{1,m}\sum_{n=1}^{n}[N_1^{(n)} - N_1^\infty], \quad (3)$$

а экспериментальные значения избыточной адсорбции рассчитываются по соотношению

$$\Gamma_{1,\text{эксп}} = m_0[N_{01} - N_1^\infty]/g. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4)

$$B = -\frac{L^{(n)}(\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}) + 3(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})}{kT}, \quad (5)$$

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22},$$

где $\Gamma_1$ – избыточная адсорбция 1-го компонента (моль/кг); $N_{01}$, $N_1^\infty$, $N_1^{(n)}$ – мольные доли первого компонента в исходном и равновесном растворах и в соответствующем адсорбционном слое ($n$ – номер слоя); $\varepsilon_{ij}$, $\varepsilon_{0i}$ – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент; $a_{1,m}$ – емкость монослоя (моль/кг); $m_0$ – общее количество молей в исходном растворе; $g$ – навеска адсорбента (кг); $L^{(n)}$ – коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как $n^3$ [9], $L^{(n)} = 2$ и $L^{(n)} = 1.12$ для одно- и двухслойной моделей соответственно.

Комбинируя (1) или (2) с (3), (4) и минимизируя среднеквадратичные отклонения экспериментальных и рассчитываемых значений избыточной адсорбции, методом последовательных приближений находили значения параметров исходных уравнений.

Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1а, 1б.

Из приведенных данных видно, что, несмотря на несоответствие модели и реальных адсорбционных систем, молекулы компонентов которых имеют различные размеры, исходные уравнения с хорошей (и как показали наши расчеты с практически одинаковой) точностью описывают любые наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов. Отклонения рассчитываемых величин избыточной адсорбции от экспериментальных, как правило, не превышают ошибок их определения. Поскольку на начальных и, особенно, конечных участках изотерм избыточной адсорбции точность эксперимента как правило невелика, можно, по-видимому, утверждать, что расчет малых величин избыточной адсорбции более надежен, чем эксперимент, поскольку параметры уравнений при минимизации среднеквадратичных отклонений находятся, в основном, по данным для средних участков изотерм адсорбции [7, 8].

Поскольку для адсорбции из растворов (в отличие от адсорбции индивидуальных паров [9]) в литературе нет данных для надежного независимого расчета значений параметра $B$ (и, следовательно, значений $L^{(n)}$ и числа слоев адсорбата), выбор одно- или двухслойной модели может быть сделан только при наличии изотермы адсорбции какого-либо пара на данном адсорбенте.

Оценка интервала возможных значений константы $B$, проведенная нами по данным о теплотах адсорбции различных паров на активных углях ($\varepsilon_{0i}$) и теплотам испарения чистых жидких адсорбтивов ($\varepsilon_{ii}$), показала, что она может изменяться в пределах от 0.4 до 4.5. Как видно из данных табл. 2, рассчитанные нами значения константы $B$ во всех случаях находятся в этом интервале. Дополнительным подтверждением достоверности этого параметра является расчет суммы значений $(\varepsilon_{0j} - \varepsilon_{0i})/kT$ для трех циклически замкнутых систем (гексан–толуол, толуол–гексанол, гексанол–гексан, см. табл. 2), которая действительно оказа-

**Таблица 1.** Значения экспериментальных избыточных величин адсорбции первых компонентов растворов ($\Gamma_{1\,эксп}$, ммоль/г) и относительных ошибок их расчета ($S$, %)

| $N_1$ | $\Gamma_{1\,эксп}$ | $S$, % | $N_1$ | $\Gamma_{1\,эксп}$ | $S$, % | $N_1$ | $\Gamma_{1\,эксп}$ | $S$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Бензол–этилацетат–АУ-1 [24] | | | Циклогексан–этанол–АУ-2 [25] | | | Толуол–гексан–АУ-R23 [2] | | |
| 0.04 | 0.39 | 6.4 | 0.04 | 0.30 | 11.4 | 0.05 | 0.74 | 6.4 |
| 0.08 | 0.56 | –4.6 | 0.07 | 0.52 | 9.4 | 0.10 | 0.95 | –0.9 |
| 0.18 | 0.81 | 0.3 | 0.15 | 0.65 | –6.6 | 0.15 | 1.05 | –2.2 |
| 0.28 | 0.83 | 0.2 | 0.21 | 0.66 | –6.8 | 0.20 | 1.08 | –2.1 |
| 0.38 | 0.78 | 0.05 | 0.29 | 0.53 | –5.3 | 0.30 | 1.06 | –0.9 |
| 0.48 | 0.69 | –0.5 | 0.34 | 0.38 | –1.7 | 0.40 | 0.97 | 0.2 |
| 0.59 | 0.60 | 6.6 | 0.54 | –0.36 | –17.4 | 0.50 | 0.85 | 1.1 |
| 0.69 | 0.42 | –5.9 | 0.61 | –0.64 | –13.0 | 0.60 | 0.70 | 1.8 |
| 0.79 | 0.28 | –7.6 | 0.76 | –1.10 | –9.8 | 0.70 | 0.54 | 2.4 |
| 0.90 | 0.14 | –4.4 | 0.85 | –1.31 | –4.4 | 0.80 | 0.36 | 2.8 |
| 0.95 | 0.08 | –8.4 | 0.92 | –1.23 | 6.2 | 0.90 | 0.18 | 3.2 |
| Тетрадекан–октан–АУ-ТА95 [4] | | | Тетрадекан–гексан–АУ-ТА95 [4] | | | Этанол–метилциклогексан–АУ-ROTH [5] | | |
| 0.06 | 0.30 | –2.8 | 0.08 | 0.66 | –3.86 | 0.08 | 1.02 | –0.4 |
| 0.10 | 0.39 | –10.1 | 0.12 | 0.87 | –0.15 | 0.13 | 1.18 | –2.4 |
| 0.15 | 0.53 | –0.8 | 0.15 | 1.02 | 5.31 | 0.19 | 1.28 | 3.2 |
| 0.19 | 0.60 | 2.4 | 0.19 | 1.05 | 0.90 | 0.25 | 1.15 | 2.9 |
| 0.24 | 0.66 | 3.6 | 0.25 | 1.06 | –1.05 | 0.30 | 0.95 | 0.5 |
| 0.29 | 0.66 | 0.8 | 0.31 | 1.06 | –0.51 | 0.36 | 0.78 | 0.4 |
| 0.35 | 0.65 | –0.3 | 0.35 | 1.04 | –0.21 | 0.41 | 0.43 | –12.1 |
| 0.42 | 0.65 | 3.0 | 0.40 | 0.97 | –2.22 | 0.53 | –0.04 | 51.4 |
| 0.46 | 0.60 | –1.3 | 0.45 | 0.95 | 0.84 | 0.58 | –0.20 | –8.0 |
| 0.40 | 0.60 | –7.0 | 0.51 | 0.83 | –3.74 | 0.63 | –0.46 | –3.5 |
| 0.56 | 0.52 | –2.1 | 0.55 | 0.77 | –2.88 | 0.69 | –0.62 | –6.3 |
| 0.61 | 0.48 | –2.2 | 0.61 | 0.71 | 1.11 | 0.75 | –0.87 | –1.6 |
| 0.66 | 0.43 | –2.8 | 0.65 | 0.63 | –0.62 | 0.80 | –0.98 | –1.6 |
| 0.71 | 0.40 | 4.3 | 0.70 | 0.56 | 1.61 | 0.85 | –0.93 | –4.5 |
| 0.75 | 0.33 | 0.2 | 0.76 | 0.48 | 6.00 | 0.91 | –0.83 | 0.7 |
| 0.80 | 0.30 | 10.9 | 0.81 | 0.36 | 1.25 | 0.95 | –0.58 | 18.5 |
| 0.89 | 0.16 | 8.9 | 0.90 | 0.21 | 11.32 | – | – | – |

лась близкой к нулю. Каждый из термов этой суммы находился из найденных значений констант $B$, величин $\varepsilon_{ii}$ и

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$$

по соотношениям (5).

Что касается параметра $\Delta/kT$, то, как было показано в [7, 8], расхождения в значениях энергий межмолекулярного взаимодействия в объемных и адсорбированных растворах могут быть значительными за счет разной взаимной ориентации молекул, причем эти различия тем сильнее, чем более полярны молекулы компонентов смеси. При этом полученные в результате наших расчетов значения $\Delta/kT$ для всех систем находятся в допустимом интервале их изменения, оцененном по (5) по теплотам испарения чистых адсорбтивов (см. выше) и (или) по значениям $\varepsilon_{ii}$, найденным из данных по адсорбции соответствующих паров [9]

$$0 \le \Delta/kT \le 0.5.$$

Как видно из табл. 2 различие модели и реальных систем наиболее четко проявляется в несоответствии значений предельных величин адсорбции первых компонентов ($a_0$), найденных независимо по уравнению Дубинина–Радушкевича [15] и рассчитанных нами для одно- ($a_0 = a_{1,m}$) и двухслойной ($a_0 = 2a_{1,m}$) моделей. При этом такое несоответствие проявляется тем заметнее, чем

**Таблица 2.** Значения параметров $\Delta/kT$, $B$, $a_{0,\text{рас}} = na_{1m}$ уравнений (1)–(4) и $a_0$ (ммоль/г), найденных по уравнению Дубинина–Радушкевича [15] для различных адсорбционных систем

| Система | $T$, K | $\Delta/kT_{\text{рас}}$ | $B$ | $a_{0,\text{рас}}$ | $a_0$, [15] |
|---|---|---|---|---|---|
| Бензол–этилацетат [24] | 303 | 0.01 | 2.12 | 1.7 | 5.47 |
| Этилацетат–циклогексан [24] | 303 | 0.40 | 1.87 | 1.5 | 4.95 |
| Циклогексан–этанол [25] | 303 | 0.43 | 1.11 | 2.8 | – |
| Толуол–гексан [2] | 273 | 0.01 | 2.53 | 1.96 | 2.09 |
| Толуол–гексанол [2] | 273 | 0.34 | 1.46 | 3.08 | 2.05 |
| Гексанол–гексан [2] | 273 | 0.51 | 2.51 | 2.07 | 2.32 |
| Изопропанол–изооктан [22] | 293 | 0.19 | 1.56 | 3.64 | 3.65 |
| Этанол–изооктан [26] | 303 | 0.59 | 1.98 | 1.03 | 6.81 |
| Тетрадекан–октан [4] | 298 | 0.01 | 1.49 | 1.85 | 1.54 |
| Тетрадекан–гексан [4] | 298 | 0.06 | 1.79 | 2.48 | 1.54 |
| Бензол–этанол [26] | 338 | 0.09 | 2.98 | 2.89 | 4.31 |
| Ацетон–пропанол [22] | 298 | 0.01 | 2.03 | 4.43 | 3.89 |
| Пропанол–этилацетат [22] | 298 | 0.26 | 1.72 | 2.16 | 3.74 |
| Этанол–этилацетат [22] | 298 | 0.14 | 1.44 | 3.11 | 4.79 |
| Этанол–метилциклогексан [5] | 298 | 0.48 | 1.56 | 2.01 | – |

сильнее различаются молекулы компонентов по размерам и строению молекул (аналогичная ситуация наблюдается и при расчетах для второго компонента).

Таким образом, уравнения модели Оно–Кондо–Арановича применительно к адсорбции компонентов растворов на активных углях следует рассматривать, строго говоря, как аппроксимационные. Они позволяют количественно описывать любые типы избыточных изотерм и оценивать значения энергетических характеристик адсорбции, но не позволяют определять емкость монослоя. Поэтому при пересчете избыточных изотерм в "абсолютные" необходимо использовать значения $a_0$, находимые из изотерм адсорбции соответствующих паров. Количественное описание изотерм избыточной адсорбции на основе рассмотренной модели и возможность определения параметров уравнений по ограниченному набору экспериментальных данных в области максимума изотерм позволяет частично решать проблему априорных расчетов адсорбционных равновесий, однако, для ее полного решения необходим метод, позволяющий осуществлять расчеты составов равновесных фаз без наличия какой-либо информации об адсорбции соответствующей смеси.

В этой связи мы провели дополнительное исследование возможностей "метода характеристических кривых" (МХК), предложенного и подробно описанного (с приведением алгоритма соответствующих расчетов) ранее в работах [11–13] для априорного расчета равновесий адсорбции бинарных (и, далее, многокомпонентных) смесей флюидов на микропористых адсорбентах в рамках "метода полного содержания".

Поскольку при изучении адсорбции из растворов экспериментально определяются изотермы избыточной адсорбции ($\Gamma_i$) по (4) для проведения априорных расчетов изотермы избыточной адсорбции пересчитывались в изотермы полного содержания $\bar{c}_i = f(x_i)$ по соотношениям [16]:

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})}, \qquad (6)$$

где $\bar{c}_i$ – молярные концентрации (моль/кг), $x_i$ – мольные доли компонентов объемных растворов, $\beta_{ij} = a_{0j}/a_{0i}$ – стехиометрические коэффициенты взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора [17] (при использовании вместо (4) других определений избыточной адсорбции (например, $\Gamma^v$) уравнения (6) также изменяются [18]).

МХК основан на предложенном авторами полуэмпирическом уравнении связи между характеристическими кривыми адсорбции компонентов бинарных смесей (ХККС), рассчитываемыми вдоль сечений с постоянной суммарной степенью заполнения объема микропор суммой компонентов ($\theta_{ij}$), т.е. зависимостями вида

$$RT\ln z_i\gamma_i = f(\bar{N}_i) \qquad (7)$$

для рассчитываемой (X, Y) и базовой (A, B) систем (подробнее см. [11–13]). Здесь и далее: $z_i\gamma_i = x_i\gamma_i$, $\gamma_i$ – коэффициенты активности компонентов объ-

емных растворов; $\bar{N}_i = \beta_{ij}\bar{c}_i/\beta_{ij}\bar{c}_i + \bar{c}_j$ – объемные доли компонентов адсорбционного раствора.

При наличии изотерм индивидуальной адсорбции компонентов смесей ошибка расчетов, как правило, не превышала 3–8% в значениях $RT\ln z_i\gamma_i$, однако для некоторых систем отмечалось увеличение ошибки расчетов, особенно в области малых значений объемной доли соответствующего компонента ($\bar{N}_i$) в адсорбционном растворе.

В этой связи в настоящей работе на основе дополнительного анализа большого числа новых систем показано, что наряду с предложенными ранее полуэмпирическими соотношениями (8), (9), связывающими производные ХККС (7) для рассчитываемых (X, Y) и базовой (A, B) систем, необходимо использовать соотношения другого вида (10), (11), причем выбор каждого из них может быть сделан только на основании данных об адсорбции соответствующих индивидуальных компонентов (см. ниже)

$$\left[T_{XY}\left(\frac{\partial \ln z_X\gamma_X}{\partial \bar{N}_X}\right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB}\bar{L}_X\left(\frac{\partial \ln z_A\gamma_A}{\partial \bar{N}_A}\right)_{\theta_{AB}, T_{AB}}\right]_{\bar{N}_X = \bar{N}_A}, \quad (8)$$

$$\left[T_{XY}\left(\frac{\partial \ln z_Y\gamma_Y}{\partial \bar{N}_X}\right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB}\bar{L}_Y\left(\frac{\partial \ln z_B\gamma_B}{\partial \bar{N}_A}\right)_{\theta_{AB}, T_{AB}}\right]_{\bar{N}_X = \bar{N}_A}, \quad (9)$$

$$\left[T_{XY}\left(\frac{\partial \ln z_X\gamma_X}{\partial \bar{N}_X}\right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB}\left\{\bar{L}_X\left(\frac{\partial \ln z_A\gamma_A}{\partial \bar{N}_A}\right)_{\theta_{AB}, T_{AB}}\right\}^{1/\bar{L}_X}\right]_{\bar{N}_X = \bar{N}_A}, \quad (10)$$

$$\left[T_{XY}\left(\frac{\partial \ln z_Y\gamma_Y}{\partial \bar{N}_X}\right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB}\left\{\bar{L}_Y\left(\frac{\partial \ln z_B\gamma_B}{\partial \bar{N}_A}\right)_{\theta_{AB}, T_{AB}}\right\}^{1/\bar{L}_Y}\right]_{\bar{N}_X = \bar{N}_A}. \quad (11)$$

Коэффициенты подобия ХККС ($\bar{L}_X$, $\bar{L}_Y$) рассчитываются только по данным для адсорбции паров соответствующих компонентов смесей

$$\bar{L}_X = \frac{l_Y l_A E_{01}\beta_{XY}[\bar{N}_A + \beta_{AB}(1-\bar{N}_A)]}{l_X l_B E_{02}\beta_{AB}[\bar{N}_A + \beta_{XY}(1-\bar{N}_A)]}, \quad (12)$$

$$\bar{L}_Y = \frac{l_X l_B E_{01}[\bar{N}_A + \beta_{AB}(1-\bar{N}_A)]}{l_Y l_A E_{02}[\bar{N}_A + \beta_{XY}(1-\bar{N}_A)]}. \quad (13)$$

В уравнениях (8)–(13): $T_{ij}$ – температуры для рассчитываемых и базовых систем, $\theta_{ij}$ – суммарные степени заполнения объема микропор суммой адсорбатов, $l_i$ – коэффициенты подобия характеристических кривых адсорбции соответствующих индивидуальных паров по стандартному пару (бензол), $E_{01}$ и $E_{02}$ – характеристические энергии адсорбции стандартного пара на адсорбентах для базовой и рассчитываемых систем по ТОЗМ соответственно [15].

В связи с компьютеризацией расчетов в настоящей работе соотношения (12), (13) использованы в виде, первоначально предложенном в [11, 12]. В [13, 19, 20] эти соотношения использовались в более простой (линейной) форме. Важно подчеркнуть, что в соответствии с [11–13] для расчета по соотношениям (8)–(13) необходимо выбирать рассчитываемые и базовую системы так, чтобы соответствующие компоненты были близки по типам межмолекулярных взаимодействий, например, если X, Y – смесь бензола и изооктана (гептана, $CCl_4$, $SiH_4$, циклопентана и т.п.), то в качестве базовой может быть использована смесь толуола (ксилола и т.п.) и циклогексана (гексана и т.п.). При этом $\bar{L}_i$ не зависят от $T$, $\theta_{ij}$ и, что очень важно, позволяют сравнивать соответствующие системы на разных микропористых адсорбентах, что учитывается в (12), (13) значениями $E_{0i}$.

При интегрировании уравнений (8)–(11) значения $T\ln z_i\gamma_i$ при $N_i = 1$, $\theta_{ij} < 1$ находят из изотерм адсорбции соответствующих паров, а при адсорбции из растворов ($\theta_{ij} = 1$) эти термы равны нулю. Важно отметить, что при адсорбции из растворов ХККС второго компонента рассчитываются с несколько меньшей точностью, поэтому их лучше находить по очевидным для каждой заданной температуры $T_{XY}$ и значений $\bar{N}_X$ балансовым соотношениям

$$\ln z_Y\gamma_Y = \ln(1 - z_X)\gamma_Y, \quad (14)$$

где

$$z_X = \exp\{F(N_X) - \ln\gamma_X\},$$

$$F(N_X) = \ln z_X\gamma_X(N_X),$$

а значения $\ln z_X\gamma_X(N_X)$ рассчитываются по соотношениям (8) или (10).

Значения коэффициентов активности компонентов объемных растворов, необходимые для расчетов ХККС, рассчитывались из данных по равновесиям жидкость–пар или по методу Unifac [18].

В качестве примеров (подробные данные, а также соответствующие результаты для адсорбции смесей паров, приведены в [18]) в табл. 3, 4 и на рис. 2, 3 приведены результаты расчетов для различных комбинаций рассчитываемых и базовых, приведенных в скобках, систем:

**Таблица 3.** Экспериментальные характеристические кривые адсорбции [$RT\ln z_i\gamma_i = f(\bar{N}_i)$] компонентов бинарных смесей и относительные ошибки их априорного расчета ($S$, %)

| $\bar{N}_X$ | $-RT\ln z_X\gamma_X$ | $S$, % | $\bar{N}_X$ | $-RT\ln z_X\gamma_X$ | $S$, % | $\bar{N}_X$ | $-RT\ln z_X\gamma_X$ | $S$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **I** | | | **IV** | | | **XI** | |
| 0.223 | 27728 | 2.0 | 0.435 | 19757 | −9.1 | 0.082 | 872 | 14.3 |
| 0.438 | 24192 | 3.6 | 0.578 | 17760 | −6.9 | 0.239 | 565 | 8.5 |
| 0.733 | 17468 | 0.0 | 0.694 | 15959 | −1.8 | 0.343 | 442 | 4.8 |
| 0.836 | 14572 | −1.6 | 0.765 | 14544 | 1.8 | 0.439 | 358 | 1.4 |
| 0.893 | 12800 | −0.7 | 0.827 | 12937 | 4.4 | 0.51 | 307 | −1.5 |
| 0.927 | 11541 | 0.0 | 0.828 | 12038 | 5.6 | 0.559 | 274 | −3.5 |
| 0.948 | 10606 | −0.1 | 0.894 | 10915 | 7.2 | 0.598 | 248 | −4.5 |
| 0.965 | 9730 | −0.7 | 0.905 | 10496 | 7.2 | 0.7 | 180 | −3.9 |
| 0.977 | 8946 | −3.0 | 0.933 | 9283 | 6 | 0.744 | 150 | −1.9 |
| 0.985 | 8283 | −5.9 | 0.963 | 7786 | 2.3 | 0.792 | 117 | 2.7 |
| 0.997 | 6985 | −16.1 | 0.978 | 6598 | −6.6 | 0.853 | 76 | 11.5 |

| $\bar{N}_X$ | $-RT\ln z_X\gamma_X$ | $S$, % | $-RT\ln z_Y\gamma_Y$ | $S$, % | $\bar{N}_X$ | $-RT\ln z_X\gamma_X$ | $S$, % | $-RT\ln z_Y\gamma_Y$ | $S$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **II** | | | | | **VII** | | | |
| 0.264 | 8287 | 4 | 88 | −57 | 0.498 | 18131 | −6 | 4 | 17 |
| 0.312 | 5789 | −2 | 250 | −24 | 0.606 | 17350 | −4 | 5 | 41 |
| 0.424 | 3464 | −2 | 698 | −15 | 0.648 | 16861 | −2 | 6 | 27 |
| 0.460 | 2981 | −4 | 878 | −7 | 0.723 | 15695 | 0 | 10 | 1 |
| 0.537 | 2213 | −5 | 1295 | −2 | 0.771 | 14679 | −1 | 14 | −3 |
| 0.572 | 1955 | −4 | 1490 | −5 | 0.855 | 12654 | −2 | 29 | 12 |
| 0.623 | 1601 | −3 | 1827 | −11 | 0.887 | 11693 | −2 | 41 | 4 |
| 0.646 | 1415 | −6 | 2049 | −10 | 0.905 | 11112 | −1 | 51 | 4 |
| 0.692 | 1157 | −6 | 2427 | −12 | 0.921 | 10474 | −1 | 64 | 4 |
| 0.724 | 939 | −14 | 2843 | −7 | 0.954 | 9056 | 2 | 106 | 3 |
| 0.754 | 765 | −21 | 3268 | −3 | 0.966 | 8516 | 5 | 130 | 3 |
| 0.849 | 417 | −19 | 4601 | 1 | 0.977 | 7935 | 8 | 193 | −5 |
| 0.893 | 286 | −8 | 5471 | −4 | 0.995 | 6348 | 7 | 404 | −1 |

I. Псевдокумол–октан–NaX, 338K (параксилол–октан–NaX, 338K) [21],

II. Гексан–изооктан–АУ-WS (298K) (гексан–метилциклогексан–АУ-WS, 298K) [5],

III. Этилбензол–октан–NaX, 338K (параксилол–октан–NaX, 338K) [21],

IV. Кумол–октан–NaX, 338K (псевдокумол–октан–NaX, 338K) [21],

V. Ацетон–пропанол–АУ-3, 298K (ацетон–бутанол–АУ-3, 298K) [22],

VI. Бензол–изооктан–NaX, 338K (бензол–циклогексан–NaX, 338K) [23],

VII. Этилбензол–октан–NaX, 338K (кумол–октан–NaX, 338K) [21],

VIII. Пропиловый спирт–$CCl_4$–АУ-3, 293K (бутиловый спирт–$CCl_4$–АУ-3, 293K) [22],

IX. Гексан–изооктан–АУ–ROTH, 298K (гексан–метилциклогексан–АУ-ROTH, 298K) [5],

X. Этанол–гексан–АУ-3, 303K (этанол–$CCl_4$–АУ-3, 303K) [22],

XI. Октан–гексан–АУ-ТА 95, 298K (тетрадекан–октан–АУ-ТА 95, 298K) [4]

XII. Этанол–метилциклогексан–АУ-WS, 298K (Этанол–изооктан–АУ-WS, 298K) [5].

Аналогичные данные получены и для других систем. Использование соотношений (8)–(13) позволяет осуществлять априорные расчеты равновесий адсорбции в большом числе систем на основе ограниченной экспериментальной информации, собранной в базовом банке данных. Метод достаточно универсален, т.к. результаты расчетов не зависят от физико-химических (энергети-

ческих и структурных) характеристик сравниваемых пар систем. При этом метод позволяет осуществлять действительно априорные расчеты, поскольку коэффициенты подобия (12), (13) рассчитываются только по данным для адсорбции индивидуальных паров, а выбор соотношений (8), (9) или (10), (11) также может быть сделан априорно по этим же данным. Действительно, как видно из данных табл. 2, соотношения (10), (11) необходимо использовать только при различиях относительной адсорбируемости компонентов рассчитываемой и базовой смеси

$$M = |l_X/l_Y - l_A/l_B|, \qquad (15)$$

больших 0.3. В остальных случаях лучшие результаты дают соотношения (8), (9), а при $\bar{L}_i$, близких к единице, оба типа соотношений дают, очевидно, близкие результаты. Эти закономерности хорошо иллюстрируются зависимостями, приведенными на рис. 2, 3.

Приведенный критерий (15) и выражения для $\bar{L}_i$ найдены нами эмпирически и для их теоретического обоснования необходимы дальнейшие исследования. Можно лишь отметить, что комбинации $l_i$, $E_{0i}$ в соотношениях (12), (13) и (15) отражают различия в энтальпиях адсорбции базовой и рассчитываемой систем, а зависимость $\bar{L}_i$ от состава адсорбционного раствора отражает различия в изменениях энтропий адсорбции сравниваемых смесей, причем это различие тем больше, чем сильнее различаются стехиометрические коэффициенты, т.е. соотношения мольных объемов компонентов X, Y и A, B для этих смесей. Отметим также, что МХК после расчета бинарных равновесий позволяет далее осуществлять расчеты в соответствующих тройных и многокомпонентных системах.

**Таблица 4.** Значения $M$ (15) и используемые (отмечены +) условия подобия (8), (9) или (10), (11) для различных систем

| Система | $M$ | (11), (12) | (13), (14) | Система | $M$ | (11), (12) | (13), (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0.37 | – | + | VII | 0.12 | + | – |
| II | 0.14 | + | – | VIII | 0.17 | + | – |
| III* | 0.03 | + | + | IX | 0.14 | + | – |
| IV | 0.07 | + | – | X* | 0.08 | + | + |
| V | 0.24 | + | – | XI | 0.11 | + | – |
| VI | 0.3 | – | + | XII* | 0.05 | + | + |

* Значения $\bar{L}_i$ близки к единице.

Авторы статьи считают приятным долгом выразить благодарность профессору P. Brauer, докторам P. Ulbig и C. Kalies (ФРГ) за представление подробных экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

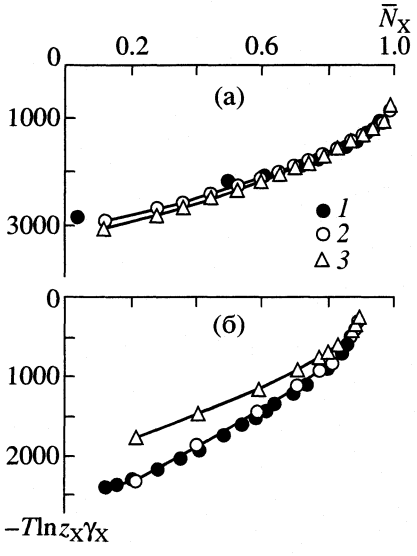



**Рис. 2.** Экспериментальные (*1*) и рассчитанные по соотношениям (8) (*2*) и (10) (*3*) характеристические кривые компонента X систем III(а), VI(б).

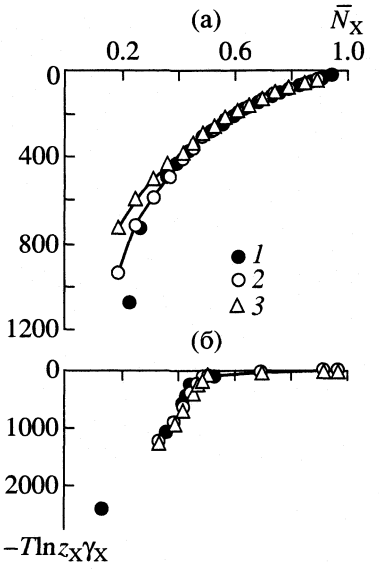



**Рис. 3.** Экспериментальные (*1*) и рассчитанные по соотношениям (8) (*2*) и (10) (*3*) характеристические кривые компонента X систем IX(а), X(б).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Messow U., Herden H., Brauer P. et al.* // Chem. Techn. 1990. V. 42. Heft 6. S. 255.
2. *Messow U., Brauer P., Heuchel M. et al.* // Ibid. 1993. V. 45. Heft 2. S. 13.
3. *Kalies G., Messow U., Brauer P., Quitzsch K.* // Adsorption.1998. V. 4. P. 35.
4. *Kalies G., Brauer P., Messow U.* // J. of Colloid and Interface Sci. 1999. V. 214. P. 344.
5. *Seippel J., Ulbig P., Schulz S.* //J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 780.
6. *Aranovich G.L.* // J. Coll. and Interface Sci. 1991. V. 141. № 1. P. 30.
7. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2044.
8. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 682.
9. *Толмачев А.М., Трубников О.И.* //Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1278.
10. *Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1267.
11. *Толмачев А.М., Трубников И.Б.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 116.
12. *Tolmachev A.M., Trubnikov I.B., Artushina G.G.* // Carbon. 1984. V. 22. P. 459.
13. *Толмачев А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35. № 2. С. 115.
14. *Аранович Г.Л., Дроб Л.А., Толмачев А.М.* // Там же. 1994. Т. 35. № 3. С. 231.
15. *Dubinin M.M.* // Progress in surface and membrane Sci. N.Y.: Acad. Press., 1975. V. 9. P. 1–70.
16. *Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 190.
17. *Толмачев А.М.* // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
18. *Бородулина М.В.* Дис. ... канд. химич. наук. М.: МГУ, 2001.
19. *Артюшина Г.Г.* Дис. ... канд. химич. наук. М.: МГУ, 1988.
20. *Крюченкова Н.Г.* Дис. ... канд. химич. наук. М.: МГУ, 1992.
21. *Якубов Э.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2001.
22. *Арзамасцева А.Б.* Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГТУ, 2000.
23. *Ларионов О.Г., Чмутов К.В., Шаюсупова М.И.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 1. С. 733.
24. *Minka C., Myers A.L.* // AIChE J. 1973. V. 19. P. 453.
25. *Sircar S., Myers A.L.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 2828.
26. *Ларионов О.Г.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1083–1087

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

# ОЦЕНКА НЕОДНОРОДНОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ АДСОРБЦИИ

© 2003 г. В. В. Самонин, М. С. Ченцов

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
*E-mail: samonin@mail.admiral.ru*

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Приведены сведения об однородности промышленных активных углей, оцененные по их кинетическим характеристикам. Показана более высокая однородность активных углей, полученных методом химической активации по сравнению с углеродными сорбентами, полученными методом парогазовой активации.

В современных сорбционных и каталитических процессах химической промышленности часто приходится решать задачи извлечения и улавливания промышленных продуктов или отходов для последующего их использования или выброса. Для этой цели широкое применение находят адсорбционные и каталитические методы, использующие целый спектр различных адсорбентов: силикагели, алюмогели, активные угли, цеолиты и т. д. [1], а также катализаторов на их основе [2].

Одни из наиболее распространенных адсорбентов и носителей катализаторов – активные угли. Как правило структура активного угля представлена гаммой пор всех размеров, однако, емкостные и кинетические характеристики в большинстве случаев зависят от параметров микропор адсорбента. Ажурную микропористость уголь приобретает в процессе активации в результате окисления паром либо газом, или обработки химическими реагентами [3]. Активные угли, особенно полученные парогазовой активацией, даже в рамках одной партии вследствие локальных перегревов при взаимодействии твердое тело – газ могут обладать неоднородной пористой структурой, т.е. отличающимися сорбционными свойствами, что может осложнять их прецизионные испытания. В случае же химической активации происходит равномерная пропитка угля неорганическим окисляющим агентом с последующей отмывкой избытка окислителя после завершения процесса. В связи с тем, что многие методики, использующиеся для оценки равновесных [4] и кинетических [5] характеристик сорбентов, предусматривают работу с малыми навесками, подобная неоднородность может приводить к искажению результатов расчетов, проводимых на их основе.

В настоящей работе исследованы кинетические характеристики активных углей с целью определения фактора неоднородности пористой структуры угля в зависимости от метода его активации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов, применяемых для изучения адсорбции паров бензола, использовали промышленные активные угли АГ-3, АГ-3П, СКТ-3 и СКТ-6А. Эксперименты проводили в условиях проточного реактора на единичной навеске, которую помещали на весы Мак-Бена, с последующим непрерывным измерением приращения ее массы при помощи катетометра. Значение эффективного коэффициента диффузии рассчитывали в соответствии с [1, 5]. Единичной навеской считали три приблизительно одинаковые по размеру, форме и массе гранулы. Линейные размеры гранулы при расчете принимали как среднее значение размеров 10 используемых гранул. Использовали активные угли с цилиндрической формой гранул, диаметр которых составлял для АГ-3, АГ-3П и СКТ-3 – 2 мм, для СКТ-6А – 1 мм, а длина – 3–4 мм [6]. Концентрация паров бензола в паро-воздушном потоке, рассчитанная по убыли массы "гуська" (дозирующего устройства специальной конструкции, обеспечивающего обогащение воздушного потока парами органического растворителя путем барботирования воздуха через слой жидкого растворителя [5]), составляла в среднем $0.2P_s$ ($P_s$ – давление насыщенных паров бензола при температуре опыта), что обеспечивало предельное заполнение преимущественно микропор. Использовали две различные методики определения кинетических параметров: первая – предусматривала проведения каждого цикла адсорбции на новых навесках, подобранных соот-

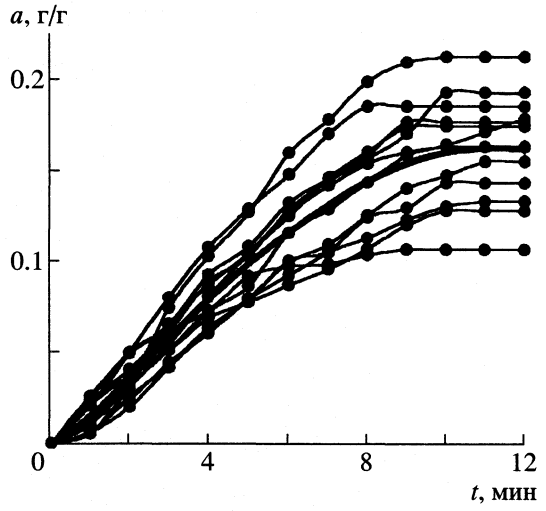



**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения паров бензола из газо-воздушного потока на активном угле АГ-3.

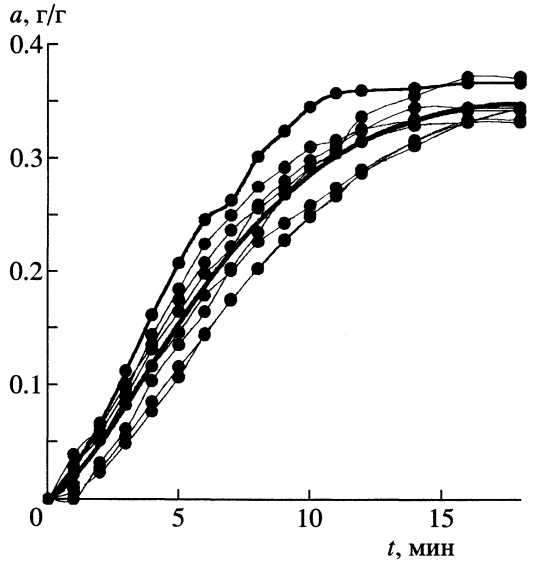



**Рис. 2.** Кинетические кривые поглощения паров бензола из газо-воздушного потока на активном угле СКТ-6А.

ветственным образом по массе и количеству и размеру гранул, вторая – заключалась в проведении циклов сорбции на единой навеске с чередованием стадий сорбции и регенерации. Регенерацию сорбента осуществляли методом термической десорбции при 150°С в течение 5–6 часов до прекращения изменения массы образца [7].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании кинетики процесса поглощения паров бензола активными углями АГ-3, АГ-3П, СКТ-3 и СКТ-6А была отмечена явная неоднородность гранул по сорбционным свойствам (рис. 1, 2 для углей марок АГ-3 и СКТ-6А), что следует из внешнего вида кинетических кривых. Кинетические зависимости представляют собой семейства кривых с начальным, часто пологим или вогнутым, участком, крутым подъемом и плато равновесной адсорбции. При этом в большинстве случаев у отображенных кинетических зависимостей различаются и те, и другие участки. Это объясняется, по-видимому, неоднородностью пористой структуры гранул, полученной в результате активации. Для того чтобы получить наглядное представление о кинетических характеристиках этих углей, потребовалось провести большое количество экспериментов и полученные данные преобразовать в графическую зависимость, используя усредненные значения адсорбции в каждой точке кинетической кривой. Максимальные отклонения величин предельной равновесной адсорбции от их среднего значения уменьшаются в ряду АГ-3П – АГ-3 – СКТ-3 – СКТ-6А (таблица). На диаграмме рис. 3 приведены кривые, характеризующие усредненную величину относительного отклонения значения адсорбции от ее среднего значения в каждой точке эксперимента. Как видно из диаграммы, усредненная кинетическая кривая по внешнему виду может иметь два участка. Первый из них соответствует началу эксперимента, второй – простирается до установления адсорбционного равновесия. На участке I наблюдаются максимальные значения отклонений для всех типов углей, что можно объяснить несовершенством самой методики проведения кинетических исследований [1]. В течение короткого начального промежутка времени происходит формирование парогазового потока и насыщение магистралей кинетической установки парами адсорбтива, что при относительно невысоких линейных скоростях потока может существенным образом влиять на погрешность эксперимента и расчет эффективного коэффициента диффузии, вычисляемое значение которого зависит от времени.

Максимальные ($R_{max}$) и усредненные ($R_{ср}$) отклонения (%) предельной адсорбции ($a_{max}$) от среднего значения равновесной адсорбции паров бензола на активных углях ($N$ – количество опытов в серии)

| Уголь | $N$ | $R_{max}$ | $R_{ср}$ | Уголь | $N$ | $R_{max}$ | $R_{ср}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| АГ-3П | 12 | 38 | 17 | СКТ-3 | 12 | 22 | 14 |
| АГ-3 | 12 | 35 | 15 | СКТ-6А | 8 | 7 | 3 |

Значительное повышение объемного расхода паро-воздушной смеси с целью более быстрого формирования потока вряд ли позволит решить проблему. В этом случае поток с высокой линейной скоростью будет характеризоваться собственной подъемной силой, что повлияет на колебание подвешенной на кварцевой пружине чашечки с образцом, искажение значения текущей массы образца, повышение погрешности величины равновесной адсорбции и соответственно значения эффективного коэффициента диффузии. В этой связи целесообразно пренебрегать значениями адсорбции, полученными в первые минуты опыта как малоэффективными и малоинформативными для описания кинетики процесса, однако, с их помощью возможна настройка параметров эксперимента, отвечающих за внешний подвод адсорбтивов к исследуемым образцам. Также желательно, чтобы значение времени полуотработки гранулы, используемое для вычисления эффективного коэффициента диффузии, по возможности, не находилось в этом временном интервале.

Второй участок усредненных кинетических кривых для изученных углей характеризуется преимущественно стабильным средним отклонением, которое, по нашему мнению, вызвано именно вкладом фактора неоднородности пористой структуры. Этот вклад отражают величины усредненных относительных отклонений на данном участке от среднего значения текущей адсорбции (участок II, рис. 3). Для углей АГ-3П, АГ-3 и СКТ-3 отклонение от среднего значения текущей адсорбции приблизительно одинаково как для начала участка II (16, 16 и 14%), так и для точки адсорбционного равновесия (17, 15 и 14%), расположенной в конце участка II. В отличие от этого для угля СКТ-6А (общее среднее отклонение для данного участка составляет 9%) наблюдается постоянное снижение относительного среднего отклонения от 18% (начало участка II) до 3% (для равновесной адсорбции, соответствующей окончанию участка II).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что пористая структура углей АГ-3 и АГ-3П, полученных с использованием парогазовой активации, весьма неоднородна. В свою очередь активный уголь СКТ-3, полученный методом химической активации, оказался несколько более однородным, чем АГ-3 и АГ-3П. Об этом можно судить как по значению относительного отклонения от среднего текущего значения адсорбции, отображенного на диаграмме (рис. 3), так и, в большей степени, по величинам максимальных отклонений от среднего значения равновесной адсорбции, приведенным в таблице. Отсюда же следует, что у активного угля АГ-3П (переактивированного аналога АГ-3) тенденция к неоднородности оказалась несколько выше.

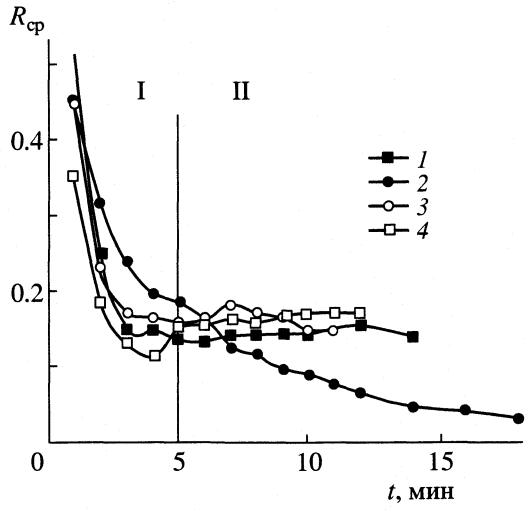



**Рис. 3** Диаграмма распределения усредненных относительных отклонений величины адсорбции бензола от времени, для кинетических испытаний активных углей СКТ-3 (*1*), СКТ-6А (*2*), АГ-3 (*3*) и АГ-3П (*4*).

Невысокие значения максимального и усредненного отклонения для точки адсорбционного равновесия угля СКТ-6А (соответственно 7 и 3 %), естественным образом можно связать с его более однородной микропористой структурой [6]. Понижение значения усредненного отклонения к моменту достижения адсорбционного равновесия свидетельствует о том, что постепенно сглаживается вклад и других факторов неоднородности. К таким факторам можно отнести уже упоминавшийся фактор неточного определения величины текущей сорбционной емкости на начальном участке кинетической кривой, а также фактор неоднородности транспортной пористости активного угля.

На следующем этапе работы для исключения влияния фактора неоднородности пористой структуры активного угля на получаемые результаты была использована методика проведения экспериментов на единой навеске сорбента с чередованием стадий сорбции и термической регенерации. Суть методики заключалась в проведении серии опытов, состоящих из нескольких адсорбционно-регенерационных циклов на одной и той же навеске, что почти полностью нивелировало влияние неоднородной пористой структуры гранул адсорбента на получаемые результаты. В качестве исследуемого образца был взят уголь СКТ-3 (рис. 4), в нашем случае обладающий явной неоднородностью пористой структуры и, как следствие, сорбционных свойств, что проиллюстрировано значениями отклонений от среднего значения равновесной адсорбции, приведенными в таблице.

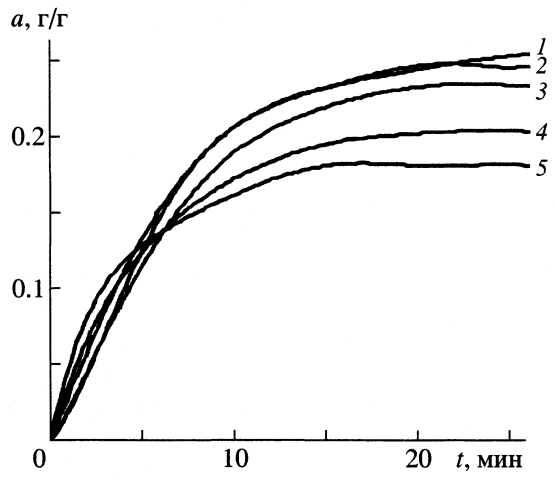



**Рис. 4.** Кинетические кривые поглощения паров бензола из газо-воздушного потока на активном угле СКТ-3, проведенные на одной навеске; *1–5* – номера циклов.

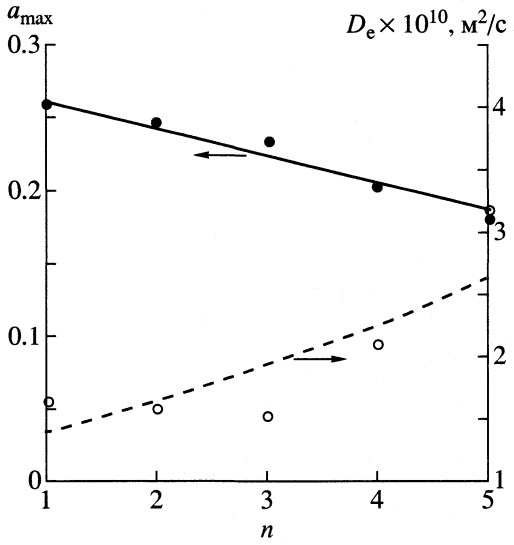



**Рис. 5.** Зависимости предельного значения адсорбции и эффективного коэффициента диффузии от номера адсорбционно-регенерационного цикла (*n*), полученные на единой навеске угля СКТ-3.

На рис. 4 изображен ряд кинетических кривых адсорбции паров бензола на активном угле СКТ-3, причем первые из них практически накладываются друг на друга. Набор гранул, составляющих навеску, по своим емкостным характеристикам оказался приблизительно одинаковым со средним набором гранул для эксперимента, проведенного по первой методике с использованием статистической обработки данных, что позволяет надеяться на адекватность результатов, полученных по двум методикам. Анализ кинетических кривых, построенных по второй методике (рис. 5) показал незначительное постоянное, без каких-либо отклонений, снижение адсорбционной емкости в порядке возрастания номера адсорбционно-регенерационного цикла. Этот факт может свидетельствовать лишь о неполной десорбции адсорбтива или его коксовании на поверхности активного угля [7], но не о неточности метода проведения кинетического анализа. Вывод о достаточной достоверности кинетических кривых, получаемых на используемой в работе установке, также косвенно подтверждает справедливость результатов, полученных по первой методике и сделанных на их основании заключений.

Наряду с понижением адсорбционной емкости в порядке возрастания номера адсорбционно-регенерационного цикла, был отмечен рост значения эффективного коэффициента диффузии ($D_e$). Вероятнее всего, это происходит вследствие модификации поверхности активного угля путем ее закоксовывания продуктами неполного разложения бензола. Возможно, после первых регенерационных циклов осуществляется только монослойное покрытие коксом активной поверхности адсорбента, а в последующих циклах происходит более значительное блокирование пор образующимися продуктами неполной десорбции бензола, что понижает адсорбционную емкость сорбента. Кроме того, известны подвижность пластичных коксовых отложений и способность их к глобулизации, что может отравлять не только микро-, но и мезопоры материала, снижая сорбционный объем пор [8].

Таким образом, нами показана неоднородность гранул промышленных активных углей АГ-3П, АГ-3, СКТ-3 и СКТ-6А. Отмечено преимущество активных углей, полученных химической активацией (СКТ-3 и СКТ-6А), по сравнению с углями, полученными с использованием парогазовой активации (АГ-3 и АГ-3П). Установлены наличие вогнутого начального участка на кинетических кривых и значительные отклонения в этой области значений сорбционной емкости от их средней величины, что свидетельствует о формировании паро-воздушного потока и высокой погрешности результатов. По всей вероятности, при использованных условиях исследования достоверными являются данные, полученные при длительности эксперимента не менее 3–5 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

2. *Комаров В.С.* Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1988. 288 с.

3. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.

4. *Пулеревич М.Я., Бойкова Г.И.* Исследование статической активности сорбентов по парообразным веществам методом вакуумных сорбционных весов. Методические указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. 14 с.

5. *Самонин В.В., Далидович В.В.* Исследование адсорбции паров воды. Кинетика влагопоглощения. Методические указания. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 1997. 19 с.

6. *Чебыкин В.В., Васильев Н.П., Гордиенко В.И. и др.* Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1996. 124 с.

7. *Лукин В.Д., Анцыпович И.С.* Рекуперация летучих растворителей в химической промышленности. Л.: Химия, 1981. 76 с.

8. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1088–1094

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.43

# СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТАХ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2003 г. О. А. Филиппов, Т. И. Тихомирова, Г. А. Бадун, Г. И. Цизин

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

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Показана возможность применения линейной модели динамики сорбции для описания процесса динамического сорбционного концентрирования органических соединений различной природы на гидрофобных сорбентах. С использованием модели рассчитаны термодинамические (коэффициент распределения) и кинетические (коэффициент массопереноса) параметры сорбции и определены оптимальные условия концентрирования фенола на сверхсшитом полистироле и N,N-диметилгидразона 4-нитробензальдегида на кремнеземе, химически модифицированном гексадедильными группами из водных растворов.

Среди процессов концентрирования важное место занимает сорбция в динамических условиях. Влияние целого ряда термодинамических и кинетических параметров существенно осложняет выбор сорбента и оптимальных условий извлечения – размеров слоя сорбента и скорости пропускания раствора. Эту задачу можно решить с использованием расчетных методов.

Цель данной работы – оценка возможности применения математической модели динамики сорбции [1] для описания процесса динамического концентрирования органических веществ на обращенно-фазных сорбентах. В качестве объектов изучения были взяты фенол и N,N-диметилгидразон 4-нитробензальдегида (ДГБ) – органические соединения, сорбционное поведение которых должно различаться вследствие их различной гидрофобности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Растворы, реагенты, сорбенты.* Использовали ДГБ, полученный по методике [2]. Исходный раствор в этаноле, приготовленный по точной навеске, содержал 2 мг/мл ДГБ. Рабочие растворы вещества, содержащие 2% этанола, готовили разбавлением исходного дистиллированной водой. Использовали стандартный раствор фенола с концентрацией 1 мг/л (СП БиоХимМак, Россия). Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением стандартных растворов.

Использовали кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами (ХМК-$C_{16}$), фракция 40–160 мкм, $S_{уд}$ = 2500 м$^2$/г; и также сверхсшитый полистирол (ССПС) марки MN-200, фракция 40–150 мкм, $S_{уд}$ = 1000 м$^2$/г, диаметр пор 1 и 100 нм (СП БиоХимМак, Россия). Кислотность растворов фенола создавали добавлением 0.1 М растворов $H_3PO_4$ или $CF_3COOH$, ДГБ – 0.1 М раствора NaOH.

Получение меченного тритием фенола проводили с помощью метода термической активации трития [3, 4]. Для выделения меченого фенола и проверки его радиохимической чистоты использовали хроматографию на тонкослойных пластинах Silufol в системах гексан–бутанол (20 : 1) и бензол–метанол (20 : 1). Полученный препарат $^3$H-фенола имел удельную радиоактивность 0.194 ТБк/г и радиохимическую чистоту не менее 96%. Для измерения радиоактивности $^3$H-фенола использовали жидкостной сцинтилляционный раствор ЖС-8 (Реахим, Украина).

*Аппаратура.* Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46, кислотность растворов определяли на милливольтметре pH-121. Растворы пропускали через микроколонки с использованием перистальтического насоса. Для определения концентраций веществ в потоке использовали спектрофотометрические детекторы microUVIS 20 (Carlo Erba, Italy) и Biotronik BT-8200 (Eppendorf-Netheler Hinz GmbH, Division Biotroniks, Германия). Измерение радиоактивности трития проводили на жидкостном сцинтилляционном спектрометре RackBeta 1215 (LKB Wallac, Финляндия).

*Методика проведения сорбции в статическом режиме.* Для проведения сорбции в статическом режиме водные растворы ДГБ или фенола объемом от 25 до 50 мл встряхивали в течение 0.5 ч на механической мешалке с сорбентом массой от 0.02 до 0.05 г. Равновесную концентрацию микрокомпонента в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны 375 нм (ДГБ) и 280 нм (фенол). Для измерения радиоактивности

1 мл раствора, содержащего $^3$H-фенол, вносили в сцинтилляционный флакон, содержащий 10 мл сцинтилляционного раствора. Измерение скорости счета каждого флакона проводили в течение 1–10 мин. Эффективность регистрации определяли методом внешнего стандарта, добавляя в каждый флакон 10 мкл водного раствора меченного тритием соединения с известной радиоактивностью.

Коэффициенты распределения $K_d = a_m k$ рассчитывали из уравнения Ленгмюра $a = a_m kc/(1 + kc)$, где $a$ – концентрация вещества в фазе сорбента, мг/г, $c$ – равновесная концентрация вещества в растворе, мг/мл; $a_m$ – максимальная сорбционная емкость, мг/г; $k$ – константа Ленгмюра, мл/мг). Для описания изотерм также применяли уравнение Фрейндлиха $a = k_f c^n$, где $a$ и $c$ выражали в мкг/г и мкг/л соответственно.

*Методика построения динамических выходных кривых.* Растворы изучаемых веществ прокачивали через колонки разных размеров со скоростью $w$ от 0.2 до 2 мл/мин, их концентрацию на выходе колонки определяли с помощью проточного спектрофотометрического детектора при длине волны 375 (ДГБ) и 280 нм (фенол). В экспериментах с $^3$H-фенолом собирали фракции элюата и измеряли их радиоактивность так же, как при экспериментах в статическом режиме.

*Исследование кинетики массопереноса при сорбции.* При описании кинетики сорбции использовали линейные модели динамики сорбции для внешнедиффузионной и внутридиффузионной кинетики массообмена [1]. Для расчета параметров моделей экспериментально полученные динамические выходные кривые совмещали с расчетными в билогарифмических координатах $u$–$T$ и $c/c_0$–$t$, где $u = c/c_0$, $t$ – время сорбции, $T$ – соответствующая времени безразмерная переменная; $c$ – концентрация микрокомпонента на выходе из колонки, а $c_0$ – исходная концентрация микрокомпонента [1]. Параметры сорбции рассчитывали по следующим формулам (случай внешнедиффузионной кинетики):

$$\beta = Xv/l, \quad (1)$$

$$\Gamma = \beta t/T, \quad (2)$$

где $l$ – длина слоя сорбента, см; $X$ – соответствующая длине безразмерная переменная; $v$ – линейная скорость потока, см/с; $\beta$ – коэффициент массопереноса, $с^{-1}$; $\Gamma$ – коэффициент распределения, выраженный в единицах объема сорбента, мл/мл.

Для расчета оптимальных условий концентрирования использовали теоретические функции проскока $\chi$ и использованной доли сорбента $\eta$, построенные в виде изолиний в плоскости $X$ и $T$ (рис. 1) [5]. Задавая уровень проскока и необходимый коэффициент концентрирования

$$K_{конц} = \eta\Gamma, \quad (3)$$

находили соответствующие точке пересечения линий значения $X$ и $T$ и рассчитывали конкретные значения размеров колонки, скорости пропускания раствора и времени концентрирования с помощью (1) и (2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Сорбция ДГБ в статическом режиме.* Известно, что гидрофобные, малорастворимые органические соединения хорошо извлекаются гидрофобизированными силикагелями, поэтому для концентрирования ДГБ выбран кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами.

Использование решений систем уравнений в рамках феноменологической модели для описания сорбционного процесса предполагает линейность изотермы сорбции в изучаемом диапазоне равновесных концентраций [1]. Для определения области линейности, а также значения коэффициента распределения, изучена сорбция ДГБ на ХМК-$C_{16}$ в статических условиях. Изотерма удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентами $a_m$ = 54 мг/г, $k$ = 29 мл/мг, $K_d$ = 1568 мл/г. Область Генри находятся в интервале равновесных концентраций ниже 10 мг/л.

*Сорбция ДГБ в динамическом режиме.* Для расчета параметров модели получены динамические выходные кривые ДГБ. Чтобы определить зависимость коэффициента массопереноса в растворе от скорости пропускания раствора, необходимы результаты, полученные при различных скоростях потока. Полученные динамические выходные кривые сравнивали с расчетными. Динамические кривые при сорбции ДГБ на ХМК-$C_{16}$ удовлетворительно описываются моделью внешнедиффузионной кинетики массопереноса (рис. 2). В соответствии с установленным внешнедиффузионным механизмом массопереноса рассчитано значение коэффициента распределения фенола, которое составило 2000 ± 200 мл/г.

Коэффициент массопереноса в растворе зависит от скорости потока и размера частиц сорбента [6]

$$\beta = b_0 v^m d_p^{m-2}, \quad (4)$$

где $m$ и $b_0$ – эмпирические коэффициенты [6], а $d_p$ – диаметр частиц сорбента. На основании полученной зависимости $\beta$ от $v$ рассчитаны значения $m$ и $b_0$. Они составили 0.35 ± 0.07 и (2.6 ± 0.2) × $\times 10^{-3}$ соответственно. Эти значения были использованы при расчете размеров колонок и соответствующих скоростей пропускания раствора для количественного извлечения ДГБ.

*Выбор условий концентрирования ДГБ на ХМК-$C_{16}$.* Предложенный нами ранее подход [5] позволяет рассчитать размеры колонки, скорость

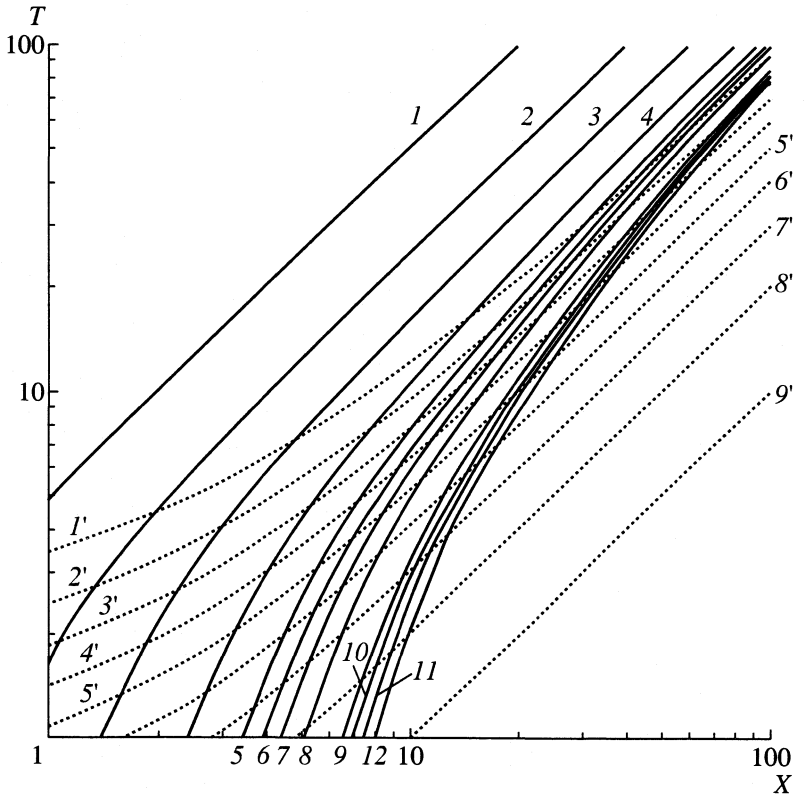



**Рис. 1.** Теоретические функции удельного проскока и израсходованной доли сорбента при внешнедиффузионной динамике и линейной изотерме сорбции, используемые для определения оптимальных условий концентрирования [8]. Сплошные линии: $\chi \times 10^{-1} = 8$ (*1*), 6 (*2*), 4 (*3*), 2 (*4*); $\chi \times 10^{-2} = 10$ (*5*), 7 (*6*), 5 (*7*), 3 (*8*); $\chi \times 10^{-3} = 10$ (*9*), 7 (*10*), 5 (*11*), 3 (*12*), где $\chi$ – удельный проскок. Пунктирные линии: $\eta = 0.9$ (*1'*), 0.8 (*2'*), 0.7 (*3'*) 0.6 (*4'*), 0.5 (*5'*), 0.4 (*6'*), 0.3 (*7'*), 0.2 (*8'*), 0.1 (*9'*), где $\eta$ – израсходованная доля сорбента; $X$ – безразмерная длина; $T$ – безразмерное время.

пропускания раствора и время концентрирования, необходимые для достижения требуемого коэффициента концентрирования при заданной степени извлечения микрокомпонента. Для этого расчета используют функции израсходованной доли сорбента и удельного проскока в безразмерных координатах $X$ и $T$. В настоящей работе, исходя из необходимости решения задачи концентрирования, мы задали уровень проскока 5% и коэффициент концентрирования 400 (что соответствует, согласно (3), $\eta = 0.7$). Эти начальные условия определяют значения $X = 15.1$ и $T = 13.1$ (рис. 1). Найденные значения безразмерных переменных определяют множество соответствующих друг другу скоростей пропускания раствора и размеров колонок. Поэтому для выбора реальной системы из этого множества необходимо привлечь дополнительные ограничения. Такими ограничениями, очевидно, являются гидродинамическое противодавление колонки (давление, создаваемое перистальтическими насосами, обычно не превышает 2 атм) и время проведения концентрирования (оно должно быть соизмеримым со временем последующего определения). Так, эксперименты показали, что при использовании перистальтического насоса длина колонок диаметром 4 мм с ХМК-$C_{16}$ сорбентом (средний диаметр частиц – 100 мкм) не может превышать 5 см.

При заданном размере частиц коэффициент массопереноса является функцией только линейной скорости, $\beta = b_1 v^m$, где $b_1 = b_0 d_p^{m-2}$. Для колонки заданной длины, в соответствии с (1) величина $v = (X/lb_1)^{1/(m-1)}$, т.е. однозначно определяется оптимальная линейная скорость и, соответственно, коэффициент массопереноса. Поскольку в (2) все параметры, кроме $\beta$ и $t$, заданы условиями расчета, легко определить оптимальное время концентрирования на колонке заданной длины. Остается определить объемную скорость пропускания и объем раствора, которые зависят от диаметра колонки. Такой подход в большинстве случаев оправдан, так как обычно нет возможности изменять размеры колонок. Для решения конкретных задач возможны другие подходы, например фиксирование времени концентрирования и диаметра или объема пробы и опять же диаметра колонки.

Примеры расчета оптимальных соотношений скоростей пропускания раствора и размеров колонок для концентрирования ДГБ на ХМК-$C_{16}$

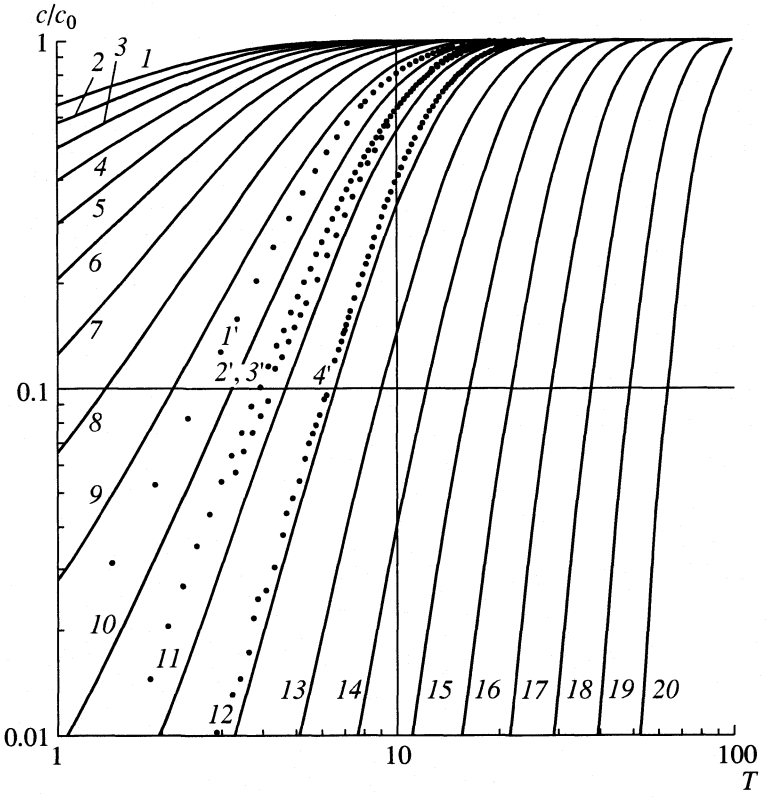



**Рис. 2.** Динамические выходные кривые сорбции ДГБ на ХМК-$C_{16}$.
Теоретические кривые – сплошные линии: $\lg X$ = 0.0 (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.3 (*4*), 0.4 (*5*), 0.5 (*6*), 0.6 (*7*), 0.7 (*8*), 0.8 (*9*), 0.9 (*10*), 1.0 (*11*), 1.1 (*12*), 1.2 (*13*), 1.3 (*14*), 1.4 (*15*), 1.5 (*16*), 1.6 (*17*), 1.7 (*18*), 1.8 (*19*), 1.9 (*20*). Экспериментальные данные *w*, мл/мин; $c_0$, мкг/мл: *w* = 1, $c_0$ = 20 (*1'*); *w* = 1, $c_0$ = 3 (*2'*); *w* = 1, $c_0$ = 5 (*3'*); *w* = 0.5, $c_0$ = 5 (*4'*). Колонка: *l* = 10 мм, *d* = 2 мм.

приведены в табл. 1. Для дальнейших экспериментов выбраны параметры: *l* = 2 см, *d* = 0.4 см, *w* = 5 мл/мин, $V_{\text{пробы}}$ = 100 мл, близкие к параметрам сорбционной системы 2 (табл. 1). В этих условиях достигается $K_{\text{конц}}$ = 400 при *R* = 0.90. При использовании параметров системы 1, несмотря на меньший объем пробы, требуется длительное время концентрирования. В системе 3, хотя и требуется меньшее время концентрирования, прокачивание раствора с такой высокой скоростью затруднено из-за возрастающего противодавления.

При концентрировании 10 и 2 мкг ДГБ из 100 мл дистиллированной воды в выбранных оптимальных условиях, после десорбции ацетонитрилом, найдено (*n* = 4; *P* = 0.95) 9.2 ± 0.7 мкг (сорбционно-спектрофотометричекий метод) и 1.8 ± 0.1 мкг (сорбционно-хроматографический метод) соответственно [7]. Рассчитанная из этих результатов степень извлечения ДГБ составляет 90 ± 5% и соответствует заданной при расчете оптимальных условий сорбции, что свидетельствует о правомочности применения данной модели для описания сорбции ДГБ на ХМК-$C_{16}$.

*Сорбция фенола в статическом режиме.* Поскольку из литературы известно, что для полярных органических соединений весьма эффективными сорбентами являются так называемые сверхсшитые сорбенты, в данной работе изучено сорбционное поведение фенола на сверхсшитом полистироле MN-200. Для определения области линейности, а также значения коэффициента распределения в этой области, изучена сорбция фенола в статических условиях. Изотерма удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с коэффици-

**Таблица 1.** Расчетные значения оптимальных параметров сорбции ДГБ на ХМК-$C_{16}$, $K_{\text{конц}}$ = 400

| *l*, см | *d*, см | *R*, % | β, $c^{-1}$ | *w*, мл/мин | $V_{\text{пробы}}$, мл | *t*, мин |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.2 | 95 | 2.82 | 0.35 | 15 | 43.3 |
| 2 | 0.4 | 95 | 4.15 | 4.20 | 123 | 29.4 |
| 4 | 0.4 | 95 | 6.11 | 12.20 | 244 | 20.0 |

Обозначения: заданные параметры: *l*, *d* – размеры колонки, *R* – степень извлечения; рассчитанные параметры: β – коэффициент массопереноса, *w* – скорость пропускания, $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, *t* – время концентрирования.

**Таблица 2.** Рассчитанная эффективность извлечения фенола из водных растворов на ССПС

| $l$, см | $d$, см | $w$, мл/мин | $V_{пробы}$, мл | $R$, % | $R$, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | I | II |
| 2 | 0.7 | 3.5 | 500 | 96 [8] | 41 | 92 |
| 16 | 1.4 | 3.1 | 2000 | >99.9 [9] | ~90 | ~100 |

Примечание. Степени извлечения рассчитаны из данных, полученных при равновесной концентрации фенола 20 мг/л (I) и полученных методом радиоактивных индикаторов, при равновесной концентрации фенола 3 мкг/л (II); остальные параметры – литературные данные.

ентами $a_m = 210 \pm 10$ мг · г$^{-1}$, $k = 3.9 \pm 0.4$ мл · мг$^{-1}$, $K_d$ = $= 800 \pm 30$ мл · г$^{-1}$. Область Генри находится в интервале концентраций ниже 20 мг/л. Таким образом, концентрация микрокомпонента в растворе, поступающем в колонку с сорбентом, составляет 20 мг/л при изучении сорбции в динамическом режиме.

*Сорбция фенола в динамических условиях.* На основании сравнения экспериментально полученных динамических выходных кривых сорбции фенола на MN-200 с теоретическими определен механизм массопереноса. В соответствии с установленным внешнедиффузионным механизмом массопереноса рассчитано значение коэффициента распределения фенола, которое составило $780 \pm 20$ мл/г.

*Выбор условий концентрирования фенола.* Расчет проводился по описанной схеме, кинетические параметры составляли $0.48 \pm 0.06$ и $(9.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ для $m$ и $b_0$ соответственно. Полученные параметры использованы для обсчета динамических сорбционных систем, приведенных в литературе. Оказалось, что степени извлечения фенола на ССПС, приводимые авторами [8, 9] отличаются от рассчитанных нами (табл. 2). Единственное объяснение этому факту заключается в том, что мы определяли сорбционные параметры не в области линейности изотермы сорбции.

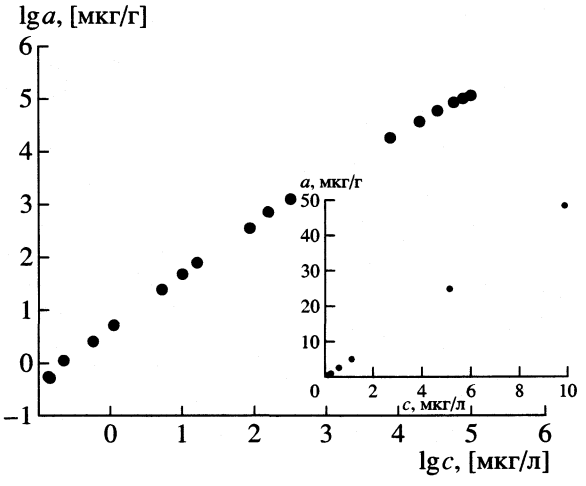



**Рис. 3.** Изотерма сорбции фенола на MN-200 из водного раствора и ее начальный участок; $m_{сорбента}$ = 50 мг, $V_в$ = 50 мл, pH 2.5.

Совпадение коэффициентов распределения определенных в статических и динамических условиях, при этом вполне объяснимо, так как они получены фактически в одной области равновесных концентраций и, естественно, не должны сильно различаться. Иными словами, полученные данные, по-видимому, пригодны для описания сорбции фенола, но только в области достаточно высоких концентраций – от 1 до 50 мг/л. Поэтому в дальнейшем была изучена сорбция фенола в области более низких концентраций.

*Сорбция фенола на MN-200 при малых концентрациях.* С помощью метода радиоактивных индикаторов получены данные для построения изотермы сорбции фенола в области концентраций от 0.1 до 1000 мкг/л (рис. 3). Установлено, что в диапазоне от 0.1 до 10 мкг/л наблюдается область линейности ($K_d = 4920 \pm 20$ мл/г, $R^2 = 0.99996$).

В области концентраций от 0.1 до 1000 мкг/л изотерма хорошо описывается уравнением Фрейндлиха, использование уравнения Ленгмюра в этом случае дает меньшую сходимость результатов. Уравнением Фрейндлиха также можно описать изотерму вплоть до концентраций $10^5$ мкг/л ($k_f$ = $= 4.9 \pm 0.1$, $n = 0.91 \pm 0.03$, $R^2 = 0.9969$).

Таким образом, ранее сделанный вывод о ленгмюровском типе изотермы сорбции фенола на MN-200 и, соответственно, области линейности следует признать некорректным. Мы допускаем, что в области еще более низких концентраций вид изотермы может измениться, однако для целей концентрирования полученных данных достаточно, так как ПДК фенола в водах находятся на уровне от 0.1 до 1 мкг/л.

Динамические выходные кривые фенола на MN-200 при концентрации $c_0 = 3$ мкг/л, описываются внешнедиффузионной моделью (рис. 4). На основании полученных данных определены термодинамические и кинетические параметры сорбции, которые составляли $(0.94 \pm 0.05) \times 10^3$, $0.48 \pm 0.06$ и $(9.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ для $\Gamma$, $m$ и $b_0$ соответственно и рассчитаны оптимальные скорости пропускания раствора и размеры колонок. Эти данные приведены в табл. 3. Видно, что в данном случае результаты, полученные с использованием модели, не противоречат приведенным в литературе (табл. 2).

Для концентрирования выбраны параметры: $l = 2$ см, $d = 0.2$ см, $w = 2$ мл/мин, $V_{пробы} = 30$ мл.

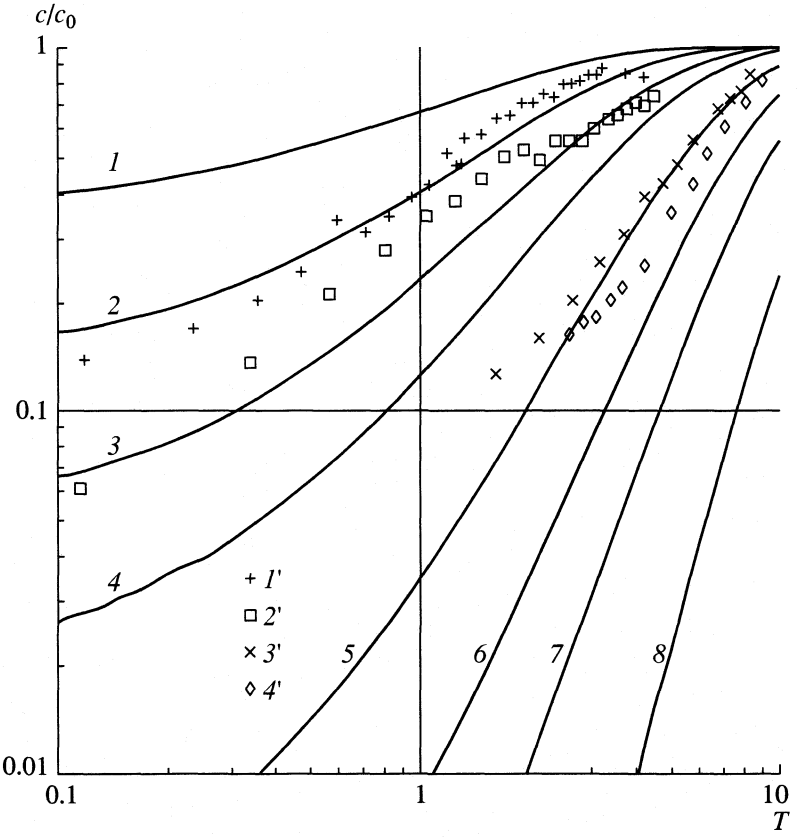



**Рис. 4.** Динамические выходные кривые сорбции фенола на сорбенте MN-200.
Теоретические кривые – сплошные линии: $X$ = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 4 (*4*), 6 (*5*), 8 (*6*), 10 (*7*), 14 (*8*). Экспериментальные данные: $w$ = 1.8 (*1'*), 1.6 (*2'*), 0.5 (*3'*), 0.35 мл/мин (*4'*). Колонка: $l$ = 18 мм, $d$ = 3 мм, $c_0$ = 5 мкг/л.

В этих условиях на стадии сорбции для незамещенного фенола достигается $K_{конц}$ = 350 при $R$ = = 75%; $^3$H-фенол концентрировали из водных растворов в выбранных оптимальных условиях. После десорбции ацетонитрилом содержание фенола в элюате определяли измерением его радиоактивности на жидкостно-сцинтиляционном спектрометре.

При определении добавок 50 и 150 нг фенола в 30 мл дистиллированной воды в выбранных оптимальных условиях раствора найдено ($n$ = 3, $P$ = = 0.95) 36 ± 2 и 115 ± 4 нг соответственно. Рассчитанная из этих результатов степень извлечения фенола составляет 74 ± 3% и соответствует заданной при расчете оптимальных условий сорбции, что свидетельствует об адекватности применения данной модели для описания сорбции фенола на сверхсшитом полистироле MN-200.

Таким образом, модель применима для оптимизации динамического сорбционного концентрирования органических веществ различной природы. При использовании широкопористых кремнеземов модель правомочно использовать в широком диапазоне концентраций сорбата, так как изотермы сорбции большинства веществ на таких сорбентах имеют широкую область линейности. Для описания динамического концентрирования на микропористых сорбентах можно применить два подхода – использование модели, учитывающей нелинейность изотермы сорбции, или получение

**Таблица 3.** Оптимальные параметры сорбционных систем при извлечении фенола на MN-200, $K_{конц}$ = 400

| $l$, см | $d$, см | $R$, % | β, $с^{-1}$ | $w$, мл/мин | $V_{пробы}$, мл | $t$, мин |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1 | 95 | 0.18 | 0.01 | 3.3 | 265.3 |
| 2 | 0.2 | 95 | 0.35 | 0.20 | 26.5 | 138.5 |
| 4 | 0.4 | 95 | 0.67 | 2.93 | 211.9 | 72.3 |
| 1 | 0.1 | 85 | 0.34 | 0.05 | 3.7 | 81.7 |
| 2 | 0.2 | 85 | 0.65 | 0.69 | 29.6 | 42.7 |
| 4 | 0.4 | 85 | 1.25 | 10.63 | 236.6 | 22.3 |
| 1 | 0.1 | 75 | 0.51 | 0.10 | 4.2 | 40.9 |
| 2 | 0.2 | 75 | 0.97 | 1.57 | 33.5 | 21.4 |
| 4 | 0.4 | 75 | 1.86 | 24.03 | 268.0 | 11.2 |

Обозначения см. табл. 1.

статических и динамических данных в области концентраций, где соблюдается линейность, или в области концентраций, совпадающей с уровнем содержания сорбата в растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
2. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. С. 376.
3. *Гедрович А.В., Гольданский В.И., Румянцев Ю.М. и др.* // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 4. С. 483.
4. *Бадун Г.А., Лукашина Е.В., Ксенофонтов А.Л., Федосеев В.М.* // Там же. 2001. Т. 43. № 3. С. 272.
5. *Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И.* Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. Вып. 23. Воронеж: ВГУ, 1998. С. 24.
6. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 176 с.
7. *Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Смоленков А.Д. и др.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 12. С. 1238.
8. *Хрящевский А.В., Подловченко М.Б., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 196.
9. *Tsyurupa M.P., Ilyin M.M., Andreeva A.I., Davankov V.A.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V. 352. P. 672.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1095–1103*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

*УДК 543.544*

# ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБАТОВ В ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**© 2003 г. В. Г. Березкин, А. А. Королев, И. В. Малюкова, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, В. С. Хотимский, Ю. П. Ямпольский**

*Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

*E-mail: berezkin@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 08.07.2002 г.

Рассмотрен новый подход к оценке коэффициентов диффузии хроматографируемых соединений на основе уравнения Голея–Гиддингса при использовании экспериментальных данных, полученных для открытых капиллярных колонок. На основании данных по зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) от линейной скорости газа-носителя для открытой капиллярной колонки со слоем нового полимерного адсорбента (стеклообразного политриметилсилипропина) определены коэффициенты сопротивления массопередаче в газовой и твердой фазах для углеводородов и некоторых других органических соединений.

Характеристика диффузионной способности органических соединений в полимерных мембранных материалах представляет интерес как для научных, так и для практических целей. Поэтому определение коэффициентов диффузии летучих соединений в полимерах и разработка новых методов определения является важной и актуальной задачей. В настоящей статье рассмотрен газохроматографический метод определения коэффициента диффузии в политриметилсилилпропине. Движение зоны хроматографируемых соединений вдоль капиллярной колонки определяется рядом равновесных и кинетических процессов, от них зависит удерживание и размывание зоны хроматографируемого соединения [1–4].

Одними из важнейших характеристик хроматографической колонки являются коэффициенты сопротивления массопередаче хроматографируемых соединений в газовой и неподвижной, в частности, полимерной, фазах. Измерение этих величин позволяет наиболее полно охарактеризовать процессы размывания хроматографических зон (и, в случае необходимости, оптимизировать работу колонки), а также исследовать некоторые важные физико-химические характеристики системы газ–неподвижная фаза.

Как известно (см., например, [1–4]), коэффициент сопротивления массопереноса в неподвижной фазе зависит, в частности, от коэффициента диффузии сорбата в этой фазе. Это позволяет разработать методы определения коэффициентов диффузии летучих сорбатов в твердых фазах. Использование хроматографических методов измерения коэффициентов диффузии в капиллярах очень актуально в связи с трудностями определения этих величин наиболее распространенным методом проницаемости.

Недавно нами был предложен новый класс неподвижных фаз для газовой хроматографии [5] на основе полимеров, используемых в качестве материалов газоразделительных мембран. Интересным примером таких материалов является политриметилсилипропин (ПТМСП). Проницаемость ПТМСП изучена весьма подробно, тогда как данные о коэффициентах диффузии газов в этом полимере ограничены. Поэтому исследование кинетических характеристик хроматографируемых соединений в колонках с ПТМСП с целью последующего определения коэффициентов диффузии сорбатов в этой фазе крайне важно для целей хроматографии.

Для определения коэффициентов сопротивления массопередаче для летучих сорбатов в газовой хроматографии обычно используют известные зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от линейной скорости газа-носителя ($u$) [1, 3, 6–10]. В капиллярной хроматографии для этой цели используют уравнение Голея–Гиддингса [7, 8]

$$H = B/u + C_m u, \quad (1)$$

$$C_m = C_g + C_s, \quad (2)$$

где $B$ – коэффициент продольно молекулярной диффузии хроматографируемого соединения в газе-носителе, $C_m$ – общий коэффициент сопротивления массопередаче, $C_g$ – коэффициент сопротивления массопередаче в газовой фазе, $C_s$ – коэффициент сопротивления массопередаче в твердой фазе (адсорбенте), $H$ = ВЭТТ.

Уравнения (1) и (2) позволяют определить коэффициенты сопротивления массопередаче $C_g$ и $C_s$ на основании экспериментальной зависимости $H = \varphi(u)$. Поскольку величины этих коэффициентов зависят от коэффициентов диффузии сорбатов в подвижной и неподвижной фазах, то этот газохроматографический метод успешно используется для оценки коэффициентов диффузии летучих сорбатов, главным образом, в неподвижных жидких фазах (см., например, [1, 4]).

Хроматографическое определение коэффициентов диффузии (равно как и многих других физико-химических параметров) часто называют методом обращенной газовой хроматографии [11–13]. В этом варианте хроматографии (в отличие от традиционного аналитического) в качестве исследуемого объекта используется неподвижная фаза, а в качестве известного – одно или несколько известных, выбранных экспериментатором, летучих веществ, по хроматографическим характеристикам которых судят о природе, состоянии и характеристиках используемой в хроматографической колонке неподвижной фазы и хроматографической системе в целом. Впервые термин "обращенная газовая хроматография" и идеология метода были предложены еще в 60-е годы [11–13]. Тогда же был реализован первый пример применения обращенной газовой хроматографии для изучения полимерных систем. В дальнейшем наиболее систематическое использование этого метода для изучения полимерных систем можно найти в работах Гиллета с сотр. [14]. Активно этот подход используется и сегодня (см., например, [15]). Так, Джексон и Харрис [16] определили коэффициенты диффузии хлорбензола в двух полимерах, зерна которых использовали как насадку в хроматографической колонке. Отметим, что в качестве толщины пленки исследуемого полимера в этой работе использовали среднюю величину радиуса зерна, что однако можно рассматривать только как первое, достаточно грубое приближение, поскольку, как правило, для хроматографической насадки характерен большой разброс в диаметрах используемых зерен.

Следует отметить, что измерение коэффициентов диффузии в условиях капиллярной хроматографии с полимерной неподвижной фазой имеет ряд преимуществ, связанных прежде всего с более определенной геометрией используемой хроматографической системы.

В капиллярной газо-адсорбционной хроматографии впервые оценку коэффициентов $C_g$ и $C_s$ на основе (1) провели голландские исследователи [17], определив эти коэффициенты для 1,3-бутадиена на капиллярной колонке с окисью алюминия. Несколько позже [18] аналогичное исследование выполнено уже для трех сорбатов с различной молекулярной массой (этан, пропан и *н*-бутан) на капиллярной газо-адсорбционной колонке фирмы "Chrompack" (Нидерланды), на внутренние стенки которой был нанесен слой $Al_2O_3$, модифицированный KCl. Отметим, что в [17, 18] исследователи определяли не коэффициенты диффузии хроматографируемых соединений (сорбатов), а только хроматографические коэффициенты сопротивления массопередаче $C_g$ и $C_s$, т.е. чисто хроматографические величины, характеризующие механизм размывания хроматографической зоны.

Основные задачи настоящей работы – анализ и учет особенностей методик измерений и расчета коэффициентов диффузии летучих сорбатов в твердой фазе в условиях капиллярной газоадсорбционной хроматографии; изучение зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя в условиях капиллярной газо-адсорбционной хроматографии с ПТМСП как сорбентом; определение и расчет коэффициентов диффузии ряда органических сорбатов в ПТМСП.

*Теоретические аспекты определения коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой и твердой фазах в капиллярной газоадсорбционной хроматографии.*

Линейная форма используемых для расчета уравнений обычно рассматривается как предпочтительная. Поэтому для определения коэффициентов $C_g$ и $C_s$ уравнение (1) целесообразно представить в следующей форме:

$$Hu = B + (C_g + C_s)u^2. \quad (3)$$

Определение коэффициентов этого уравнения удобно проводить, используя предложенный одним из авторов [18] метод "опорной точки", в качестве которой выберем, например, точки $u_m$, $H_m$ (максимальная скорость газа-носителя $u_m$ и соответствующее ей значение ВЭТТ, т.е. $H_m$)

$$H_m u_m = B + (C_g + C_s)u_m^2. \quad (4)$$

Значение $C_g + C_s$ можно определить, вычитая уравнение (4) из уравнения (3):

$$Hu - H_m u_m = (C_g + C_s)(u^2 - u_m^2). \quad (5)$$

Последнее уравнение (5) целесообразно представить в следующем виде:

$$Z = C_m y^2, \quad (6)$$

где

$$Z = Hu - H_m u_m, \quad (7)$$

$$y^2 = u^2 - u_m^2, \quad (8)$$

$$C_m = C_g + C_s. \quad (9)$$

Коэффициент $C_m$ можно определить как тангенс угла наклона уравнения (6) в координатах $Z$–$y^2$.

Если, используя экспериментальные данные для хроматографируемых соединений, определить для двух газов-носителей $G_1$ и $G_2$ величины $C_m$, то можно оценить для каждого сорбата реальные коэффициенты сопротивления массопередаче раздельно в газовой и твердой фазах по следующим соотношениям:

$$C_m(G_1) = C_g(G_1) + C_s, \quad (10)$$

$$C_m(G_2) = C_g(G_2) + C_s. \quad (11)$$

Согласно [3, 7, 19], можно записать следующие соотношения, пренебрегая зависимостью $k$ от природы газа-носителя:

$$C_g(G_1) = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2}\frac{r^2}{D_g} = \frac{C_{gp}}{D_{g1}}, \quad (12)$$

$$C_g(G_2) = C_{gp}/D_{g2}, \quad (13)$$

$$C_s = \frac{2k}{3(1+k)^2}\frac{d_f^2}{D_{sp}}, \quad (14)$$

$$C_{gp} = \frac{(1 + 6k + 11k^2)r^2}{24(1+k)^2}, \quad (15)$$

где $C_{gp}$ – постоянная, определяемая фактором удерживания ($k$) колонки и ее радиусом ($r$), $D_g$ – коэффициент диффузии хроматографируемого соединения в газе-носителе, $D_{sp}$ – коэффициент диффузии сорбата в неподвижной фазе (sp); эта величина может быть использована как в системе с твердой, так и с жидкой фазой, $d_f$ – эффективная толщина слоя неподвижной фазы в колонке.

Подставляя вышеприведенные выражения в (10) и (11), получаем следующие соотношения:

$$C_m(G_1) = C_{gp}/D_g(G_1) + C_s \quad (16)$$

$$C_m(G_2) = C_{gp}/D_g(G_2) + C_s. \quad (17)$$

Вычитая уравнение (17) из (16) и проводя последующие преобразования полученного выражения, можно определить величину $C_{gp}$:

$$C_{gp} = (C_m(G_1) - C_m(G_2))/[(D_g(G_2) - D_g(G_1))/D_g(G_1)D_g(G_2)]. \quad (18)$$

Уравнения (16)–(18) позволяют определить величину $C_s$, а используя (14), можно рассчитать величину $D_{sp} = D_s$ и, следовательно, коэффициент диффузии в твердой фазе полимера

$$D_s = \frac{2k}{3(1+k)^2}\frac{d_f^2}{C_s}. \quad (19)$$

Для расчета в (18) коэффициентов диффузии сорбатов в газовой фазе $D(G_1)$ и $D(G_2)$ нами был использован метод Фуллера–Шлеттера и Гиддингса [20], который является одним из наиболее точных методов расчета значений $D_g$ в бинарных газовых системах при невысоких давлениях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения кинетических характеристик размывания зон сорбатов экспериментально изучена зависимость ВЭТТ = $\varphi(u)$. Исследование зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя проводили на модернизированном газовом хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором (завод "Хроматограф", Москва). В экспериментах использована открытая капиллярная колонка с защитным алюминиевым покрытием размером 25 м × 0.22 мм со слоем ПТМСП (толщина пленки $d_f$ полимерного адсорбента – 0.30 мкм). Толщину пленки ПТМСП в капиллярной колонке определяли весовым методом, взвешивая на аналитических весах колонку до нанесения полимера и после нанесения и последующего кондиционирования. Расчетная толщина пленки полимера составила 0.35 мкм. После проведения всех экспериментов толщина пленки была измерена вновь – путем взвешивания колонки до и после ее промывки хлороформом (дополнительная операция). Толщина пленки составила 0.30 мкм. Эта величина принята в наших расчетах.

Измерение времен удерживания проводили с помощью модифицированного интегратора И-02 с разрешением 0.1 с (завод "Микропровод", Кишинев, Молдова). Температура термостата колонок 31 (для легких сорбатов) и 120°C (для тяжелых углеводородов); температура испарителя – 100 и 250°C соответственно. Температура детектора соответствовала температуре термостата колонок. В качестве газа-носителя использовали гелий и диоксид углерода. Величина газообразной анализируемой пробы находилась в пределах от 5 до 10 мкл газовой смеси; концентрация каждого компонента смеси углеводородных газов $C_1$–$C_4$ составляла от 2 до 3 об.%. Деление потока было достаточно высоким (1 : 75 – 1 : 100). Тяжелые углеводороды вводили в хроматограф как индивидуальные компоненты, размер пробы 0.01 мкл, деление потока 1 : 20.

Для получения капиллярной колонки использовали капилляр из плавленого кварца, через который под действием газа продавливали "пробку" 5% раствора ПТМСП в хлороформе. Более подробно этот динамический метод нанесения слоя НЖФ на внутренние стенки капиллярной колонки описан в [21, 22].

**Таблица 1.** Зависимость величин фактора удерживания ($k$) хроматографируемых соединений от природы газа-носителя (гелия и диоксида углерода)

| Сорбат | $k$(He) | $k(CO_2)$ | $\Delta k$, % |
|---|---|---|---|
| Гексен-1 | 2.29 | 1.86 | 18.6 |
| *н*-Гексен | 2.74 | 2.34 | 14.8 |
| Этилацетат | 1.12 | 0.89 | 20.4 |
| *н*-Бутанол | 1.26 | 1.18 | 6.3 |
| Метилэтилкетон | 2.42 | 2.05 | 15.3 |
| Толуол | 4.44 | 4.18 | 5.9 |

Примечание. Условия эксперимента: капиллярная колонка 25 м × 0.22 мм, адсорбент ПТМСП (толщина слоя сорбента 0.3 мкм), температура 120°C; $\Delta k = \frac{k(\text{He}) - k(CO_2)}{k(\text{He})} 100\%$; $u$ = 22.3(He), 22.1 см/с ($CO_2$).

**Таблица 2.** Зависимость величин фактора удерживания ($k$) углеводородных газов от природы газа-носителя (гелия и диоксида углерода)

| Сорбат | $k$(He) | $k(CO_2)$ | $\Delta k$, % |
|---|---|---|---|
| Этилен | 0.147 | 0.138 | 6.1 |
| Этан | 0.252 | 0.226 | 10.3 |
| Пропилен | 1.068 | 0.922 | 13.7 |
| Пропан | 1.54 | 1.290 | 16.2 |
| Изобутан | 7.12 | 5.82 | 18.3 |
| *н*-Бутан | 9.65 | 7.84 | 18.8 |

Примечание. Условия эксперимента: капиллярная колонка 25 м × 0.22 мм, адсорбент ПТМСП (толщина слоя сорбента 0.3 мкм), температура 31°C; $u$ = 28.4(He), 28.2 см/с ($CO_2$).

В работе для получения капиллярной колонки использовали образец ПТМСП, синтезированный на $NbCl_5$ в качестве катализатора. Образец содержит статистически распределенные звенья *цис*- и *транс*-конфигурации в соотношении 40 : 60 (по данным спектроскопии ЯМР $^{12}C$) и имеет следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 200 \times 10^3$, $M_n = 170 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.2$.

С целью дополнительной очистки полимера применяли следующую процедуру. Полимер растворяли в толуоле и затем высаживали метанолом. Данную процедуру очистки повторяли дважды. По данным элементного анализа содержание катализатора (и продуктов его разложения) не превышает 0.2%. Температура стеклования полимера превышает 300°C, т.е. используемый полимер следует рассматривать как твердое вещество.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 приведены значения фактора удерживания органических сорбатов на капиллярной колонке со слоем ПТМСП при использовании в качестве газов-носителей гелия и диоксида углерода. Как видно, величины фактора удерживания $k$ с газом-носителем диоксидом углерода существенно меньше (на 6–20%), чем с гелием как для легких, так и для тяжелых сорбатов. По-видимому, более тяжелый газ-носитель (диоксид углерода) влияет на величину анализируемой сорбции органических сорбатов, уменьшая ее величину.

Полученные зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя приведены на рис. 1–3. Как следует из представленных на рис. 1–3 зависимостей, метан и углеводородные газы $C_2$ характеризуются относительно слабой зависимостью ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для углеводородных газов $C_3$ существенно более резкая. Однако очень сильно зависит ВЭТТ от скорости газа-носителя для углеводородных газов $C_4$, для которых величины ВЭТТ увеличиваются примерно в 10 раз при увеличении линейной скорости газа-носителя от 10 до 90 см/с. Полученные зависимости свидетельствуют о резком увеличении коэффициентов сопротивления массопередаче при увеличении числа углеродных атомов в молекулах хроматографируемых углеводородных газов.

Экспериментально полученные зависимости ВЭТТ = $\varphi(u)$ использованы для расчета коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой и твердой фазах. Значения коэффициентов диффузии и коэффициентов сопротивления массопередаче, полученные для углеводородных газов и более тяжелых сорбатов, приведены в табл. 3 и 4. Основной вклад в значение общего коэффициента сопротивления массопередаче $C_m$ вносит слагаемое $C_s$ (табл. 3, 4). Из этого можно сделать вывод, что в системе газ–ПТМСП на колонке со слоем изучаемого нами полимера лимитирующей стадией является массообмен в неподвижной фазе (слой стеклообразного ПТМСП).

Анализируя экспериментальные данные по размыванию хроматографических зон, целесообразно обратить внимание на следующие особенности размывания хроматографической зоны в капиллярной колонке со слоем ПТМСП. При уменьшении коэффициента диффузии сорбата в газовой фазе, которое наблюдается при увеличении молекулярной массы газа-носителя (при переходе от He к $CO_2$), увеличение размывания хроматографической зоны происходит, в основном, в результате увеличения коэффициента сопротивления массопередаче в газовой фазе. Это приводит к заметному уменьшению эффективности колонки в области больших скоростей газа-носителя. Обсуждаемые особенности являются следствием того, что сорбаты в диоксиде углерода характеризуются существенно меньшими коэффициентами

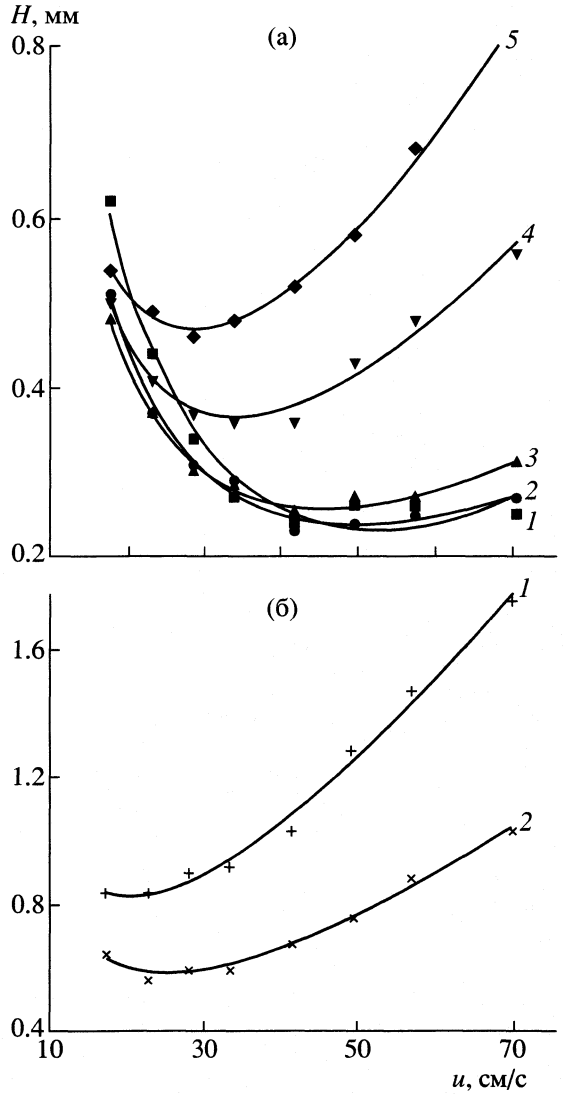



**Рис. 1.** Зависимости ВЭТТ (*H*) от линейной скорости (*u*) газа-носителя (гелия): а – для углеводородных газов $C_1$–$C_3$ – метана (*1*), этилена (*2*), этана (*3*), пропилена (*4*), пропана (*5*); б – для углеводородных газов $C_4$ – изобутана (*1*) и *н*-бутана (*2*). Условия эксперимента: колонка 25 м × 0.21 мм, эффективная толщина слоя ПТМСП – 0.4 мкм.

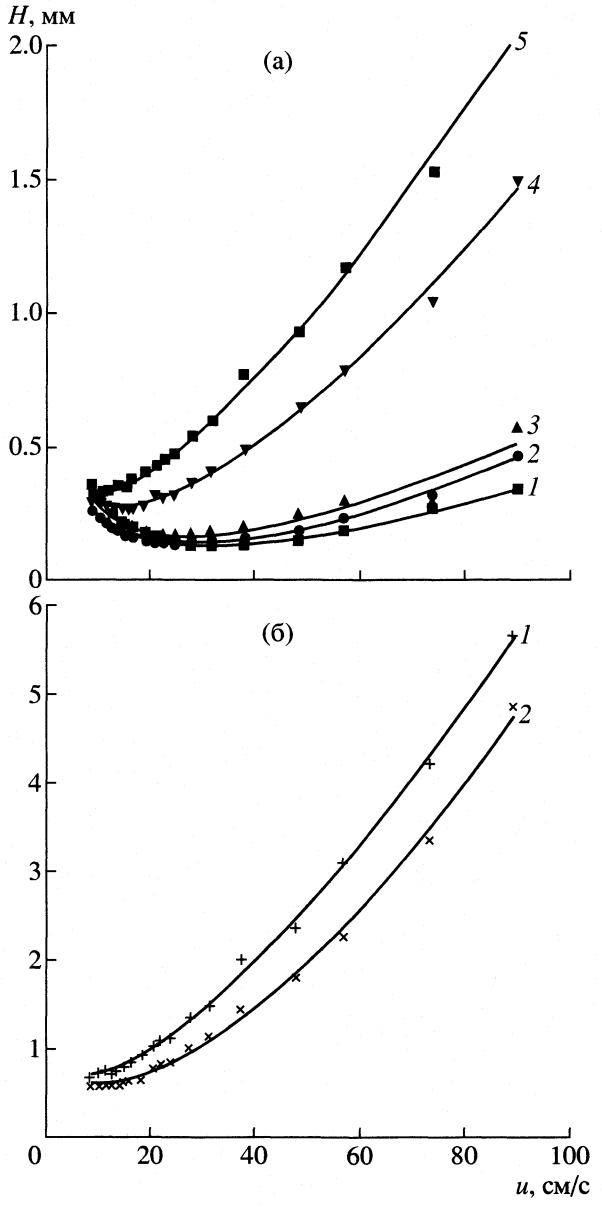



**Рис. 2.** Зависимость ВЭТТ (*H*) от линейной скорости (*u*) газа-носителя (диоксида углерода): а – для углеводородных газов $C_1$–$C_3$ – метана (*1*), этилена (*2*), этана (*3*), пропилена (*4*), пропана (*5*); б – для углеводородных газов $C_4$ – изобутана (*1*) и *н*-бутана (*2*). Условия эксперимента см. рис. 1.

диффузии (по сравнению с гелием), и поэтому коэффициент сопротивления массопередаче для хроматографируемых соединений в газовой фазе $C_g$ для диоксида углерода (газ-носитель) в 5–10 раз превышают аналогичную величину для $C_g$ в гелии. Вклад процессов массообмена в газовой фазе уменьшается при переходе от жидких сорбатов к газообразным.

Для всех изученных сорбатов полученные данные по коэффициентам сопротивления массопередаче хорошо согласуются с общепринятыми теоретическими представлениями по зависимости величин сопротивления массопередаче от природы хроматографируемых соединений [1–3].

Величины коэффициента $C_m$, полученные для последующего расчета, приведены в табл. 5. Величины коэффициента корреляции (*R*) и величины средних квадратичных ошибок (*SD*) свидетельствуют о вполне удовлетворительной точности определения измеряемых величин $C_m$ (табл. 5).

В табл. 6 приведены коэффициенты диффузии ($D_s$) для изученных хроматографируемых соединений в ПТМСП. Расчетные значения $C_s$, полученные при использовании экспериментальных данных для двух газов-носителей (He и $CO_2$), от-

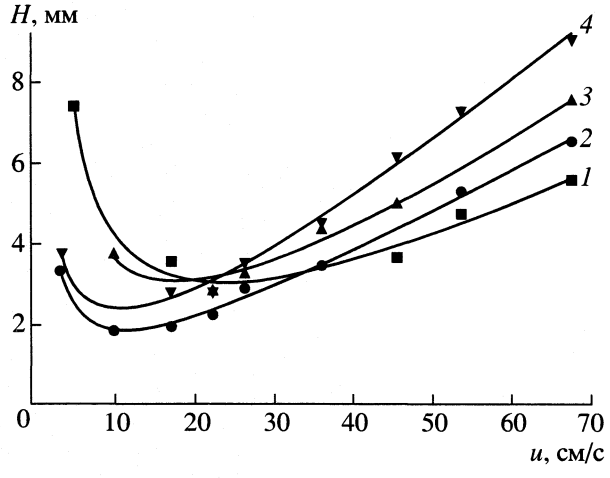



**Рис. 3.** Зависимости ВЭТТ ($H$) от линейной скорости газа-носителя (гелия); кривые $H = f(u)$: *1* – толуол, *2* – этилацетат, *3* – гексен-1, *4* – *н*-гексан. Условия эксперимента см. рис. 1.

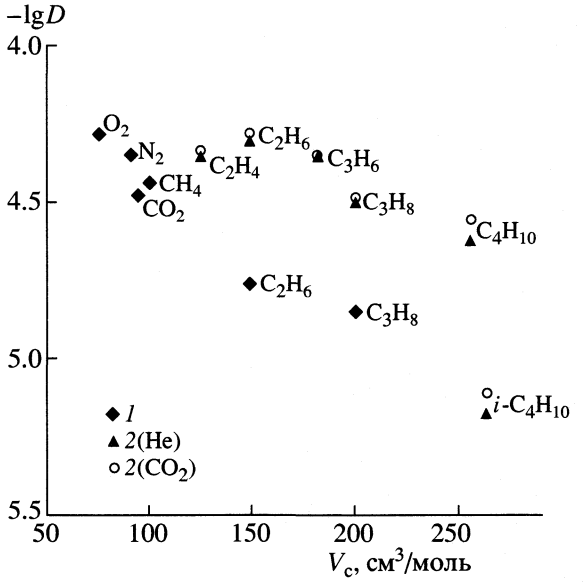



**Рис. 4.** Логарифмическая зависимость коэффициентов диффузии газов от их критического объема.

личаются незначительно (табл. 6). С увеличением молекулярной массы хроматографируемых соединений коэффициенты диффузии в ПТМСП для соединений одного класса (например, *н*-алканов) уменьшаются. Для всех газообразных углеводородов значения $D_s$ значительно выше, чем для жидких. Отметим, что для более тяжелых сорбатов, представленных в табл. 6, измерения проводились при существенно более высокой температуре, следовательно, различия коэффициентов диффузии, измеренных при одной и той же температуре, должны быть еще более существенными.

При обсуждении полученных результатов следует отметить, что, как уже отмечалось выше, ПТМСП обладает необычными физико-химическими свойствами. Для этого стеклообразного полимера характерны наиболее высокие среди всех известных полимеров коэффициенты проницаемости ($P$), диффузии ($D$) и растворимости ($S$) газов, необычно низкая плотность и ряд других свойств, уже давно привлекающих внимание к нему как к мембранному материалу [23]. В связи с этим в литературе опубликованы обширные данные о проницаемости этого полимера по отношению к различным газам. Между тем данные о коэффициентах диффузии газов в ПТМСП сравнительно немногочисленны. Поэтому определение коэффициентов диффузии различных газов в ПТМСП хроматографическим методом представляет несомненный интерес. С другой стороны, сопоставление новых данных, представленных в настоящей работе, с величинами коэффициентов диффузии, измеренными методами сорбции или проницаемости в пленках ПТМСП, может быть сделано лишь в ограниченном числе случаев.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициентов диффузии, рассчитанных как отношение ($P/S$) коэффициентов проницаемости $P$ и растворимости $S$ в пленках ПТМСП [24], от критического объема соответствующих газов. Критический объем газа часто используется как надежно изве-

**Таблица 3.** Расчетные значения коэффициентов диффузии ($D_g$) хроматографируемых соединений в различных газах-носителях (гелий и диоксид углерода), коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой $C_g$ и неподвижной (ПТМСП) $C_s$ фазах (колонка 25 м × 0.22 мм, адсорбент – ПТМСП, толщина слоя сорбента 0.3 мкм, температура 120°C)

| Сорбат | $D_g$(He), см²/с | $D_g$($CO_2$), см²/с | $C_m$(He) × × $10^3$, с | $C_m$($CO_2$) × × $10^3$, с | $C_g$(He) × × $10^3$, с | $C_g$($CO_2$) × × $10^3$, с | $C_s$(He) × × $10^3$, с | $C_s$($CO_2$) × × $10^3$, с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Гексен-1 | 0.436 | 0.102 | 17.2 | 18.8 | 0.49 | 2.09 | 16.7 | 16.7 |
| Метилэтилкетон | 0.465 | 0.107 | 12.5 | 12.9 | 0.12 | 0.52 | 12.4 | 12.4 |
| Гексан | 0.428 | 0.100 | 15.5 | 21.2 | 1.74 | 7.44 | 13.8 | 13.8 |
| Толуол | 2.38 | 0.344 | 13.9 | 16.2 | 0.39 | 2.69 | 13.5 | 13.5 |
| Этилацетат | 0.519 | 0.116 | 13.1 | 14.9 | 0.52 | 2.32 | 12.6 | 12.6 |

**Таблица 4.** Расчетные значения коэффициентов диффузии ($D_g$) $C_1$–$C_4$ углеводородных газов $C_1$–$C_4$ в различных газах-носителях (гелий и диоксид углерода), коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой $C_g$ и неподвижной (ПТМСП) $C_s$ фазах (колонка 25 м × 0.22 мм, адсорбент ПТМСП (толщина слоя сорбента 0.3 мкм), температура 31°C)

| Сорбат | $D_g$(He), см$^2$/с | $D_g$($CO_2$), см$^2$/с | $C_m$(He) × × $10^3$, с | $C_m$($CO_2$) × × $10^3$, с | $C_g$(He) × × $10^3$, с | $C_g$($CO_2$) × × $10^3$, с | $C_s$(He) × × $10^3$, с | $C_s$($CO_2$) × × $10^3$, с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Этилен | 0.502 | 0.132 | 0.31 | 0.44 | 0.05 | 0.18 | 0.26 | 0.26 |
| Пропилен | 0.403 | 0.099 | 0.82 | 1.46 | 0.21 | 0.85 | 0.61 | 0.61 |
| Пропан | 0.390 | 0.096 | 1.13 | 2.08 | 0.31 | 1.26 | 0.82 | 0.82 |
| Изобутан | 0.337 | 0.081 | 2.69 | 5.77 | 0.97 | 4.05 | 1.72 | 1.72 |
| *н*-Бутан | 0.337 | 0.081 | 1.44 | 4.75 | 1.05 | 4.36 | 0.39 | 0.39 |

стный параметр [25], характеризующий размер молекул одной структуры. Как следует из рис. 4, значения коэффициентов диффузии, определенные в хроматографических экспериментах, всего лишь вдвое отличаются от величин коэффициента диффузии, измеренных вышеуказанным методом при близких температурах. По нашему мнению, можно считать подобное соответствие вполне удовлетворительным. Так, в зависимости от использованного катализатора полимеризации и, соответственно, структуры и молекулярной массы ПТМСП значения транспортных параметров этого полимера могут отличаться во много раз (см., например, 26]). Сильное влияние на свободный объем и транспортные свойства ПТМСП оказывают условия формования пленок полимера. Отметим, что хроматографические данные получены для тонких пленок ПТМСП в капиллярной колонке, тогда как данные [24] получены для пленок, имеющих толщину на 2 порядка большую (90 мкм).

Отметим ряд особенностей полученных результатов. Данные табл. 6 и рис. 4 обнаруживают очень слабую зависимость коэффициентов диффузии от критического объема диффузанта, т.е. низкую селективность диффузии. Этот результат находится в полном соответствии с полученными ранее независимыми методами данными о диффузионных свойствах ПТМСП [23]. Он согласуется с большими размерами элементов свободного объема в этом полимере, что находит себе подтверждение методами аннигиляции позитронов [27–31]. Однако подобный подход к интерпретации полученных результатов не является единственным. Так, например, коэффициенты диффузии для *н*-бутана и изобутана резко различны, т.е. селективность ПТМСП по диффузионной способности для этой пары углеводородных газов резко различна, хотя их критические объемы близки. Поэтому в качестве определяющего параметра не всегда критический объем диффузанта является определяющим.

Значительное снижение коэффициента диффузии при переходе от *н*-бутана к изобутану находит себе объяснение в большем газокинетическом сечении последнего. Ранее было показано [32], что коэффициент проницаемости изобутана в ПТМСП на порядок ниже, чем для *н*-бутана. Так как $P = DS$, а коэффициенты растворимости различных углеводородов $C_4$ в полимерах отличаются незначительно [33], хроматографические

**Таблица 5.** Величины коэффициента $C_m$, полученные на основе (6), коэффициенты корреляции ($R$) и величины стандартного отклонения ($SD$)

| Сорбат | $C_m$, с | $R$ | $SD$ |
|---|---|---|---|
| Газ-носитель – гелий | | | |
| Толуол | 0.0102 ± 0.0047 | 0.943 | 30.3 |
| Этилацетат | 0.0134 ± 0.0008 | 0.966 | 5.17 |
| Гексан | 0.0172 ± 0.0005 | 0.998 | 2.97 |
| Бутанол | 0.0196 ± 0.0016 | 0.972 | 10.4 |
| Гексен-1 | 0.0167 ± 0.0001 | 0.999 | 0.76 |
| Этилен | 0.0029 ± 0.0000 | 0.999 | 0.15 |
| Этан | 0.0036 ± 0.0001 | 0.990 | 0.41 |
| Пропилен | 0.0075 ± 0.0001 | 0.999 | 0.61 |
| Пропан | 0.0117 ± 0.0001 | 0.998 | 0.62 |
| Изобутан | 0.0245 ± 0.0005 | 0.999 | 2.03 |
| *н*-Бутан | 0.0137 ± 0.0002 | 0.999 | 0.73 |
| Газ-носитель – диоксид углерода | | | |
| Толуол | 0.0143 ± 0.0006 | 0.994 | 4.95 |
| Этилацетат | 0.0155 ± 0.0003 | 0.998 | 1.95 |
| Гексан | 0.0179 ± 0.0011 | 0.989 | 8.67 |
| Бутанол | 0.0227 ± 0.0008 | 0.990 | 6.21 |
| Гексен-1 | 0.0208 ± 0.0006 | 0.999 | 4.22 |
| Этилен | 0.0058 ± 0.0003 | 0.998 | 3.04 |
| Этан | 0.0073 ± 0.0010 | 0.963 | 8.70 |
| Пропилен | 0.0182 ± 0.0009 | 0.999 | 7.72 |
| Пропан | 0.0250 ± 0.0012 | 0.999 | 10.4 |
| Изобутан | 0.0666 ± 0.0023 | 0.999 | 19.4 |
| *н*-Бутан | 0.0601 ± 0.0032 | 0.997 | 28.0 |

**Таблица 6.** Коэффициенты диффузии ($D_s$) хроматографируемых соединений в твердой неподвижной фазе (ПТМСП) при использовании гелия и диоксида углерода в качестве газов-носителей

| Диффузант | $t$, °C | $D_s \times 10^6$, см$^2$/с | |
|---|---|---|---|
| | | He | $CO_2$ |
| Этилен | 31 | 26 | 25 |
| Этан | | 29 | 27 |
| Пропилен | | 25 | 24 |
| Пропан | | 17 | 18 |
| Изобутан | | 3.8 | 4.4 |
| *н*-Бутан | | 13 | 15 |
| Гексен-1 | 120 | 0.76 | 0.82 |
| *н*-Гексан | | 0.85 | 0.91 |
| Этилацетат | | 1.2 | 1.2 |
| *н*-Бутанол | | 0.61 | 0.61 |
| Толуол | | 0.66 | 0.69 |

Примечание. Капиллярная колонка 25 м × 0.22 мм, сорбент ПТМСП (толщина слоя 0.3 мкм).

данные показывают, что селективность разделения *н*-$C_4H_{10}$ и *изо*-$C_4H_{10}$ определяется именно селективностью диффузии.

Предложенный хроматографический подход, по-видимому, позволит оценить коэффициенты сопротивления массопередаче в газовой и твердой (полимерной) фазах, используя газохроматографические данные, и для других систем. Следует, однако, иметь в виду, что коэффициенты диффузии газов в полимерах варьируются в пределах 4–6 десятичных порядков, потому для многих полимеров характерные времена диффузии в твердую фазу должны быть слишком большими, тем самым затрудняя или исключая хроматографический эксперимент.

Таким образом, результаты хроматографического определения коэффициентов диффузии газов в ПТМСП в капиллярной колонке свидетельствует о перспективности этого подхода для изучения транспортных свойств полимеров. Особенно ценно то, что хроматографический метод позволяет изучить коэффициенты диффузии в полимерных пленках, толщина которых близка к толщине селективных слоев композиционных мембран, тогда как традиционные методы не позволяют сделать это. Результаты настоящей работы показывают, что удается широко варьировать химическую природу и молекулярные размеры сорбата, что также важно для поиска потенциальных объектов мембранного разделения.

Авторы выражают благодарность Н.А. Платэ за полезную дискуссию, Е.М. Антипову и В.В. Волкову за ценные консультации, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта № 00-03-32536).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиошон Ж., Гийемин К.* Количественная газовая хроматография. Ч. 1 и 2. М.: Мир, 1991. 957 с.
2. *Giddings J.C.* Dynamics of Chromatogaphy. N.Y.: M. Dekker, 1965.
3. *Conder J.R., Young C.L.* Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. N.Y.: Wiley, 1979. 600 p.
4. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во С.-Пб ун-та, 1998. 612 с.
5. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. С. 200.
6. *van Deemter J.J., Zuiderweg F.I., Klinkenberg A.* // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. P. 271.
7. *Goley M.* // Nature. 1963. V. 199. P. 370.
8. *Giddings J.C.* // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 439.
9. *Giddings J.C.* Gas Chromatography / Ed. by E.Heftmann. N.Y.: Van Nostrand, 1975. P. 27.
10. *Berezkin V.G., de Zeeuw J.* Capillary Gas Adsorption Chromatogrphy. Heidelberg: Huethig Verlag, 1996. 320 p.
11. *Березкин В.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 775.
12. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. 128 с.
13. *Алишоев В.Р., Березкин В.Г., Мельников Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 200.
14. *Braun T.M., Guillet J.E.* // Adv. Polym. Sci. 1976. V. 21. P. 107.
15. *Ямпольский Ю.П., Березкин В.Г., Попова Т.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. Т. 42. С. 1023.
16. *Jackson P.L., Huglin M.B.* // Eur. Polym. J. 1995. V. 31. P. 63.
17. *de Nijs R.C.M., de Zeeuw J.* // J. Chromatogr. 1983. V. 279. P. 41.
18. *Berezkin V.G., Volkov S.M.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 2. P. 287.
19. *Berezkin V.G., Malyukova I.V., Avoce P.S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 872. P. 111.
20. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 475 с.
21. *Тесаржик К., Комарек К.* Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 222 с.
22. *Дженнингс В.* Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980. 232 с.

23. *Plate N.A., Yampolskii Yu.P.* // Polymeric Gas Separating Membranes / Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
24. *Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D.* // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 273.
25. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.* The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 1987.
26. *Nagai K., Nakagawa T.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 105. P. 261.
27. *Yampolskii Yu., Shantarovich V., Chernyakovskii F. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. P. 85.
28. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7453.
29. *Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 67.
30. *Pinnau I., Toy L.G.* // Ibid. 1996. V. 116. P. 199.
31. *Hoffmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu. et al.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 2129.
32. *Plate N.A., Bocarev A.K., Kaliuzhnyi N.E. et al.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
33. Solubility of Gases in Glassy Polymers, IUPAC-NIST Solubility Data Seies / Ed. by R. Patterson, Yu. Yampolskii // J. Phys. Chem. 1999. Ref. Data 28. P. 1255.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1104–1107

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543:544

# ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И ИХ ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

**© 2003 г. Н. И. Виноградова*, Л. Н. Коломиец*, С. Н. Ланин**, О. Г. Ларионов***

* *Российский академия наук, Институт физической химии, Москва*

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

*E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.

Методом ВЭЖХ изучено влияние давления и температуры в хроматографической колонке на удерживание и сорбцию органических веществ (бензола и нафталина). Показано, что использование стандартного хроматографического оборудования позволяет быстро получить надежные физико-химические данные.

Измерения адсорбции из растворов особенно в области малых концентраций в последнее время все чаще проводят с помощью ВЭЖХ [1–5]. В этом отношении метод ВЭЖХ является уникальным сочетанием непосредственно изучаемой адсорбционной системы и высоко чувствительного измерительного инструмента. Метод ВЭЖХ позволяет относительно легко и эффективно проводить исследования влияния различных химических (комплексообразование, сольватация, молекулярная организация и др.) и физических (температура, давление и др.) параметров на сорбцию веществ различных классов.

В отличие от газовой хроматографии, в которой удерживание веществ, как правило, регулируют изменением температуры хроматографической колонки в ВЭЖХ основным параметром, используемым для тех же целей является качественный и количественный состав подвижной фазы, что объясняется разнообразием и доступностью органических растворителей. Поэтому возможностью влиять изменением температуры и давления подвижной фазы на удерживание (адсорбцию) веществ в жидкостнохроматографической системе, как правило, пренебрегают, по нашему мнению, необоснованно, поскольку использование этих параметров открывает новые возможности дополнительного и тонкого регулирования удерживания и селективности разделения компонентов сложных по составу смесей.

При описании влияния давления на удерживание в ВЭЖХ следует различать относительное давление (или перепад давления $\Delta p$ на колонке) и абсолютное давление (среднее) $p_{ср}$ в колонке. Так перепад давления, возникающий на колонках заполненных частицами малых размеров приводит к принципиальным затруднениям, связанным с выделением теплоты трения, обусловленной перепадом давления. В [6] показано, что при перепаде давления $\Delta p = 100$ атм на разделительной колонке разность температур ($\Delta T_l$) элюента на входе и выходе из колонки составляет от 5 до 7°C, т.е. вдоль колонки возникает градиент температуры. Поскольку хроматографическая колонка практически не является адиабатической системой, то в ней возникает и радиальный градиент температур ($\Delta T_r$). В связи с этим вязкость элюента, внутренние коэффициенты диффузии компонентов пробы и удерживание компонентов (коэффициенты распределения) принимают разные значения (в зависимости от координат) внутри колонки. Поэтому для уменьшения разброса значений параметров адсорбционной системы следует стремиться к минимальным перепадам давления подвижной фазы на хроматографической колонке. Влияние на хроматографические процессы усредненного абсолютного давления $p_{ср}$ в ВЭЖХ изучено в гораздо меньшей степени.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния давления подвижной фазы в хроматогра-

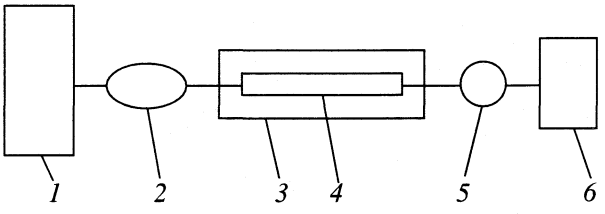



**Рис. 1.** Схема хроматографической установки для исследования зависимости адсорбции от давления и температуры: *1* – насос, *2* – кран Реодайн, *3* – термостат, *4* – хроматографическая колонка, *5* – игольчатый вентиль, *6* – детектор.

фической колонке и ее температуры на удерживание и сорбцию органических веществ в ВЭЖХ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема хроматографической установки для изучения зависимости удерживания веществ от давления подвижной фазы при разных температурах колонки представлена на рис. 1. В работе использовали насос Phoenix 20 CU (Carlo Erba) и стальную колонку (250 × 4 мм), заполненную силикагелем КСК-2 (средний размер частиц от 50 до 70 мкм). На выходе из колонки (*4*) установили вентиль (*5*) для создания гидродинамического сопротивления и поддержания высокого давления подвижной фазы на выходе колонки. Поскольку гидродинамическое сопротивление колонки было намного меньше сопротивления вентиля (*5*), то перепад давления в колонке $\Delta p$ относительно давления на входе в колонку $p_{вх}$ не превышал 0.1 МПа и им можно было пренебречь. Для регулирования и поддержания постоянной температуры хроматографической колонки в интервале от 20 до 90°C использовали водный термостат U-8. В качестве подвижной фазы использовали *н*-гептан или *н*-декан, объемная скорость подвижной фазы составляла 0.5 см$^3$/мин. В качестве сорбатов исследовали бензол и нафталин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения термодинамических характеристик межмолекулярных взаимодействий между компонентами адсорбционной (хроматографической) системы нами были приняты следующие допущения. Мы считали, что при выбранных параметрах экспериментов хроматографическая система работала в режиме равновесной хроматографии и следовательно диффузионным и кинетическим размыванием хроматографической зоны можно было пренебречь. А линейная скорость ($U_x$, см/мин) продвижения вдоль колонки точки фронта хроматографической зоны с концентрацией $x$ также как в теории идеальной хроматографии описывается уравнением Де Во [7]

$$U_x = U/(\alpha + dn_i^e/dx_i), \qquad (1)$$

где $U$ – объемная скорость подвижной фазы, см$^3$/мин; $\alpha$ – свободный объем колонки, включающий объем пор адсорбента, на единицу длины колонки, см$^3$/см; $n_i^e$ – избыточная адсорбция сорбата $i$ на единицу длины колонки, моль/см; $x_i$ – равновесная концентрация сорбата $i$ в подвижной фазе, моль/см$^3$ [8–11].

Как следует из уравнения (1)

$$dn_i^e/dx_i = (U/U_x) - \alpha. \qquad (2)$$

**Таблица 1.** Разность избыточных объемов адсорбции чистых компонентов для разных систем

| Система | $V_r^e$, см$^3$/моль |
|---|---|
| Бензол–гексан | 0.012 |
| Бензол–*н*-декан | 0.009 |
| Нафталин–*н*-гептан | 0.012 |

**Таблица 2.** Зависимость коэффициента селективности адсорбции ($\alpha_{н/б}$) от температуры и давления для системы нафталин–бензол

| $p$, МПа | $\alpha_{н/б}$ | | |
|---|---|---|---|
| | 30°C | 65°C | 90°C |
| 0 | 2.19 | 2.78 | 3.22 |
| 10 | 2.20 | 2.67 | 3.18 |
| 20 | 2.19 | 2.61 | 3.14 |
| 30 | 2.15 | 2.56 | 3.14 |
| 40 | 2.13 | 2.47 | 3.09 |

Зависимость между константой адсорбционного равновесия ($K$) и избыточной адсорбцией $n_i^e$ сорбатов можно описать уравнением изотермы сорбции [12, 13]

$$(x_1^s\gamma_1^s/x_1\gamma_1)[(1-x_1)\gamma_2/(1-x_1^s)\gamma_2^s]m_2/m_1 = \exp[(\phi_2^\circ - \phi_1^\circ)/m_1RT] = K, \qquad (3)$$

где $x_i$ и $x_i^s$ – мольная доля $i$-го компонента в подвижной фазе и адсорбционном слое соответственно; $\gamma_i$ и $\gamma_i^s$ – коэффициенты активности $i$-го компонента в подвижной фазе и адсорбционном слое соответственно; $\phi_i^\circ$ – изменение энергии Гиббса системы при смачивании адсорбента чистым $i$-м компонентом; $R$ – газовая постоянная; $T$ – абсолютная температура адсорбционной системы; $m_i$ – предельная величина адсорбции (емкость адсорбционного слоя) $i$-го компонента.

В небольшом интервале концентраций, при $x_1 \longrightarrow 0$, $x_1^s = n_1^e/m_1$, $\gamma_2/\gamma_2^s \longrightarrow 1$ и (3) превращается в уравнение

$$n_1^e\gamma_1^s/m_2\gamma_1x_1 = \exp[(\phi_2^\circ - \phi_1^\circ)/m_1RT] = K. \qquad (4)$$

Поскольку в работе использовали малые количества сорбатов можно принять допущение о том, что мы работали в линейной области изотермы сорбции, т.е. в области Генри. Тогда производная избыточной сорбции ($dn_i^e$) по равновесной концентрации ($dx_i$) постоянна $dn_i^e/dx_i$ = const и

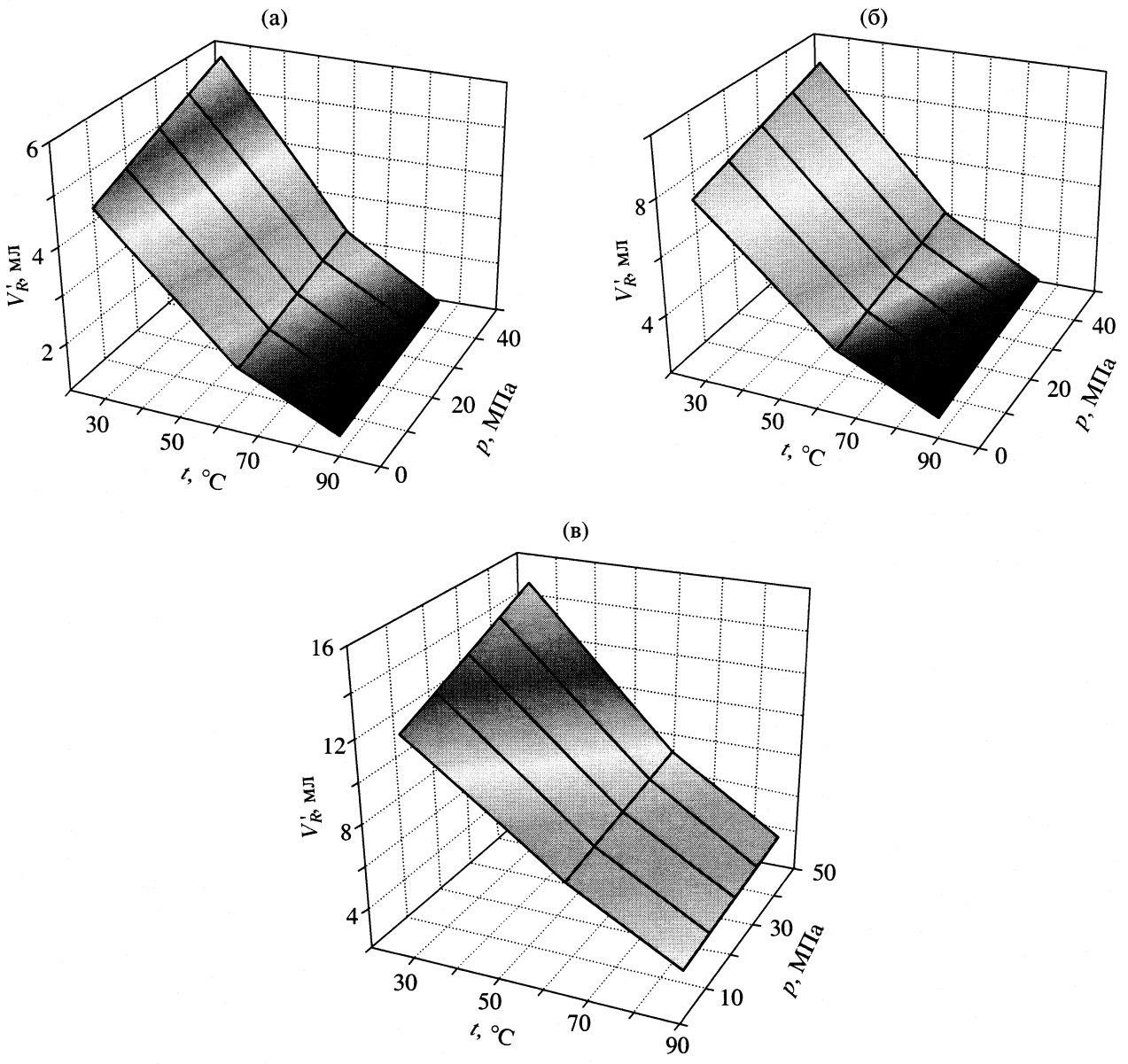



**Рис. 2.** Зависимость исправленного объема удерживания ($V'_R$) бензола на гидроксилированном силикагеле КСК-2 от давления ($p$) и температуры ($t$) при элюировании *н*-гептаном (а), *н*-деканом (б) и *н*-гептаном (в).

$$K_{\text{Н}} = Km_2\gamma_1/\gamma_1^s, \quad (5)$$

где $K_{\text{Н}}$ – константа Генри.

Известно, что удельный исправленный объем удерживания пропорционален константе адсорбционного равновесия сорбата [14, 15]. Из уравнений (2) и (5) следует, что

$$K_{\text{Н}} = V_R - \alpha = V'_R. \quad (6)$$

Также известна связь термодинамической константы адсорбционного равновесия ($K$) с давлением ($p$) и температурой ($T$) системы [16]

$$d\ln K/dp = V_r^e/m_1RT, \quad (7)$$

где $V_r^e$ – разность избыточных объемов для адсорбции из чистых компонентов, $m_1$ – емкость адсорбционного слоя по отношению к $i$-му компоненту.

Тогда из уравнений (5)–(7) мы можем установить следующую зависимость:

$$d\ln K/dp = \gamma_1^s/\gamma_1 m_2(dK_{\text{Н}}/dp) \quad (8)$$

или

$$\gamma_1^s m_1/\gamma_1 m_2[\delta V'_R/\delta p]_{T,m} = V_r^e/m_1RT. \quad (9)$$

**Таблица 3.** Расчет теплот адсорбции ($Q$, кДж/моль) и изменений стандартной энтропии при адсорбции ($\Delta S°$, Дж/(моль K)) по данным ВЭЖХ на силикагеле КСК-2

| $p$, МПа | $Q$ | $-\Delta S°$ | $Q$ | $-\Delta S°$ | $Q$ | $-\Delta S°$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Бензол–*н*-гексан | | Бензол–*н*-декан | | Нафталин–*н*-гексан | |
| 0 | 19.11 | 58.12 | 16.95 | 46.709 | 15.29 | 37.562 |
| 10 | 19.26 | 58.085 | 17.01 | 46.422 | 15.59 | 38.07 |
| 20 | 19.56 | 58.609 | 16.85 | 45.566 | 16.09 | 39.237 |
| 30 | 19.75 | 58.759 | 16.76 | 44.913 | 16.54 | 40.287 |
| 40 | 20.30 | 59.977 | 16.72 | 44.490 | 16.94 | 41.17 |

Уравнение (9) позволило рассчитать разность избыточных объемов адсорбции компонентов системы, если коэффициент взаимного замещения $m_2/m_1$ и отношение коэффициентов активности известны.

Величины $V_r^e$, рассчитанные для исследованных систем при условии, что $m_2/m_1 \approx (V_{m_2}/V_{m_1})^{2/3}$ (где $V_m$ – мольный объем), представлены в табл. 1.

Коэффициенты селективности хроматографического удерживания в зависимости от температуры и давления представлены в таблице 2.

Экспериментальные зависимости хроматографического удерживания сорбатов от давления при заданных температурах хроматографической колонки представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что объем удерживания (адсорбция) исследованных сорбатов зависит не только от температуры (обратнопропорционально), но и от давления (прямопропорционально). Причем при более низких температурах эта зависимость проявляется в большей степени.

Из экспериментальных зависимостей удерживания ($V'_R$) от температуры по уравнению [17]

$$\ln\frac{V'_r}{T} = \frac{Q}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S°}{R} \qquad (10)$$

рассчитали теплоты адсорбции ($Q$) и изменения стандартной энтропии ($\Delta S°$) при адсорбции (табл. 3).

Из результатов расчета, приведенных в табл. 3 видно, что значения теплот адсорбции увеличиваются с увеличением давления в системах бензол–гексан и нафталин–гексан, а для системы бензол–*н*-декан наблюдается обратное – значения теплот адсорбции ненамного, но уменьшаются. Для абсолютных значений изменения стандартной энтропии при адсорбции наблюдаются аналогичные зависимости.

Таким образом, даже использование стандартного хроматографического оборудования позволяет быстро получить надежные физико-химические данные, часто практически недоступные для получения другими методами. Следует также отметить, что в настоящее время имеются технические возможности создавать давление в хроматографических колонках до 1000 атм и экспрессно измерять при них термодинамические характеристики сорбции различных веществ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Зверев С.И., Ларионов О.Г., Чмутов К.В.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 54. С. 1556.
2. *Chuduk N.A., Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* // J. Coll. Interface Sci. 1981. V. 48. № 1. P. 149.
3. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Сыроватская Е.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1658.
4. *Ланин С.Н., Леденкова М.Ю., Никитин Ю.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 38. № 5. С. 296.
5. *Lanin S.N., Ledenkova M.Yu., Nikitin Yu.S.* // Mendeleev Commun. 2000. № 1. P. 37.
6. *Knox J.H., Pryde A.* // J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 171.
7. *De Vault D.* // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 592.
8. *Smit W.M.* // Disc. Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 38.
9. *Smit W.M., Van Den Hoek A.* // Recuil trav. Chim. 1957. V. 76. P. 563.
10. *Bayle G.G., Klinkenberg A.* // Ibid. 1957. V. 76. P. 593.
11. *Klinkenberg A., Bayle G.G.* // Ibid. 1957. V. 76. P. 607.
12. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. 179 с.
13. *Елович С.Ю., Ларионов О.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. Т. 192. № 2. С. 209.
14. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
15. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 270 с.
16. *Авраменко В.А., Глущенко В.Ю., Жидачевская В.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 931.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 448 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1108–1112

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.039

# СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ВОДЫ ЧЕРЕЗ СУЛЬФОКАТИОНИТОВУЮ МЕМБРАНУ МФ-4СК

© 2003 г. М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, О. М. Иванчук, С. В. Прокунин

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Поступила в редакцию 10.09.2002 г.

Представлены результаты определения проницаемости мембраны МФ-4СК (аналог Nafion) по воде с использованием методики испарения воды с поверхности мембраны и методики изотопных меток. Установлено, что вторая методика обеспечивает получение достоверных результатов. Показано, что скорость изотопного обмена водорода и кислорода воды через мембрану одинакова в пределах точности эксперимента. Сделано заключение о том, что перенос изотопа осуществляется за счет молекулярной диффузии воды через мембрану.

Перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа Nafion (отечественный аналог – МФ-4СК) находят широкое применение в различных технологических процессах. В частности, мембраны такого типа широко используются при изготовлении электролизеров и топливных элементов с твердополимерным электролитом [1, 2]. Именно этим обусловлено большое количество публикаций, посвященных исследованию структуры, свойств и массообменных характеристик этих мембранных систем [3–9]. В последние годы появилась возможность использования мембран типа Nafion для осуществления принципиально иного процесса, а именно – разделения изотопов водорода методом химического изотопного обмена в системе вода–водород [10–12]. Изотопный обмен между водородом и жидкой водой проходит в две стадии

$$H_2O(\text{пар}) + HX(\text{г}) \overset{\text{Cat.}}{\Leftrightarrow} HXO(\text{пар}) + H_2(\text{г}), \quad (1)$$

$$HXO(\text{пар}) + H_2O(\text{ж}) \Leftrightarrow H_2O(\text{пар}) + HXO(\text{ж}), \quad (2)$$

$$H_2O(\text{ж}) + HX(\text{г}) \overset{\text{Cat.}}{\Leftrightarrow} HXO(\text{ж}) + H_2(\text{г}). \quad (3)$$

Первая стадия (1) проходит в присутствии катализатора, а вторая (2) – фазовый изотопный обмен воды – катализатора не требует.

Химический изотопный обмен (3) в целом протекает в условиях противотока воды и водорода, и для его осуществления используются различные контактные устройства. Отличительной особенностью контактных устройств мембранного типа (рис. 1) является то, что катализатор, находящийся в рабочей камере, через которую проходит парогазовый поток, изолирован от потока жидкой воды мембраной, проницаемой для молекул воды. В парогазовом пространстве происходит стадия каталитического изотопного обмена, а мембрана обеспечивает протекание фазового изотопного обмена. В связи с этим, важной характеристикой мембраны является ее проницаемость по воде. В [13, 14] было показано, что при электролизе перенос водорода из анодного пространства в катодное осуществляется в виде сольватированных протонов, причем каждый $H^+$ переносит в среднем 3–4 молекулы воды. Однако при проведении химического изотопного обмена в контактных устройствах мембранного типа важной характеристикой становится скорость переноса воды через мембрану в отсутствии электрического тока. В связи с этим, цель настоящей

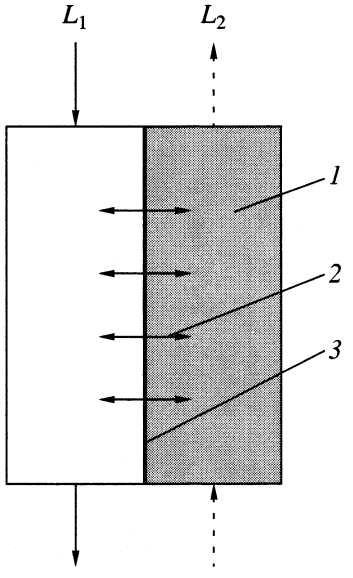



**Рис. 1.** Принципиальная схема контактного устройства мембранного типа: *1* – зона каталитического изотопного обмена, *2* – зона фазового изотопного обмена (⟷), *3* – мембрана.

работы – исследование диффузионного переноса воды в мембране типа Nafion.

Экспериментальная часть работы проводилась с использованием термостатируемой ячейки, аналогичной контактному устройству мембранного типа (рис. 1), из которого был удален катализатор. Она состоит из двух рабочих камер объемом $V_{яч}$ = 6 см$^3$ каждая, разделенных между собой мембраной МФ-4СК толщиной 250 мкм и площадью 42.3 см$^2$. В работе представлены результаты определения проницаемости мембраны по воде ($W_{H_2O}$) с использованием двух различных методик.

*Первая методика* основана на определении скорости испарения воды с поверхности мембраны. При этом в одну из камер ячейки подавали поток жидкой воды ($L_1$), а в другую – противотоком поступал поток сухого воздуха ($L_2$). По мере прохождения через ячейку воздух насыщался парами воды, отводимыми с поверхности мембраны, которые затем конденсировали. После установления необходимого температурного режима в контактном устройстве мембранного типа через равные промежутки времени в течение 1–2 ч производили отбор конденсата. На рис. 2 представлена типичная зависимость количества сконденсированных паров воды от потока газа-носителя, которая имеет вид кривой с насыщением. За проницаемость мембраны по воде ($W^I_{H_2O}$) принимали максимальное количество паров воды, отводимое с единицы поверхности мембраны в единицу времени при заданной температуре. Значения проницаемости мембраны по воде, полученные по данной методике при 333 и 363 K составили $3.8 \times 10^{-2}$ и $6.5 \times 10^{-2}$ моль/(с м$^2$).

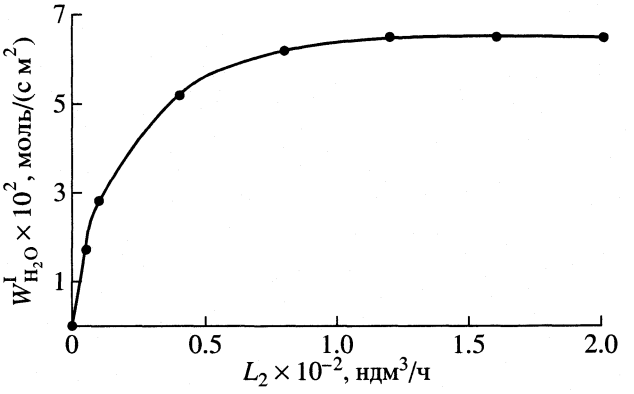



**Рис. 2.** Зависимость скорости отвода паров воды с поверхности мембраны МФ-4СК ($W^I_{H_2O}$) от потока газа-носителя ($L_2$) при 363 K.

*Вторая методика* основана на использовании изотопных меток. В данной серии экспериментов в одну из рабочих камер ячейки подавали поток жидкой воды с природным изотопным составом ($L_1$), а через вторую циркулировал замкнутый поток воды с измененным изотопным составом ($L_2$). Для того, чтобы в ходе эксперимента изотопный состав воды в циркулирующем контуре практически не изменялся, объем воды в нем существенно превышал поток природной воды и составлял 1500 см$^3$. Кроме того, для уменьшения градиента концентраций во второй рабочей камере величина потока $L_2$ существенно превышала $L_1$. Отбор проб из потока $L_1$ осуществлялся через 1.5 ч после установления в системе заданного температурного режима. В качестве потока $L_2$ использовали воду, обогащенную дейтерием (HDO) и содержащую тритий на уровне $10^{-3}$ Ки/дм$^3$ (HTO), а также тяжелым изотопом кислорода ($H_2O^{18}$). Изотопный анализ по дейтерию проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ДСФ-8-3, по тритию – сцинтилляционным методом с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика СЖС-04К, а по кислороду – на масс-спектрометре МИ-1309. Средняя относительная ошибка анализа во всех случаях не превышала 5%.

С использованием второй методики проведено определение константы скорости изотопного обмена водорода воды в диапазоне температур от 298 до 343 K и значениях потока $L_1$ = 150, 300 и 600 мл/ч. Для определения экспериментальной константы скорости изотопного обмена ($k$, с$^{-1}$) использовали уравнение кинетики изотопного обмена первого порядка [15]

$$-\ln(1 - F) = k\tau, \qquad (4)$$

где $F$ – степень обмена, а $\tau$ – время контакта (с), рассчитываемое как отношение потока $L_1$ к объему рабочей камеры контактного устройства мембранного типа $V_{яч}$.

Степень обмена рассчитывали по формуле

$$F = (x_1 - x_0)/(x_2 - x_0), \qquad (5)$$

где $x_1$– концентрация тяжелого изотопа на выходе из контактного устройства мембранного типа в потоке $L_1$; $x_2$ – в потоке $L_2$, $x_0$ – природная концентрация тяжелого изотопа в воде. Для дейтерия и трития принимали $x_0 \approx 0$.

На рис. 3 представлен пример определения экспериментальной константы скорости изотопного обмена при 298 K и различных значениях концентрации дейтерия в циркулирующем потоке $L_2$. Как видно из представленных данных, все экспериментальные точки хорошо описываются одной прямой, что свидетельствует о том, что исходная концентрация тяжелого изотопа в системе не оказывает влияния на кинетику изотопного обмена водорода воды через мембрану.

С использованием полученных значений экспериментальной константы скорости обмена рас-

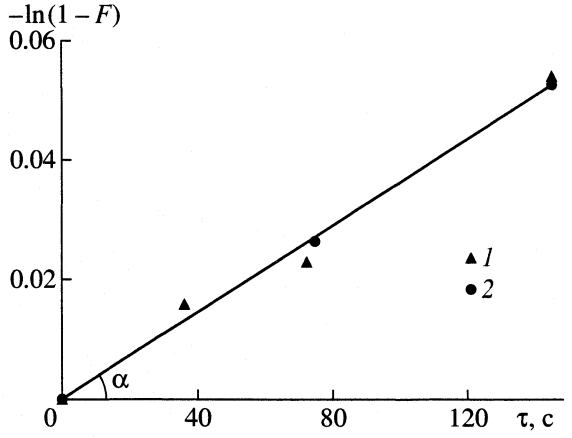



**Рис. 3.** Определение константы скорости изотопного обмена; [$D_{исх}$] = 35.2 (*1*), 16.5 ат. % (*2*); tgα = *k*.

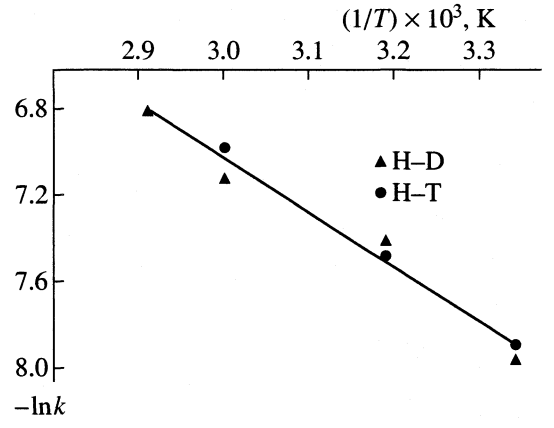



**Рис. 4.** Температурная зависимость константы скорости изотопного обмена водорода на мембране МФ-4СК; $E_{акт}$ = 21 ± 2 кДж/моль.

считывали проницаемость мембраны ($W^{II}_{H_2O}$) по формуле

$$W^{II}_{H_2O} = kV_{яч}/S_м, \quad (6)$$

где $V_{яч}$ – объем рабочей камеры ячейки, $S_м$ – площадь поверхности мембраны.

В табл. 1 представлены значения константы скорости изотопного обмена водорода и проницаемости мембраны по воде, полученные для изотопных смесей H–D и H–T. Как видно из представленных данных, обе эти величины, как для дейтерия, так и для трития в пределах точности эксперимента совпадают.

Представляется интересным сравнить результаты, полученные по первой и второй методике. При сравнении данных, полученных по первой и второй методике видно, что при 333 K проницаемость, определенная методом испарения $W^{I}_{H_2O}$ = $= 3.8 \times 10^{-2}$ моль/(с м$^2$) существенно ниже полученной методом изотопных меток $W^{II}_{H_2O} = 9.2 \times$ $\times 10^{-2}$ моль/(с м$^2$). Отсюда следует, что в первом случае существенное влияние на измеряемую величину оказывает стадия испарения воды с поверхности мембраны, что создает дополнительное сопротивление массопереносу. Таким образом, можно заключить, что данный метод является непригодным для определения характеристик самой мембраны. Поэтому все дальнейшие рассуждения будут проводиться с использованием данных, полученных методом изотопных меток.

С использованием данных табл. 1 получено значение наблюдаемой энергии активации процесса переноса воды через мембрану (рис. 4), которое составило $E_{акт}$ = 20 ± 2 кДж/моль. Это позволяет предположить, что перенос воды в мембране осуществляется за счет диффузии, осложненной химической составляющей, что хорошо согласуется с кластерно-канальной теорией, согласно которой вода в мембране находится в связанном состоянии [3, 5–7].

Химический состав боковых цепей полимера, образующего мембрану МФ-4СК (–[O–$CF_2$–$CF(CF_3)$]$_m$–O–$CF_2$–$CF_2$–$SO_3H$), а также данные [9, 13, 14], позволяют предположить, что перенос изотопов водорода в наших экспериментах может осуществляться за счет протонного обмена. Для проверки этого предположения нами проведен тестовый эксперимент с использованием в качестве потока $L_2$ воды с измененным изотопным составом как по дейтерию, так и по тяжелому изотопу кислорода $O^{18}$. Как видно из данных табл. 2, полученные значения константы скорости изотопного обмена и проницаемости мембраны в пределах точности эксперимента совпадают с полученными ранее в системах H–D и H–T. Поскольку перенос изотопа $O^{18}$ может происходить только за счет молекулярной диффузии, совпадение значений *k* и $W^{II}_{H_2O}$ свидетельствует о том, что изотопный обмен водорода и кислорода воды через мембрану осуществляется путем переноса воды в молекулярной форме.

Используя полученные данные, можно оценить значения коэффициента диффузии воды через мембрану. Приняв на основании вышеизложенного, что перенос воды через мембрану осуществляется путем молекулярной диффузии, можно воспользоваться законом Фика [16]

$$M = DF\Delta c\tau/\delta, \quad (7)$$

где *M* – количество вещества, диффундирующего через мембрану, моль; *D* – коэффициент диффузии, см$^2$/с; *F* – диффузионная поверхность, см$^2$; $\Delta c$ – изменение концентрации вещества по толщине

**Таблица 1.** Зависимость экспериментальной константы скорости изотопного обмена водорода и проницаемости от температуры

| $T$, K | $k \times 10^4$, $c^{-1}$ | $W^{П}_{H_2O} \times 10^2$, моль/(с м$^2$) | $k \times 10^4$, $c^{-1}$ | $W^{П}_{H_2O} \times 10^2$, моль/(с м$^2$) |
|---|---|---|---|---|
| | Система H–D | | Система H–T | |
| 298 | 3.5 ± 0.3 | 2.7 ± 0.4 | 3.7 ± 0.2 | 2.9 ± 0.2 |
| 313 | 5.6 ± 0.3 | 4.4 ± 0.4 | 5.6 ± 0.2 | 4.4 ± 0.1 |
| 333 | 9.1 ± 0.5 | 7.1 ± 0.4 | 9.3 ± 0.4 | 7.3 ± 0.3 |
| 343 | 11.6 ± 0.4 | 9.1 ± 0.3 | – | – |

**Таблица 2.** Сравнение характеристик изотопного обмена воды через мембрану МФ-4СК в различных изотопных системах при 298 K

| Изотопная система | $k \times 10^4$, $c^{-1}$ | $W^{П}_{H_2O} \times 10^2$, моль/(с м$^2$) | $D \times 10^6$, см$^2$/с |
|---|---|---|---|
| $H_2O$–HDO | 3.5 ± 0.3 | 2.7 ± 0.4 | 4.8 ± 0.4 |
| $H_2O$–HTO | 3.7 ± 0.2 | 2.9 ± 0.2 | 4.9 ± 0.4 |
| $H_2O^{16} - H_2O^{18}$ | 3.5 ± 0.2 | 2.7 ± 0.2 | 4.5 ± 0.4 |

мембраны, моль/см$^3$; $\tau$ – время контакта, с; $\delta$ – толщина мембраны, см.

Поскольку проницаемость характеризует максимальное количество вещества, диффундирующего через единицу поверхности мембраны, а перенос изотопозамещенных молекул воды ($j$) пропорционален движущей силе, то можно записать

$$j = M/\tau = W^{П}_{H_2O} S_м (x_2 - x_1), \qquad (8)$$

где $x_1$ и $x_2$ – концентрации тяжелого изотопа в потоках $L_1$ и $L_2$ соответственно (мол. доли).

Следует обратить внимание на то, что диффузия воды в МФ-4СК проходит не по всему объему мембраны, а только по каналам, образованным кластерами воды [3]. Исходя из известных свойств мембраны типа Nafion [3], мы принимаем влагосодержание мембраны 20 % мас. и цилиндрическую форму каналов, откуда получаем, что диффузионная поверхность $F$ составляет 27% от геометрической поверхности мембраны $S_м$.

Тогда, выражение для расчета коэффициента диффузии воды через мембрану принимает вид:

$$D = W^{П}_{H_2O}(x_2 - x_1)\delta/(0.27\Delta c), \qquad (9)$$

где $\Delta c$ – разность концентраций тяжелого изотопа в потоках $L_2$ и $L_1$, моль/см$^3$.

Коэффициенты диффузии воды, рассчитанные по (9), представлены в табл. 2. Представляется интересным сравнить эти значения с литературными данными, относящимися к переносу изотопа для аналогичной мембраны в условиях электропереноса. По данным [9], коэффициенты диффузии воды, рассчитанные при электролизе 0.1 и 1.0 М растворов $H_2SO_4$ (плотность тока 1.27 мА/см$^2$) при температуре ~20°C, составили $5.1 \times 10^{-6}$ и $5.3 \times 10^{-6}$ см$^2$/с. Как отмечают авторы, при столь малом значении плотности тока влиянием электропереноса можно пренебречь. Из сравнения видно, что значения коэффициентов диффузии воды, представленные в [9], в пределах точности эксперимента совпадают с полученными нами данными для всех исследованных изотопных систем.

Следует также отметить, что мембрана представляет собой аналог 3 М серной кислоты с преобладанием ионов $HSO_4^-$, а не $SO_4^{2-}$ [9]. По данным [9], коэффициент диффузии протонов в мембране при такой концентрации $H_2SO_4$ оказывается приблизительно в 5 раз меньше, чем коэффициент диффузии воды и составляет $\approx 10^{-6}$ см$^2$/с, что объясняется наличием ионов водорода в мембране в связанном состоянии. По-видимому, этим обстоятельством обусловлено то, что в рамках данной работы нами не было зафиксировано наличие протонной проводимости мембраны в отсутствии электрического тока.

Таким образом, методика, основанная на изотопном обмене, является корректной для определения проницаемости мембраны по воде. Полученные по этой методике данные показывают, что перенос водорода и кислорода воды через мембрану осуществляется за счет молекулярной диффузии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение. Справочник. М.: Химия, 1989. 292 с.
3. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* // J. of Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307.
4. *Sakai T., Takanaka H., Torikai E.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 1. P. 88.
5. *Maurits K.A., Hora C.J., Hopfinger A.J.* // Advances in Chemistry Series. 1980. № 187. P. 123.
6. *Чибирова Ф.Х., Захарьин Д.С., Седов В.Е. и др.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 8. С. 1137.
7. *Гостев Б.В., Островский В.Е.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 668.

8. *Ермакова Л.Э., Киприанова А.А., Сидорова М.П. и др.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 6. С. 768.
9. *Verbugge M.W., Hill R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 4. P. 1131.
10. *Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Коригодский А.Р. и др.* // Хим. пром-сть. 1999. № 4. С. 251.
11. *Растунова И.Л., Розенкевич М.Б.* // Там же. 2001. № 4. С. 23.
12. *Растунова И.Л., Розенкевич М.Б.* // Сб. докл. 6-й Всерос. науч. конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2001. С. 167.
13. *Морозов А.В., Розенкевич М.Б.*// Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2153.
14. *Морозов А.В., Порембский В.И., Розенкевич М.Б., Фатеев В.Н.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 3075.
15. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.
16. *Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1966. 848 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1113–1117*

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

*УДК 542.3*

# ПЬЕЗОКВАРЦЕВОЕ МИКРОВЗВЕШИВАНИЕ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ – НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

**© 2003 г. В. Н. Гребенников, П. А. Манорик, А. В. Шульженко, М. А. Федоренко**

*Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев*

Поступила в редакцию 26.08.2002 г.

Дано теоретическое обоснование метода пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле. Показана перспективность применения метода для изучения магнитных свойств материалов и их изменений при химических превращениях. На экспериментальной установке проиллюстрировано применение нового метода для изучения коррозии мелкодисперсных порошков состава $Fe_{14}Nd_2B$ и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$.

Пьезокварцевые резонаторы (ПКР) АТ-среза, как высокодобротные электромеханические системы, способны с высокой чувствительностью реагировать на акустические нагрузки, вызванные изменениями геометрических параметров или упругих свойств их пьезоэлементов. Поэтому они получили широкое применение в различных измерительных устройствах в качестве первичных преобразователей. Постоянное расширение областей применения ПКР, в том числе в физико-химических исследованиях, свидетельствует о том, что возможности их далеко не исчерпаны.

Так, в работах [1–3] методом пьезокварцевого микровзвешивания были проведены исследования взаимодействия порошков некоторых магнетиков, закрепленных на поверхностях электродов ПКР, с неоднородным магнитным полем (НМП). Измерения показали, что независимо от природы исследованных материалов (диа-, пара- или ферромагнетик) величина отклика пьезокварцевых весов в НМП изменялась пропорционально массе образцов при постоянном градиенте магнитного поля, а при постоянной массе магнетика – линейно зависела от величины градиента поля. Знак и величина тангенса угла наклона прямых, отражающих изменение величины отклика пьезокварцевых весов в НМП от изменений массы магнетика и градиента магнитного поля, определялись природой магнетика. Так как величины откликов ПКР для разных магнетиков в НМП существенно отличаются от полученных в отсутствие поля, то было предложено использовать это отличие для измерений магнитных свойств материалов различной природы или следить за их изменением во времени в НМП, работая с массами образцов в микро- или нанограммовом диапазонах.

Однако полученные экспериментальные зависимости в НМП не могут быть объяснены исключительно с позиций классических представлений [4, 5], в рамках которых величина отклика ПКР АТ-среза пропорциональна только массе вещества на поверхности его электродов, а соответствующее изменение акустической нагрузки резонатора при вариации массы вещества связано с изменением основного частотно-задающего геометрического параметра пьезокристалла [5–7]. Они также не могут быть объяснены только с позиций тензочувствительности ПКР [5, 7, 8], согласно которым, величина отклика ПКР пропорциональна механическому усилию, непосредственно прикладываемому к свободным от упругих колебаний периферийным областям пьезорезонатора, а изменение акустической нагрузки резонатора при изменении силового воздействия обусловливается вариациями упругих свойств активной области пьезокристалла [5, 8–10].

Обнаруженное явление и установленные зависимости в присутствии НМП могут найти дальнейшее применение для исследования магнитных свойств новых материалов и определения кинетических параметров гетерофазных химических реакций с их участием в количествах, не превышающих $10^{-6}$–$10^{-8}$ г. Поэтому в данной работе предпринята попытка его теоретического обоснования и объяснения установленных зависимостей, а также экспериментальной проверки возможности использования их для практических целей. На основе полученных результатов предложен метод

пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле (ПМВ в НМП).

## ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Предлагаемый метод основан на положениях теории распространения упругих волн малой амплитуды в анизотропной среде [5, 6], согласно которым, резонансная частота ПКР АТ-среза без внешней акустической нагрузки, совершающего колебания сдвига по толщине, в упрощенном виде, определяется соотношением

$$f = \frac{n}{2h}v = \frac{n}{2h}\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где $n$ – номер гармоники колебаний ПКР, $h$ – основной геометрический размер ПКР, задающий собственную частоту его колебаний; $v$ – скорость распространения упругих волн, определяемая плотностью кварца $\rho$ и параметром $c$, характеризующим его упругие свойства.

Поскольку упругие колебания в пьезокристалле вследствие прямого и обратного пьезоэффектов взаимосвязаны с электрической поляризацией и механическим напряжением, то малые дополнительные деформации колеблющейся пьезокварцевой пластины сопровождаются ее дополнительной электрической поляризацией, что связано с вариациями параметра $c$, а результирующее изменение действующего значения его приводит к изменению собственной частоты ПКР [6.10].

Таким образом, как следует из (1), влиять на собственную частоту колебаний пьезоэлемента можно по отдельности, выборочно воздействуя на величину $h$ или $c$, либо воздействуя на них одновременно.

Частотно-задающий размер обычно изменяют нанесением на поверхность электродов ПКР вещества определенной массы, а при приложении же некоторой дополнительной силы $F$ к прочно закрепленному на электроде пьезоэлемента веществу, можно влиять в некоторых пределах на изменение упругих свойств пьезокристалла. Полагая, что $f = \varphi[h, c(F)]$, согласно (1), можно найти полный дифференциал $df$, учитывая, что частные производные

$$\frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{f_0}{h_0}, \quad \frac{\partial f}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial F} = \frac{\partial f}{\partial F},$$

где $f_0$ – значение частоты колебаний ПКР с частотно-задающим размером $h_0$ при отсутствии вещества. Для вещества массой $dm = \rho s dh$, равномерно распределенного на поверхности электрода площадью $s$, после соответствующих преобразований получим

$$df = -\frac{f_0^2}{\rho N_f}\frac{dm}{s} + f_0 K_F dF, \qquad (2)$$

где $N_f = f_0 h_0$ – частотный коэффициент пьезокварцевой пластины АТ-среза, а $K_F = \frac{1}{f_0}\frac{\partial f}{\partial F}$ – определяет величину коэффициента силочувствительности пластины, и для данного среза зависит от формы пьезоэлемента, способа и места приложения механических усилий [5, 7, 8].

Таким образом, из (2) следует, что при определенных условиях вклад в общее относительное изменение частоты пьезоэлемента могут вносить две компоненты. Вклад первой компоненты определяет изменение собственной частоты колебаний пьезоэлемента вследствие равномерного распределения слоя вещества на поверхности электрода и обусловлен изменением частотно-задающего размера $h$, что используется в классическом варианте метода пьезокварцевого микровзвешивания. Вклад второй компоненты обусловлен изменениями упругости материала пьезоэлемента, которые могут быть инициируемы внешними усилиями, например, растягивающими [5, 7], создающими малые механические напряжения в теле пьезоэлемента. При отсутствии таких механических усилий ($dF = 0$, $dm \neq 0$), как видно из (2), приходим к уравнению Зауэрбрея [4]. Поэтому вторую компоненту при $dF \neq 0$ и $dm = 0$ следует рассматривать как преобразователь сила–частота, в отличие от первой, являющейся преобразователем масса–частота.

Для того чтобы воспользоваться формулой (2), необходимо создать условия ($dF \neq 0$ и $dm \neq 0$), при которых будут работать обе компоненты одновременно. С этой целью, например, образец ферромагнетика определенной массы закрепляется на поверхности электродов пьезоэлемента для создания хорошего акустического контакта с его поверхностью с последующим вводом пьезоэлемента с образцом магнетика в область НМП. Величина возникшей результирующей силы $F$, действующей на образец с ПКР в НМП, зависит от удельной магнитной восприимчивости $\chi$ образца и связана с его массой $m_m$ и величиной градиента магнитного поля известным соотношением [11]:

$$dF = (\chi - \chi_0)H\frac{dH}{dz}dm_m. \qquad (3)$$

Рассмотрим общий случай, когда анализируемый образец массой $m$ представляет собой смесь, один из компонентов которой ферромагнетик с

массой $m_m$, а второй – диамагнетик с массой $m_d$. Объединяя (2) и (3) и полагая, что в уравнении (2) $dm = dm_d + dm_m$, где $dm_d$ и $dm_m$ относятся соответственно к массам диамагнетика и ферромагнетика, получим

$$df = -\frac{f_0^2}{\rho N_f s} dm_d + \left[ f_0 K_F (\chi - \chi_0) H \frac{dH}{dz} - \frac{f_0^2}{\rho N_f s} \right] dm_m. \quad (4)$$

Полученная обобщенная зависимость (4) является теоретической основой метода ПМВ в НМП и качественно согласуется с нашими предыдущими экспериментальными данными [2, 3].

Из уравнения (4) следует, что метод позволяет также определять как удельные магнитные характеристики ферро- и парамагнитных материалов, так и их изменения при химических превращениях. Действительно, при микровзвешивании магнетиков в НМП путем изменения напряженности магнитного поля можно скомпенсировать изменение частоты колебаний пьезоэлемента, достигнув условия $df = 0$. Для упрощения примем, что на поверхности электрода равномерно распределено в виде круга площадью $s$ однородное ферромагнитное вещество ($dm_m \neq 0$, $dm_d = 0$). В этом случае из (4) получаем

$$f_0^2/\rho N_f = (\chi - \chi_0) f_0 K_F s H dH/dz, \quad (5)$$

левая часть которого представляет собой интегральный коэффициент чувствительности резонатора к присоединяемой массе вещества и для пьезокварцевой пластины АТ-среза есть величина постоянная, т.е. $C_0 = 2.27 \times 10^6 f_0^2$ см$^2$ Гц г$^{-1}$. С учетом (1), формулу (5) представим в другом виде:

$$C_0 = (\chi - \chi_0) n \frac{v_0}{2h_0} K_F s H \frac{dH}{dz}. \quad (6)$$

Как следует из (6), результат измерений в НМП не зависит от массы образца ферромагнетика в явном виде, но зависит от его химической природы. Кроме того, измерения целесообразно проводить на высших обертонах, что позволяет снизить величину напряженности магнитного поля.

Данный подход выгодно отличается от известных методов, сравнительный анализ которых дан в [11], прежде всего возможностью с высокой степенью точности измерять частоту пьезокварцевых магнитных весов простыми и доступными методами, работая с веществами, масса которых составляет микро- или нанограммы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемый метод применен нами для исследования коррозии на воздухе мелкодисперсных порошков магнитных материалов на основе сплавов железо–неодим–бор с размерами частиц от нескольких десятков до десятых долей микрометра, которые используются для производства высокоэнергетических постоянных магнитов.

Эти исследования проводили на экспериментальной установке, представляющей собой устройство в виде пьезокварцевых магнитных весов для определения изменений магнитных свойств материалов [12]. Основные составные элементы устройства – постоянный магнит с наполюсными наконечниками для создания неоднородности магнитного поля; испытательная камера, размещаемая между полюсами магнита, а также преобразователь силы взаимодействия образца с НМП в измеряемую величину. Преобразователь представляет собой рабочий автогенератор колебаний, в котором роль частотозадающего элемента выполняет ПКР с исследуемым образцом магнетика. Любые изменения силы взаимодействия образца с НМП, обусловленные изменениями как начальной массы образца, так и его магнитных характеристик, приводят к частотной или амплитудной модуляции выходного сигнала рабочего автогенератора.

Сам ПКР выполнен в виде высокочастотного пьезокварцевого резонатора АТ-среза с колебаниями сдвига по толщине. Тем самым достигается высокая чувствительность устройства к изменениям массы образца и силы, возникающей при взаимодействии образца с НМП, а также практически полностью исключается влияние температуры на результаты измерений вследствие малой величины температурного коэффициента частоты ПКР. Опорный и рабочий автогенераторы, входящие в состав устройства, связаны между собой по дифференциальной схеме с помощью формирователя сигнала разностной частоты, который через буферные элементы имеет выход для подключения через контроллер к ЭВМ. Система термостатирования обеспечивает постоянство температуры с точностью ±0.1 K внутри испытательной камеры, где располагаются рабочий и опорный ПКР. В эксперименте применяли ПКР типа РК-169 с номинальной частотой 10.000 МГц и посеребренными электродами диаметром 6.0 мм. В работе [12] дано подробное описание конструкции установки и методики проведения измерений.

В качестве объектов для изучения нами выбраны свежеприготовленные мелкодисперсные порошки состава $Fe_{14}Nd_2B$ и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$, о коррозионной стойкости которых судили по их кинетическим кривым в НМП, характеризующим эволюцию микрочастиц в воздушно-газовой среде,

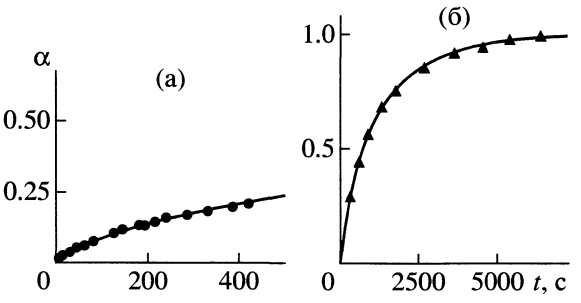



**Рис. 1.** Кинетические кривые $\alpha = \varphi(t)$, полученные методом пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле для образцов мелкодисперсных порошков $Fe_{14}Nd_2B$ (а) и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ (б) с массой $3 \times 10^{-7}$ г.

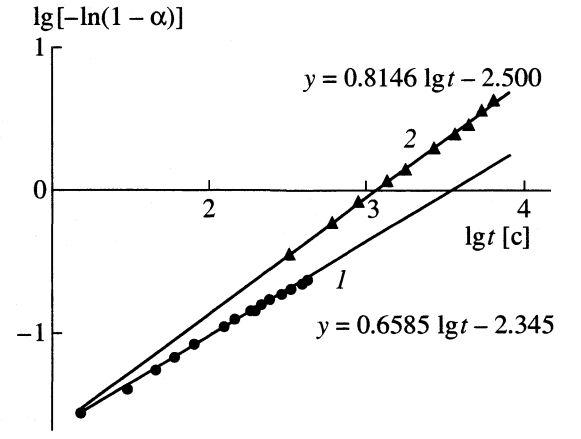



**Рис. 2.** Зависимости $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ от $\lg t$ для соответствующих экспериментальных кинетических кривых $\alpha = \varphi(t)$ для образцов мелкодисперсных порошков $Fe_{14}Nd_2B$ (*1*) и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ (*2*).

создаваемой в испытательной камере устройства при относительной влажности 37% и $T = 288.0$ K. Согласно данным [13], такие материалы в указанных условиях подвержены коррозии, в качестве конечных продуктов образуются гидрооксиды неодима и железа.

Поскольку коррозия мелкодисперсного порошка начинается сразу при его контакте с воздушно-газовой средой, были приняты меры для защиты порошка от воздействия внешней среды. Все операции по нанесению образца на поверхность электрода рабочего ПКР и размещения ПКР с образцом в измерительной камере проводили в боксе в атмосфере осушенного инертного газа. После загрузки камеру герметично закрывали и размещали в измерительном блоке устройства. Количество порошка, нанесенного на поверхность электрода ПКР, определяли по измерению разности частот ПКР в отсутствие НМП до и после нанесения образца, что соответствовало измеренной разности частот $\Delta f = -310$ Гц (масса образца $3 \times 10^{-7}$ г).

После ввода испытательной камеры в область НМП частота рабочего ПКР с образцом скачком возросла в соответствии с выражением (4). С целью получения кинетических кривых образец мелкодисперсного порошка, находящийся в испытательной камере, приводили в контакт с воздушно-газовой средой, после чего дальнейшее нахождение образца в НМП в испытательной камере при постоянных значениях температуры и относительной влажности сопровождалось монотонным уменьшением частоты рабочего ПКР, что свидетельствовало об увеличении доли прореагировавшего порошка.

При выборе кинетической модели реакции твердого тела с газообразным реагентом, а также для количественного описания полученных экспериментальных кинетических данных (рис. 1), характеризующих эволюцию порошков состава $Fe_{14}Nd_2B$ и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ в воздушно-газовой среде, было использовано уравнение Б.В. Ерофеева [14].

Кинетические параметры для таких процессов могут быть определены из линейной зависимости $\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg k + \eta \lg t$, где $\alpha$ – доля прореагировавшего магнетика к моменту времени $t$, вычисляемая из результатов измерений в НМП согласно формуле $\alpha = 1 - (\Delta f_i/\Delta f_0)$; $\Delta f_i$ – текущее значение изменения частоты ПКР для массы образца магнетика в НМП, $\Delta f_0$ – максимальное показание измерительного устройства с образцом в НМП в начале эксперимента, $k$ и $\eta$ – кинетические параметры топохимической реакции. Эта зависимость представлена на рис. 2. На основании полученных кинетических параметров реконструированы теоретические кривые как функция $\alpha = \varphi(t)$ и сопоставлены с экспериментальными данными, которые также представлены на рис. 1. Видно, что доля прореагировавшего магнетика к моменту времени $t$ для частиц $Fe_{14}Nd_2B$ меньше, чем для $Fe_{77}Nd_{15}B_8$. По-видимому, это связано с образованием на поверхности частиц состава $Fe_{14}Nd_2B$ сплошного плотного слоя твердого продукта, состоящего из смеси гидрооксидов неодима и железа, который приводит к торможению окислительно-восстановительных процессов. В случае же частиц состава $Fe_{77}Nd_{15}B_8$, обогащенных неодимом, на поверхности реагирующих частиц образуется рыхлый, менее плотный слой твердого продукта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grebennikov V.N., Manorik P.A.* First International Conference on Inorganic Materials, 16–19 September 1998, France, 1998. P. 133.

2. *Grebennikov V.N., Manorik P.A., Sokyrko V.S.* // Abstr. of 28th Intern. vacuum microbalance techniques conference. Kyiv, 1999. P. 72.
3. *Гребенников В.Н., Манорик П.А., Сокирко В.С.* // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 11. С. 30.
4. *Sauerbrey G.* // Z. Physik. 1959. B. 155. S. 206.
5. *Малов В.В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
6. *Смагин А.Г.* Прецизионные кварцевые резонаторы. М.: Изд-во стандартов, 1964. 239 с.
7. *Глюкман Л.И.* Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. М.: Радио и связь, 1981. 232 с.
8. *Андросова В.Г., Бронникова Е.Г., Васильев А.М. и др.* Пьезоэлектрические резонаторы: Справочник / Под ред. П.Е. Кандыбы, П.Г. Позднякова М.: Радио и связь, 1992. 392 с.
9. *Keyes R.W., Blair F.W.* Stress dependence of the frequency of quartz plates. Porch. IEEE, 1967. V. 55. P. 565.
10. *Симонов В.Н., Малов В.В., Руденков А.П., Якунин Ю.П.* // Электронная техника. Радиодетали и радиокомпоненты. 1976. Вып. 2. С. 63–69.
11. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнитохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
12. *Гребенников В.Н., Манорик П.А., Шульженко А.В.* Патент UA № 44575A. Устройство для определения свойств магнитных материалов. 2002. Бюл. № 2.
13. *Barkleit G., El-Aziz A.M., Schneider F., Mummert K.* // Mater. Corros. 2001. V. 52. № 3. P. 193.
14. *Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 45.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1118–1122

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.620.179

# КИНЕТИКА АДГЕЗИИ ТРОМБОЦИТОВ ЧЕЛОВЕКА НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

**© 2003 г. И. А. Титушкин, С. Л. Васин, В. И. Севастьянов**

*Центр по исследованию биоматериалов Научно-исследовательского института трансплантологии и искусственных органов МЗ РФ, Москва*

*E-mail: viktor@cityline.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2002 г.

Предложена математическая модель адгезии тромбоцитов человека на поверхность твердых тел, учитывающая влияние накопления активированных тромбоцитов в жидкой фазе. Установлено, что параметры модели удовлетворительно описывают все три возможных вида экспериментально полученных кинетических кривых адгезии тромбоцитов в условиях *in vitro*.

Взаимодействие крови с чужеродной поверхностью – сложный многостадийный процесс, который определяет, в конечном итоге, медико-технические и функциональные свойства медицинского изделия. Ключевую роль в реакции крови на инородное тело на клеточном уровне играют тромбоциты. При взаимодействии этих клеток с чужеродным материалом происходит их активация, прикрепление к поверхности (адгезия), реакция высвобождения биологически активных веществ, образование межклеточных агрегатов и т.д. Все эти процессы тесно взаимосвязаны и определяются как природой и свойствами материала, так и условиями взаимодействия клеток с поверхностью. Поэтому, несмотря на обширные экспериментальные исследования, полная картина взаимодействия тромбоцитов с поверхностью не ясна до сих пор. Тем не менее, различными исследователями были предприняты попытки количественного описания адгезии тромбоцитов на чужеродную поверхность для объяснения существующих экспериментальных данных.

В частности, в [1] предложена модель для описания седиментации и адгезии тромбоцитов из суспензии на горизонтальную поверхность. Данная модель учитывает скорость оседания клеток в жидкой среде и преодоление потенциального барьера двойного слоя у поверхности. Величина этого двойного слоя зависит от электростатического потенциала поверхности и может изменяться по мере частичного закрытия поверхности адгезированными клетками, вплоть до изменения знака потенциала поверхности. По мнению авторов [2], адгезия клеток на поверхность определяется, главным образом, величиной свободной энергии адгезии и другими энергетическими параметрами поверхности, клеток и суспендирующей среды. В развернувшейся затем дискуссии авторы [1, 2] не пришли к единому мнению, носит ли насыщение на кинетических кривых адгезии термодинамический или кинетический характер. Модель [3] учитывает транспорт клеток к поверхности и межклеточные взаимодействия при адгезии на поверхность как в условиях потока, так и в статических условиях. Численное решение полученных уравнений позволило авторам оценить коэффициент диффузии клеток в статике и при различных скоростях сдвига ($D_e$), а также константу скорости реакции прикрепления тромбоцитов к поверхности ($k$).

Следует отметить, что математические модели адгезии тромбоцитов способны объяснить лишь один вид кривых накопления клеток на поверхности, полученных в экспериментах *in vitro*. Предложенные теоретические подходы к адгезии носят частный характер, так как во всех предложенных моделях процесс адгезии тромбоцитов рассматривается изолированно от других важных реакций тромбоцитов на чужеродную поверхность, в частности, высвобождения биологически активных веществ, приводящих к дополнительной активации клеток. Активация тромбоцитов сопровождается их структурно-морфологическими изменениями, перестройкой мембранных рецепторов, что приводит к увеличению аффинности клеток к поверхности и потенцирует реакции высвобождения. Накопление активированных тромбоцитов в крови может привести как к интенсивному поверхностному тромбообразованию, так и образованию агрегатов в объеме крови, что в конечном итоге влечет за собой потерю функциональных свойств медицинского изделия. Поэтому целью настоящей работы является разработка кинетической модели взаимодействия тромбоцитов человека с поверхностью твердых тел в условиях *in vitro*, учитывающей накопление активированных тромбоцитов в жидкой фазе.

*Кинетическая модель взаимодействия тромбоцитов с поверхностью*

При исследовании кинетики адгезии тромбоцитов вид кинетической кривой зависит от физико-химических свойств поверхности, состояния клеток и экспериментальных условий взаимодействия. Для описания процессов адгезии клеток на твердую поверхность предложена схема взаимодействия тромбоцит – поверхность (рис. 1), включающая в себя активацию исходных тромбоцитов P поверхностью с образованием обратимо адгезированной формы $A_S$, которая затем либо уходит с поверхности в активированном состоянии $A_V$, либо закрепляется необратимым образом N. Накопление свободных активированных клеток в жидкой фазе $A_V$ происходит также за счет высвобождения биологически активных веществ из активированных тромбоцитов. Необратимо адгезированные клетки N образуются как по пути $A_S \longrightarrow N$, так и по пути $A_V \longrightarrow N$ вплоть до заполнения всех доступных мест связывания S.

Для математического описания исследуемого взаимодействия были сделаны следующие предположения.

1. Число мест связывания S на данном материале для данных тромбоцитов конечно и зависит как от свойств поверхности материала, так и от функционального состояния клеток.

2. Межклеточное взаимодействие в жидкой фазе и на поверхности не учитывается, т.е. и единичные тромбоциты, и клеточные агрегаты считаются равнозначными объектами.

3. Скорость накопления необратимо адгезированных клеток N определяется переходом активированных форм тромбоцитов в необратимо адгезированную форму и пропорциональна в каждый момент времени концентрации активированных тромбоцитов: $\partial N/\partial t \sim A = A_S + A_V$. В свою очередь, количество активированных клеток A, накопленных в системе, зависит от числа клеток, провзаимодействовавших с поверхностью обратимым образом, т.е. от $A_S$. Кроме того, высвобождение биологически активных веществ из внутритромбоцитарных гранул активированных клеток может приводить к появлению дополнительного числа активированных тромбоцитов в жидкой фазе с течением времени. При этом результатом единичного акта активации является появление нескольких активированных тромбоцитов (рис. 1). Поэтому для описания накопления активированных клеток в системе воспользуемся степенной функцией времени: $A \sim A_S t^m$, что позволяет записать систему кинетических уравнений процессов

$$\begin{cases} \partial A_S/\partial t = k_1(S - A_S - N) - k_2 A_S - k_3 A_S, \\ \partial N/\partial t = k_4 A_S t^m, \end{cases} \qquad (1)$$

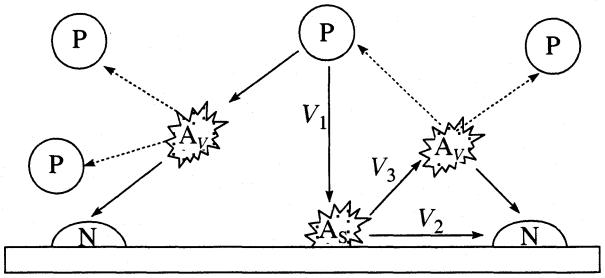



**Рис. 1.** Взаимодействие тромбоцитов с поверхностью твердых тел *in vitro*. Пунктирные линии – высвобождение биологически активных веществ (БАВ). Пояснения в тексте.

где $k_1$ – эффективная константа скорости обратимой адгезии клеток на поверхность, $k_2$ и $k_3$ – эффективные константы скорости убыли обратимо адгезированной формы по пути $A_S \longrightarrow N$ и $A_S \longrightarrow A_V$ соответственно. Константа $k_4$ характеризует необратимую адгезию активированных тромбоцитов A, а параметр $m$ – накопление свободных активированных клеток $A_V$. Решая систему (1) с использованием метода стационарных концентраций, получим

$$N(t) = E_{max}\left(1 - \exp\left(-\frac{q}{m+1}t^{m+1}\right)\right), \qquad (2)$$

где $t = t_{эксп}$[мин]/1 мин – безразмерная переменная, $t_{эксп}$ – время в минутах, фиксируемое в эксперименте, $q = k_4k_1/(k_1 + k_2 + k_3)$, $m$, $E_{max}$ – положительные безразмерные константы.

В величину $q$ входят эффективные константы скоростей всех процессов. Значение $q$ пропорционально эффективной константе скорости образования необратимых форм $k_4$, и обратно пропорционально эффективной константе скорости ухода активированных клеток с поверхности $k_3$. Следовательно, параметр $q$ отражает вероятность необратимой адгезии тромбоцита на поверхность.

Найденное выражение для $N(t)$ описывает три вида теоретических кривых адгезии тромбоцитов, представленных на рис. 2: S-образные кривые с насыщением и без насыщения, и экспоненциальная кривая. Для кривых с насыщением значение $E_{max}$ характеризует суммарное количество мест связывания на поверхности материала S для данных тромбоцитов, которое, в свою очередь, определяется физико-химическими свойствами поверхности и функциональным состоянием тромбоцитов. Но при достаточно сильной активации клеток их функциональное состояние может меняться, например, за счет перестройки мембранных рецепторов. В результате количество мест связывания увеличивается, а кинетическая кривая не достигает насыщения (рис. 2, кривая *1*). Для описания кривых без насыщения надо поло-

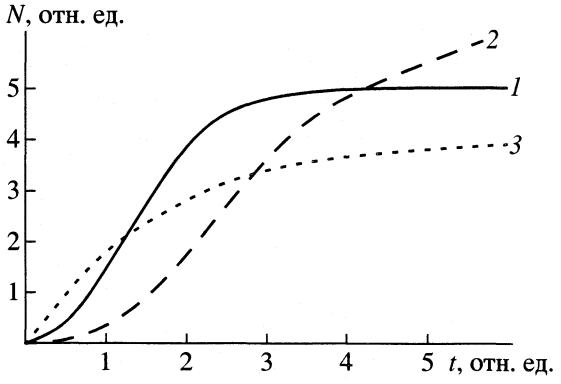



**Рис. 2.** Теоретические кривые адгезии тромбоцитов на поверхность материалов: *1* – S-образная кривая с насыщением, *2* – S-образная кривая без насыщения, *3* – экспоненциальная кривая.

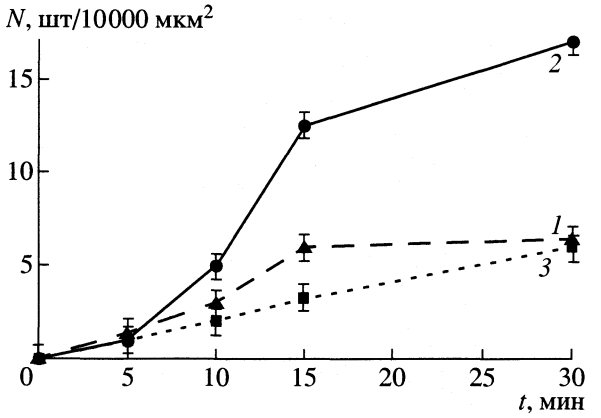



**Рис. 3.** Экспериментальные кинетические кривые адгезии тромбоцитов [4, 5] на поверхность политетрафторэтилена (*1*) и силикона (*2*, *3*) при различных напряжениях сдвига: 0.1 (*1*, *2*), 5 дин/см$^2$ (*3*); *N* – количество адгезированных тромбоцитов.

жить в уравнении вместо $E_{max}$ функцию $S(t)$, возрастающую со временем

$$N(t) = S(t)\left(1 - \exp\left(-\frac{q}{m+1}t^{m+1}\right)\right). \quad (3)$$

Параметр $m$ характеризует интенсивность накопления активированных клеток в жидкой фазе. В предельном случае, когда активированных клеток в жидкой фазе нет, $m = 0$ и S-образная кривая вырождается в экспоненциальную (рис. 2, кривая *3*)

$$N(t) = E_{max}(1 - \exp(-q_0 t)), \quad (4)$$

где параметр $q_0$ характеризует адгезию тромбоцитов по пути $A_S \longrightarrow N$ в условиях отсутствия свободных активированных клеток $A_V$. Отсутствие активированных тромбоцитов в жидкой фазе означает, что образование необратимо адгезированных клеток идет только по пути $P \longrightarrow A_S \longrightarrow N$. Такая ситуация имеет место в двух случаях. Во-первых, при контакте материала с клетками может вообще не происходить накопления клеток в жидкой фазе. Во-вторых, при наличии потока жидкости свободные активированные формы $A_V$ могут удаляться из зоны контакта с материалом и также $m = 0$. Таким образом, в динамических условиях кинетическая кривая адгезии будет стремиться к экспоненциальной форме независимо от интенсивности накопления активированных тромбоцитов в жидкой фазе.

Этот факт нашел независимое экспериментальное подтверждение в работах [4, 5] по адгезии тромбоцитов на силикон. При переходе от динамических условий эксперимента (напряжение сдвига 5 дин/см$^2$, рис. 3, кривая *3*) к квазистатическим (напряжение сдвига 0.1 дин/см$^2$, рис. 3, кривые *1*, *2*) форма кривой адгезии изменяется от S-образной без насыщения до экспоненциальной. Кинетическая кривая адгезии тромбоцитов на политетрафторэтилен в квазистатических условиях имеет S-образную форму с насыщением (рис. 3). Таким образом, все три вида теоретических кривых адгезии, предсказанные разработанной моделью, получены в экспериментах. В таблице представлены значения параметров модели, вычисленные при аппроксимации экспериментальных данных (2).

Следовательно, разработанную кинетическую модель можно использовать для количественного описания взаимодействия тромбоцитов с поверхностью материалов в условиях *in vitro*. Большое количество сильно активированных клеток на поверхности свидетельствует о сильном воздействии материала на тромбоциты и начале поверхностного тромбообразования (рис. 4а). Для материалов, обладающих более высокими гемосовместимыми свойствами, плотность адгезированных клеток

Расчетные параметры адгезии тромбоцитов на различные поверхности. Экспериментальные данные [4, 5]

| Образец | σ, дин /см$^2$ | Кривая | $E_{max}$ | $q$ ($q_0$) × $10^{-3}$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Политетрафтор-этилен | 0.1 | *1* | 7 ± 1 | 8.4 ± 1.0 | 1.3 ± 0.3 |
| Силикон | 0.1 | *2* | – | 0.6 ± 0.1 | 2.6 ± 0.3 |
| Силикон | 5 | *3* | 15 ± 3 | 1.6 ± 0.3 | 0 |

Обозначения кривых см. на рис. 2; σ – напряжение сдвига.

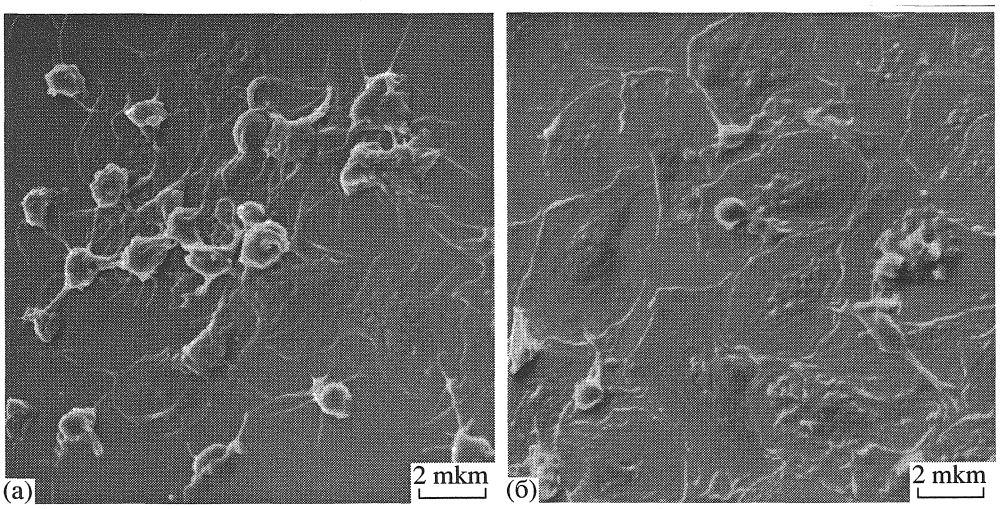



**Рис. 4.** Возможные наблюдаемые картины адгезии тромбоцитов: а) сильное воздействие материала на клетки, б) пассивация поверхности монослоем распластанных тромбоцитов.

при тех же условиях будет ниже. Возможна также ситуация, когда взаимодействие тромбоцитов с поверхностью приводит к образованию "пассивирующего" монослоя распластанных клеток (рис. 4б), который снижает активирующее действие поверхности на тромбоциты и свертывающую систему крови в целом. Все экспериментально наблюдаемые картины адгезии можно охарактеризовать с помощью параметров модели в рамках предложенного кинетического подхода.

Максимальное число адгезированных клеток ($N_{max}$) в общем случае может служить количественной характеристикой мест связывания на поверхности S. Когда кинетическая кривая адгезии выходит на плато, параметр $E_{max} = N_{max}$ характеризует общее количество мест связывания S на поверхности для используемых тромбоцитов. В некоторых случаях значение S может увеличиваться за счет изменения функционального состояния тромбоцитов при контакте с поверхностью, а кинетическая кривая не достигает насыщения. В обоих случаях, чем больше значение $N_{max}$ ($E_{max}$), тем сильнее будет выражена адгезия тромбоцитов на поверхности в любых условиях.

Параметр $m$ характеризует интенсивность накопления активированных форм тромбоцитов в жидкой фазе как за счет контактной, так и химической активации клеток веществами, высвобожденными из гранул уже активированных тромбоцитов. Чем выше значение $m$, тем сильнее выражен процесс образования активированных форм, т.е. сильнее воздействие материала на клетки.

Высокое значение $q$ свидетельствует о высокой вероятности необратимой адгезии клетки на поверхность. Однако при низком значении $q$ обратимо адгезированные тромбоциты могут уходить с поверхности в активированной форме, за счет высокой скорости $V_3$. Поэтому при интерпретации значений параметра $q$ следует учитывать степень активации клеток при первичном (обратимом) взаимодействии с поверхностью, которое характеризуется параметром $m$.

Высокие значения $q$ и $m$ свидетельствуют о сильном воздействии материала на тромбоциты. При таких значениях параметров на поверхности наблюдается большое количество активированных тромбоцитов (рис. 4а). Наоборот, низкие значения $q$ и $m$ означают, что при взаимодействии образуется мало активированных форм (низкое $m$), и вероятность их необратимой адгезии также мала (низкое $q$). Можно предположить, что такой материал будет оказывать слабое воздействие на тромбоциты.

Если значение $q$ мало, а значение $m$ велико, то происходит интенсивное накопление свободных активированных клеток, хотя вероятность их необратимой адгезии на исследуемую поверхность мала и поверхность долгое время может оставаться относительно "чистой". Нежелательно использовать такой материал для изготовления изделий, конструкция которых предполагает наличие областей с низким уровнем кровотока ("застойные зоны"), т.к. увеличение содержания активированных клеток в ограниченном объеме может привести, в конечном итоге, к образованию тромбов или эмболов.

"Пассивация" поверхности слоем распластанных тромбоцитов исключает прямой контакт других клеток с поверхностью и их активацию. При этом поверхностная плотность адгезированных клеток высока (рис. 4б). Большинство клеток, проконтактировавших с поверхностью, адгезируют необратимым образом (высокое $q$), а накопление активированных клеток в жидкой фазе

протекает медленно (низкое $m$). Чтобы подтвердить предположение о "пассивации" поверхности распластанными тромбоцитами, необходимо визуально наблюдать адгезированные клетки.

Из предложенной модели следует, что условия эксплуатации медицинского изделия влияют на появление и накопление в крови активированных клеток и определяют его совместимость с кровью (гемосовместимость). Во всех рассмотренных случаях эффект от накопления активированных клеток зависит от отношения поверхность–объем жидкой фазы, и, следовательно, определяется соотношением количества исходных и активированных клеток. Поэтому уменьшение отношения поверхность–объем и механическое удаление активированных тромбоцитов в динамических условиях может радикальным образом изменить наблюдаемую картину адгезии, особенно для материалов с большим $m$ и малым $q$. Так, для протезов кровеносных сосудов малого диаметра большое отношение поверхность–объем и малая скорость потока крови создают благоприятные условия для накопления активированных клеток. Это увеличивает риск адгезии тромбоцитов и последующего тромбообразования, по сравнению с условиями эксплуатации протезов большого диаметра, когда мало отношение поверхность–объем, а значительные потоки крови уносят активированные клетки и продукты активации из зоны контакта с чужеродной поверхностью. Различия в гемосовместимости протезов сосудов большого и малого диаметра, изготовленных из одного и того же материала, обнаружены в экспериментах *in vivo* и клинической практике [6].

Таким образом, разработана кинетическая модель взаимодействия тромбоцитов с поверхностью твердых тел, которая учитывает не только необратимую адгезию клеток, но и их активацию в жидкой фазе. Модель объясняет все три вида кинетических кривых адгезии, получаемых в экспериментах *in vitro*. С помощью предложенного подхода можно количественно характеризовать взаимодействие тромбоцитов с поверхностью материалов: вероятность необратимой адгезии тромбоцитов на поверхность, скорость накопления активированных клеток в крови и количество мест связывания на поверхности. Параметры модели позволяют оценивать степень воздействия материала на тромбоциты и делать прогноз на использование материала в конкретных условиях его эксплуатации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srinivasan R., Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 79: 390–398, 1981.
2. *Neumann A.W., Hum O.S., Francis D.W. et al.* // J. Biomed Mater Res 14: 499–509, 1980.
3. *Strong A.B., Stubley G.D., Chang G., Absolom D.R.* Theoretical and experimental analysis of cellular adhesion to polymer surfaces. // Ibid 21: 1039–1055, 1987.
4. *Furukawa K., Ushida T., Hirohito S. et al.* // Ibid 46: 93–102, 1999.
5. *Furukawa K.S., Ushida T., Sugano H. et al.* // ASAIO J. 2000. V. 46. P. 696.
6. *Bos G.W., Poot A.A., Beugeling T. et al.* // Arch Physiol Biochem. 106: 100–115, 1998.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1123–1128

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.620.179

# ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРОМБОЦИТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ БИОМАТЕРИАЛОВ

**© 2003 г. С. Л. Васин, И. А. Титушкин, В. И. Севастьянов**

*Центр по исследованию биоматериалов Научно-исследовательского института трансплантологии и искусственных органов МЗ РФ, Москва*

*E-mail: viktor@cityline.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2002 г.

Разработан экспериментальный метод на основе сканирующей электронной микроскопии для оценки взаимодействия тромбоцитов с поверхностью биоматериалов. Для сравнения воздействия материалов на тромбоциты в условиях *in vitro* использована кинетическая модель адгезии тромбоцитов и независимый количественный параметр, учитывающий количество адгезированных клеток и их морфологию. С помощью предложенного подхода исследован характер взаимодействия тромбоцитов с углеродными покрытиями на полиэтилене медицинского назначения.

Кровяные пластинки, или тромбоциты, играют важную роль в процессах гемостаза и реакции крови на контакт с инородным материалом. Поэтому оценка взаимодействия тромбоцитов с чужеродной поверхностью является неотъемлемой частью испытаний биоматериалов на совместимость с кровью (гемосовместимость) [1].

К сожалению, недостаточные знания о механизмах взаимодействия тромбоцит–поверхность препятствуют разработке новых подходов к оценке гемосовместимости биоматериалов с использованием тромбоцитов в качестве тест-системы. Для сравнения гемосовместимых свойств материалов необходимо иметь надежные количественные и качественные параметры, характеризующие реакцию клеток при контакте с чужеродной поверхностью. Существующие параметры (относительный показатель адгезии тромбоцитов, фактор формы тромбоцитов и т.д.) в ряде случаев не могут объяснить разницу в гемосовместимости медицинских изделий на клеточном уровне. Для получения более информативных характеристик процесса можно использовать сканирующую электронную микроскопию, которая дает возможность одновременно изучать и количество адгезированных тромбоцитов, и особенности их морфологии.

В [2] нами была предложена кинетическая модель взаимодействия тромбоцитов с чужеродной поверхностью, которая учитывает не только необратимую адгезию клеток, но и их активацию в жидкой фазе. Процессы, происходящие при контакте тромбоцитов с поверхностью, можно количественно характеризовать с помощью параметров модели.

Таким образом, актуальным является вопрос о создании подхода к оценке адгезии тромбоцитов, включающего в себя экспериментальную методику, количественный анализ получаемых данных и параметры для оценки степени воздействия материала на клетки. Целью настоящей работы является разработка экспериментального метода на основе сканирующей электронной микроскопии для количественного анализа взаимодействия тромбоцитов человека с поверхностью биоматериалов в условиях *in vitro*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материалов для использования адгезии тромбоцитов были использованы полиэтилен низкой плотности медицинского назначения (ПЭНП) ГОСТ 10354-73, а также углеродные покрытия, полученные на поверхности ПЭНП методом плазменного импульсного осаждения (НИИ Физических Проблем им. Ф.В. Лукина, Зеленоград). Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Поверхность не модифицированного ПЭНП выглядит гладкой при выбранных увеличениях (рис. 1а). На покрытии первого типа (рис. 1б) обнаружены глобулярные углеродные микроструктуры размером ~0.5 мкм (шифр образца ПЭНП/ГС). На покрытии второго типа (рис. 1в) присутствуют фибриллярные микроструктуры с характерным размером от 3 до 4 мкм (шифр образца ПЭНП/ФС).

Для экспериментов по адгезии тромбоцитов использовали кровь здоровых доноров мужского пола, стабилизированную 3.8%-ным цитратом натрия. Обогащенную тромбоцитами плазму получали из крови центрифугированием при 100*g* в те-

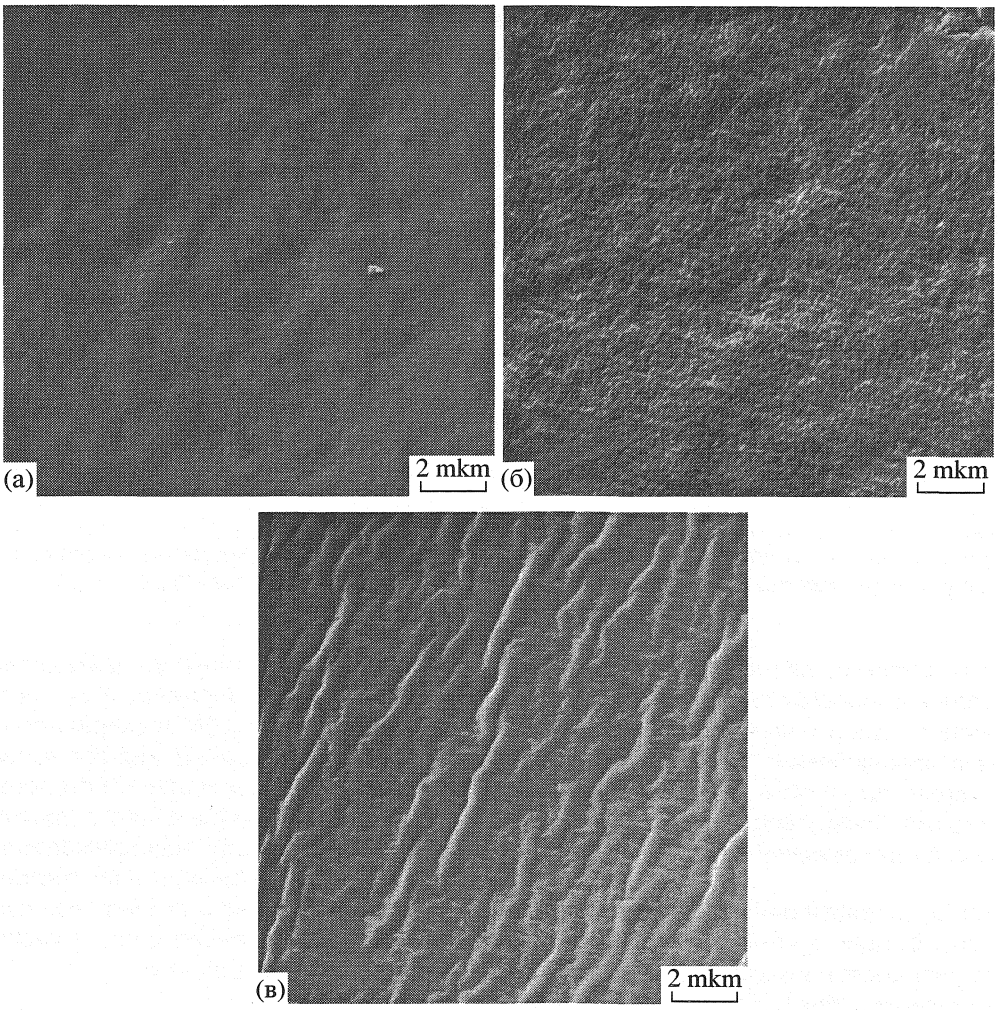



**Рис. 1.** Морфология углеродных покрытий на поверхности полиэтилена: а – ПЭНП, б – покрытие с глобулярными структурами, в – покрытие с фибриллярными структурами.

чение 20 мин. Образцы инкубировали с тромбоцитарной плазмой в статических условиях от 5 до 20 мин, фиксировали в 2.5%-ном растворе глутарового альдегида и обезвоживали в растворах этилового спирта возрастающих концентраций. Визуализацию адгезированных клеток проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM T-330 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 5 кВ и увеличениях до 5000.

На поверхности каждого образца произвольным образом выбирали 30 полей размером 28 × × 28 мкм и подсчитывали общее количество адгезированных объектов ($N$) и количество объектов в каждой из четырех выделенных морфологических групп [3] (рис. 2): одиночные неактивированные клетки, клетки с псевдоподиями, полностью распластанные по поверхности тромбоциты, клеточные агрегаты.

### *Кинетическая модель адгезии тромбоцитов на поверхность материалов*

Для количественного описания взаимодействия тромбоцитов с поверхностью материалов разработана математическая модель, учитывающая накопление активированных тромбоцитов в жидкой фазе [2]. В модели предполагается, что свободные активированные клетки накапливаются в жидкой фазе за счет контактной активации и высвобождения биологически активных веществ из ранее активированных тромбоцитов. Необратимо адгезированные клетки образуются как из активированных клеток на поверхности, так и из объема жидкой фазы. В результате получено уравнение для количества необратимо адгезированных клеток, описывающее S-образную кинетическую кривую адгезии:

$$N(t) = E_{\max}\left(1 - \exp\left(-\frac{q}{m+1}t^{m+1}\right)\right),$$

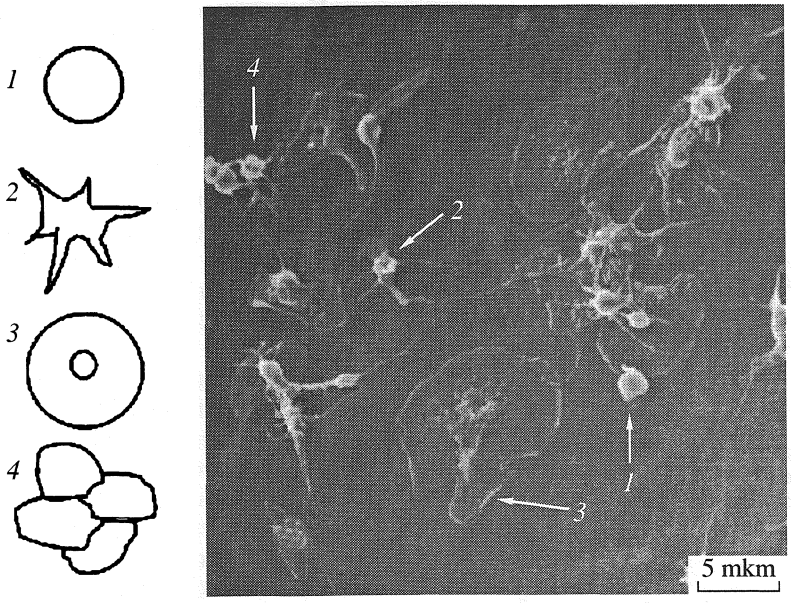



**Рис. 2.** Разделение адгезированных тромбоцитов по морфологическим признакам: *1* – слабо активированные клетки, *2* – клетки с псевдоподиями, *3* – распластанные тромбоциты, *4* – агрегаты.

где параметр $q$ отражает вероятность необратимой адгезии тромбоцитов на поверхность при контакте, параметр $m$ – интенсивность накопления активированных клеток в жидкой фазе. Параметр $E_{max}$ характеризует количество мест связывания (S) для данных тромбоцитов на исследуемой поверхности. В некоторых случаях функциональное состояние клеток может меняться при взаимодействии с материалом. В результате количество мест связывания увеличивается, а кинетическая кривая не достигает насыщения

$$N(t) = S(t)\left(1 - \exp\left(-\frac{q}{m+1}t^{m+1}\right)\right),$$

где $S(t)$ – функция, описывающая увеличение числа мест связывания со временем. Значения параметров $q$, $m$, $E_{max}$, вычисленные при аппроксимации экспериментальных данных полученными уравнениями, численно характеризуют процессы взаимодействия тромбоцитов с материалом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер взаимодействия тромбоцитов с материалами зависит не только от свойств поверхности и функционального состояния клеток, но и от различных экспериментальных условий данного взаимодействия.

Для выбора экспериментальных условий при оценке взаимодействия тромбоциты–материал исследована адгезия тромбоцитов из плазмы на поверхность образцов полиэтилена, расположенных горизонтально, вертикально и под углом 45 град. После 30 мин инкубации на горизонтальной поверхности присутствует большое количество сильно активированных клеток, что характерно для ПЭНП при таких временах. На поверхности вертикального образца обнаружены лишь единичные адгезированные тромбоциты. Для наклонного образца поверхностная плотность адгезированных клеток значительно ниже, чем для горизонтального ПЭНП. При этом количество адгезированных клеток и степень их активации в нижней части наклонного образца существенно выше, чем в его верхней части.

Полученные данные подтверждают предположение о накоплении активированных клеток в плазме при контакте тромбоцитов с поверхностью. Действительно, при движении вниз вдоль поверхности под действием силы тяжести клетки активируются вследствие многократного контакта с материалом, не имея возможности (достаточного времени) закрепиться. Активированные же тромбоциты более интенсивно взаимодействуют с поверхностью и между собой. В результате активированные клетки (агрегаты) наблюдаются в нижней части наклонного образца. Следовательно, образование активированных клеток в жидкой фазе является существенным фактором при адгезии тромбоцитов в экспериментах *in vitro*.

Активация и накопление тромбоцитов в жидкой фазе максимально реализуются в статических экспериментальных условиях. Отсутствие перемешивания и элиминирования активированных клеток от места начального контакта приводят к их накоплению вблизи поверхности и увеличивают вероятность адгезии активированных тромбоцитов на поверхность материала. Наличие потока

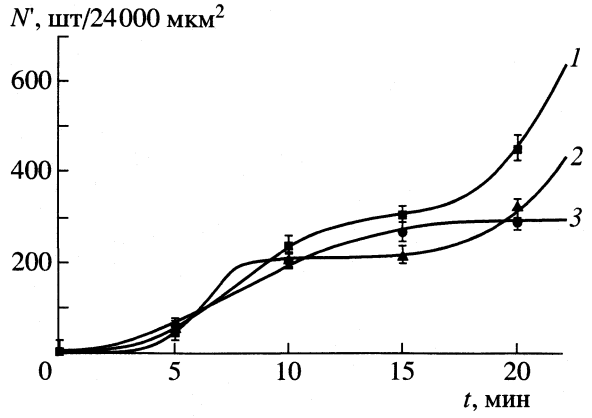



**Рис. 3.** Кинетика адгезии тромбоцитов человека на углеродные покрытия на полиэтилене: *1* – ПЭНП, *2* – глобулярное покрытие, *3* – фибриллярное покрытие; *N'* – число клеток.

будет уменьшать время контакта тромбоцитов с поверхностью и тем самым препятствовать закреплению клеток, так же как это происходит под действием сдвиговых напряжений, обусловленных силой тяжести при адгезии на вертикальную или наклонную поверхности. Значит, скорость накопления адгезированных тромбоцитов на поверхности материала в гидродинамических условиях будет ниже, чем в статических.

Таким образом, условия статического эксперимента *in vitro* являются более жесткими по сравнению с условиями предполагаемой эксплуатации материала в составе медицинского изделия. Однако при оценке гемосовместимости материалов выбор экспериментальных условий, обеспечивающих максимальный эффект воздействия поверхности на клетки, необходим для точной дифференцировки материалов по их гемосовместимым свойствам. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили в статике при горизонтальной ориентации образцов. Выбранные жесткие экспериментальные условия и кинетическая модель взаимодействия клетка–поверхность, учитывающая активацию клеток в жидкой фазе, могут служить основой для метода оценки гемосовместимых свойств медицинских материалов *in vitro*.

**Таблица 1.** Параметры адгезии тромбоцитов на углеродные покрытия на ПЭНП

| Образец | $E_{max}$ | $q \times 10^{-3}$ | $m$ |
|---|---|---|---|
| ПЭНП* | 300 ± 50 | 1.0 ± 0.1 | 2.8 ± 0.5 |
| ПЭНП/ГС* | 210 ± 50 | 0.3 ± 0.1 | 5.2 ± 0.7 |
| ПЭНП/ФС | 300 ± 50 | 16 ± 1 | 1.15 ± 0.05 |

Примечание. Для образцов ПЭНП и ПЭНП/ГС кинетические кривые без насыщения, значения параметров оценены на начальном участке кривой.

Кинетические кривые адгезии тромбоцитов на поверхности исходного ПЭНП и ПЭНП/ГС не имеют насыщения, кривая для образца ПЭНП/ФС выходит на насыщение к 20 мин (рис. 3). Расчетные значения параметров модели приведены в табл. 1.

Общее количество клеток при 10 и 15 мин не изменяется для покрытия с глобулярными структурами, при этом идет перераспределение в сторону более активированных форм. Вслед за этим происходит резкое возрастание всех видов клеток (15–20 мин), что может быть вызвано накоплением активированных тромбоцитов в плазме за счет высвобождения биологически активных веществ. Это предположение подтверждается также большим количеством агрегатов на данном образце. Глобулярные структуры размером ~0.5 мкм сильно активируют тромбоциты при контакте ($m$ = = 5.2 ± 0.7), но не позволяют клеткам закрепиться на поверхности ($q = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$), поэтому свободные активированные тромбоциты накапливаются в плазме.

Взаимодействие клеток с поверхностью ПЭНП характеризуется более высокой вероятностью их необратимой адгезии по сравнению с глобулярными покрытием ($q = (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ для ПЭНП и $q = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ для ПЭНП/ГС), и тромбоциты активно распластываются по поверхности. Так, при приблизительно одинаковом количестве распластанных клеток после 10 мин инкубации на всех образцах (40–50 шт/24000 мкм$^2$) к 20 мин количество распластанных составляет 192 ± 20 для исходного образца и 60–70 для углеродных покрытий. По-видимому, интенсивное распластывание тромбоцитов на поверхности ПЭНП происходит благодаря отсутствию пространственных структур и низкому значению свободной поверхностной энергии полиэтилена.

Взаимодействие тромбоцитов с углеродным покрытием с фибриллярными структурами наиболее сильное ($q$ = 16 ± 1), но накопления активированных клеток в плазме не происходит ($m$ = = 1.15 ± 0.05). Очевидно, слабая степень активации (низкое $m$) и очень высокая вероятность необратимой адгезии клеток при первичном контакте (высокое $q$) для образца ПЭНП/ФС приводят к тому, что на поверхности накапливаются слабо активированные формы тромбоцитов, которые не претерпевают дальнейших морфологических изменений со временем, а также не провоцируют накопление активированных форм в плазме крови. Вероятно, присутствие клеток в слабо активированной форме на образце ПЭНП/ФС связано с наличием структур размером от 3 до 4 мкм, которые не дают тромбоцитам активно распластываться и не вызывают образования агрегатов.

В результате нами получено три различных картины взаимодействия тромбоцитов с поверх-

ностью. Низкая поверхностная энергия и отсутствие пространственных структур на поверхности ПЭНП обуславливают значительную активацию и распластывание тромбоцитов по поверхности. Контакт тромбоцитов с поверхностью образца ПЭНП/ГС с глобулярной структурой 0.5 мкм приводит к сильной активации клеток и накоплению свободных активированных тромбоцитов. Наименьшее воздействие на тромбоциты среди исследованных образцов оказывает образец ПЭНП/ФС благодаря наличию фибриллярной структуры 3–4 мкм, близкой по размерам к размерам тромбоцитов.

Следует отметить, что для сравнения степени воздействия материалов на клетки были использованы тромбоциты одного и того же донора, так как значения числовых параметров модели зависят от функционального состояния клеток. Однако часто возникает необходимость в сравнении гемосовместимости материалов по результатам адгезии на их поверхность тромбоцитов различных доноров. Чтобы избежать зависимости получаемых результатов от свойств клеток доноров, в радиоизотопном методе применяется относительный показатель адгезии тромбоцитов – ОПАТ [4]

$$\text{ОПАТ}^{\text{k}} = N^{\text{k}}/N^{\text{контр}},$$

где $N^{\text{k}}$ и $N^{\text{контр}}$ – общие количества клеток на образце k и контрольном материале, соответственно. Контролем служит материал с известными медико-биологическими свойствами. Показано, что величина $\text{ОПАТ}^{\text{k}}$ не зависит от биологической вариабельности свойств крови донора, а определяется физико-химическими свойствами исследуемых материалов. Однако этот параметр в ряде случаев не может объяснить разницу в гемосовместимости биоматериалов. Сканирующая электронная микроскопия дает дополнительную информацию о морфологии адгезированных клеток, которую можно использовать для более достоверной оценки гемосовместимых свойств материалов по степени их воздействия на тромбоциты. Сначала вычисляется доля клеток $\alpha_i^{\text{k}}$ каждого морфологического класса $i$ на каждом из образцов k. Затем доли клеток нормируются на соответствующие доли клеток на контрольном образце

$$\beta_i^{\text{k}} = \frac{\alpha_i^{\text{k}}}{\alpha_i^{\text{контр}}} = \frac{n_i^{\text{k}}/N^{\text{k}}}{n_i^{\text{контр}}/N^{\text{контр}}} =$$

$$= \frac{n_i^{\text{k}}}{n_i^{\text{контр}}}\frac{N^{\text{контр}}}{N^{\text{k}}} = \frac{n_i^{\text{k}}}{n_i^{\text{контр}}\text{ОПАТ}^{\text{k}}},$$

где $n_i^{\text{k}}$, $n_i^{\text{контр}}$ – количество объектов класса $i$ на образце k и контроле соответственно, $N^{\text{k}} = \sum_{i=1}^{4} n_i^{\text{k}}$, $N^{\text{контр}} = \sum_{i=1}^{4} n_i^{\text{контр}}$ – общее количество объектов на образце k и контроле соответственно. Определенные таким образом величины дифференциального ОПАТ ($\beta_i^{\text{k}}$) характеризуют, насколько распределение адгезированных клеток на данном материале k отличается от распределения на "контрольном" материале. Причем отличия эти связаны со свойствами поверхности, а не с функциональными свойствами клеток. Например, преобладание сильно активированных форм – агрегатов ($\beta_{\text{агрег}}^{\text{k}} > 1$) соответствует более сильному воздействию поверхности на клетки по сравнению с контрольным материалом. В табл. 2 приведены значения дифференциального ОПАТ для тромбоцитов, адгезированных на углеродные покрытия на ПЭНП. Контролем служили доли клеток на полиэтилене, поэтому для них $\beta_i^{\text{ПЭНП}} = 1$. Образец с фибриллярным покрытием наиболее сильно отличается от исходного полиэтилена. Доля слабо активированных форм для него значительно выше ($\beta_{\text{один, псевд}}^{\text{фс}} > 1.3$). А содержание распластанных клеток и агрегатов ниже чем на полиэтилене ($\beta_{\text{распл, агрег}}^{\text{фс}} < 0.7$). Значит, фибриллярное углеродное покрытие оказывает меньшее активирующее воздействие на тромбоциты, чем исходный полиэтилен, что и было показано выше. Окончательное заключение о гемосовместимых свойствах покрытий можно сделать после проведения комплексных испытаний *in vitro* и экспериментов *in vivo*.

**Таблица 2.** Значения дифференциального ОПАТ ($\beta_i^{\text{k}}$) для образцов ПЭНП с углеродным покрытием

| Образец | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| ПЭНП | 1.0 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 | 1.0 ± 0.1 |
| ПЭНП/ГС | 1.1 ± 0.1 | 1.2 ± 0.1 | 0.9 ± 0.1 | 0.9 ± 0.1 |
| ПЭНП/ФС | 1.4 ± 0.1 | 1.4 ± 0.1 | 0.6 ± 0.1 | 0.7 ± 0.1 |

Обозначения: I – одиночные, II – псевдоподийные, III – распластанные тромбоциты, IV – агрегаты.

Таким образом, разработан экспериментальный метод на основе сканирующей электронной микроскопии для количественной оценки взаимодействия тромбоцитов с поверхностью биоматериалов. Для оценки характера взаимодействия биоматериалов с тромбоцитами предложен и экспериментально обоснован новый количественный параметр – дифференциальный относительный показатель адгезии тромбоцитов, учитывающий морфологию и количество адгезированных клеток. С помощью сканирующей электронной мик-

роскопии экспериментально исследована кинетика взаимодействия тромбоцитов с поверхностью полиэтилена и углеродных покрытий на полиэтилене. Показано, что форма и размер углеродных микроструктур на поверхности существенно влияют на характер взаимодействия с тромбоцитами. Наименьшее активирующее воздействие на клетки, по сравнению с исходным полиэтиленом, оказывает углеродное покрытие с фибриллярными структурами размером от 3 до 4 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биосовместимость / Под ред. В.И. Севастьянова. М.: ГУП Информационный центр ВНИИгеосистем, 1999. 368 с.
2. *Титушкин И.А., Васин С.Л., Севастьянов В.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6.
3. *Титушкин И.А., Васин С.Л., Алёхин А.П. и др.* // Перспективные материалы. 1999. № 5. С. 43.
4. *Севастьянов В.И., Беломестная З.М., Дубович Т.И., Петров М.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 1864.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1129–1132

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.12

# ОБЛЕГЧЕННАЯ ДИФФУЗИЯ АМИНОКИСЛОТ В АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

© 2003 г. В. И. Васильева, В. А. Шапошник, И. А. Землянухина, О. В. Григорчук

*Воронежский государственный университет*

*E-mail: roshim@roshim.vrn.ru*

Поступила в редакцию 09.09.2002 г.

Экспериментально исследована диффузия фенилаланина через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 И. Показано, что при стационарном диализе с мембранами в гидроксильных формах потоки значительно больше, чем при диализе в хлоридных формах. Различия в скоростях диффузии качественно объяснены электростатическими взаимодействиями ионов на поверхности и в порах мембран. Для диффузии аминокислот через мембраны в гидроксильной форме обнаружена аналогия с облегченным транспортом.

К числу фундаментальных достижений биофизической химии относятся открытия механизмов переноса кислорода через мембрану гемоглобином [1] и действия антибиотиков на биологические мембраны [2, 3], которые были обобщены в виде явления облегченного транспорта. Облегченным транспортом был назван такой процесс, при котором образуется комплекс переносимого через мембрану вещества с подвижным или фиксированным переносчиком, причем скорость переноса вещества в присутствии переносчика существенно выше скорости переноса без переносчика. Облегченная диффузия аминокислот в катионообменных мембранах была изучена в работах [4, 5]. Облегченный транспорт аминокислот обусловлен реакцией образования комплекса биполярного иона аминокислоты с водородными ионами, которая превращает его в катион

$$H_3N^+–R–COO^- + H^+ \Leftrightarrow H_3N^+–R–COOH, \quad (1)$$

переносимый через катионообменную мембрану с большей скоростью, чем скорость транспорта биполярных ионов через катионообменные мембраны, находящиеся в солевой форме.

Явление облегченной диффузии в катионообменных мембранах было подтверждено измерением концентрационных профилей растворов при диализе методом лазерной интерферометрии [6]. Облегченная диффузия аминокислот в анионообменных мембранах до сих пор не была исследована, эта задача поставлена в настоящей работе.

Можно предположить, что имеется аналогия между образованием катионов аминокислот биполярными ионами при реакции с водородными ионами, в форме которых находилась катионообменная мембрана, и образованием анионов биполярными ионами аминокислот при реакции с гидроксильными ионами, если анионообменная мембрана находится перед процессом в гидроксильной форме

$$H_3N^+–R–COO^- + OH^- \Leftrightarrow H_2N–R–COO^- + H_2O. \quad (2)$$

Цель настоящей работы – измерение потоков диффузии аминокислоты через анионообменные мембраны, находящиеся в гидроксильной и солевой формах, анализ полученных результатов и механизма транспорта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены в ячейке для диализа, разделенной на две секции анионообменной мембраной. Применены анионообменные гетерогенные мембраны марок МА-40 и МА-41 И. Мембрана МА-40 приготовлена из композиции промежуточно-основного анионообменника ЭДЭ-10 П (55%) и полиэтилена. Анионообменник ЭДЭ-10 П содержит в качестве ионогенных групп вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания. Гетерогенная мембрана МА-41 И изготовлена из композиции высокоосновного изопористого анионообменника АВ-17 П (65%) и полиэтилена.

Для приготовления модельного стандартного раствора аминокислоты использован фенилаланин, концентрацию которого можно достаточно точно определить методом спектрофотометрии. Определения проведены при длине волны 257 нм, соответствующей максимуму поглощения на спектраль-

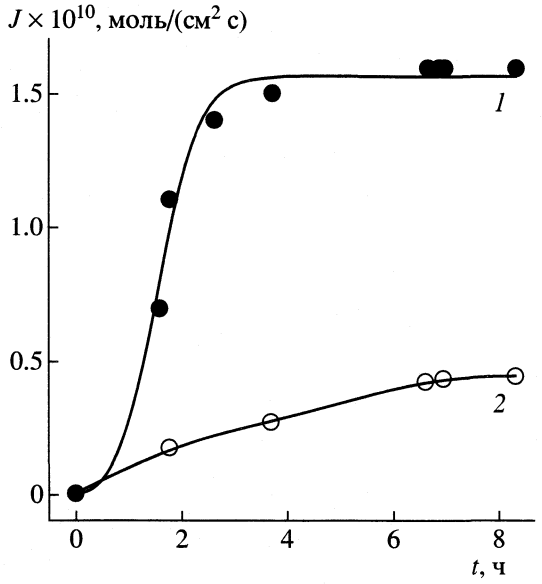



**Рис. 1.** Зависимости потоков фенилаланина через анионообменную мембрану МА-40 в гидроксильной (*1*) и хлоридной (*2*) формах от времени при диализе 0.01 М раствора.

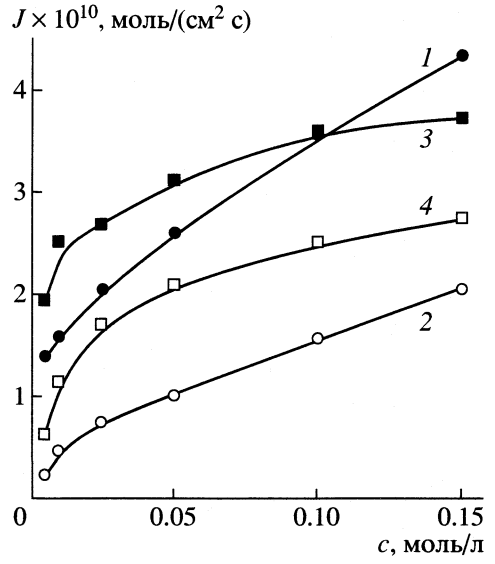



**Рис. 2.** Зависимости потоков фенилаланина через анионообменные мембраны МА-40 (*1*, *2*) и МА-41 И (*3*, *4*) в гидроксильной (*1*, *3*) и хлоридной (*2*, *4*) формах от концентрации исходного раствора при стационарном диализе с линейной скоростью 0.01 см/с.

ной кривой. Минимально определяемая концентрация фенилаланина составляла $6 \times 10^{-6}$ моль/л при относительном стандартном отклонении в интервале $0.01 < S_r < 0.04$.

Исходный раствор фенилаланина подавали в левую секцию с линейной скоростью 0.01 см/с, а в правую с такой же скоростью – дистиллированную воду. Вытекающие растворы фенилаланина из исходной секции (ретентат) и приемной секции (пермеат) анализировали и по данным анализа рассчитывали величину потока

$$J_i = M/st, \qquad (3)$$

где $M$ – число молей фенилаланина, перенесенных через мембрану; $s$ – поверхность мембраны, $t$ – время.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по диализу проводились в стационарных условиях, критерием установления которых было постоянство во времени потоков фенилаланина через мембрану. Для определения времени достижения стационарного состояния были проведены сравнительные эксперименты по диализу фенилаланина с анионообменными мембранами в гидроксильной и солевой (хлоридной) формах. На рис. 1 показаны зависимости потоков фенилаланина через анионообменную мембрану МА-40 от времени, которые свидетельствуют о достижении стационарного состояния при диализе с анионообменной мембраной в гидроксильной форме через 3 ч после начала подачи исходного раствора, и через 7 ч, если мембрана находилась в хлоридной форме. Сравнение потоков фенилаланина через мембрану МА-40 в гидроксильной и солевой формах показывает значительно бóльшую величину потоков при диализе с мембраной в гидроксильной форме.

На рис. 2 представлены результаты диализа растворов фенилаланина в стационарных условиях при применении анионообменных мембран МА-40 и МА-41 И в гидроксильной и хлоридной формах, показывающие, что через мембраны в гидроксильной форме величины потоков значительно выше, чем через мембраны в хлоридной форме.

Различия потоков обусловлены особенностями электростатического взаимодействия биполярных ионов аминокислоты с противоионами в мембране. На рис. 3 дана схема переноса аминокислоты в мембране, находящейся в солевой и гидроксильной формах. На межфазной границе раздела раствора с мембраной и в ее поре, заряженной хлоридными ионами, возникает не только известный эффект электростатического отталкивания протонированных аминогрупп положительно заряженными фиксированными ионами анионообменной мембраны (доннановское отталкивание), но и дополнительное отталкивание хлоридными ионами карбоксилатных групп. Это затрудняет диффузию биполярных ионов аминокислоты. При диффузии биполярных ионов через анионообменную мембрану в гидроксильной форме, в соответствии с реакцией (2), биполярные ионы

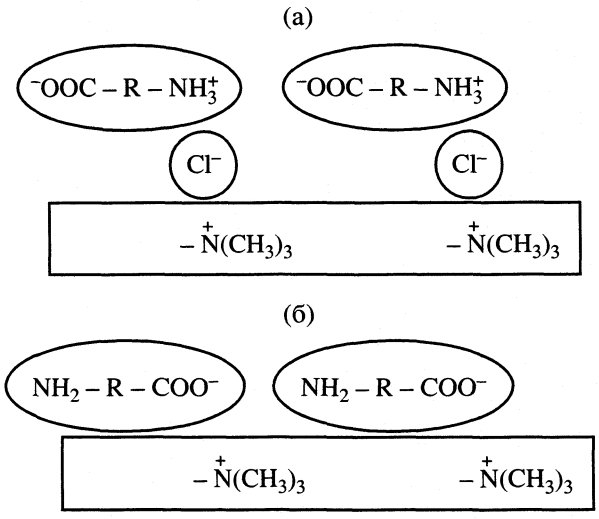



**Рис. 3.** Схема, иллюстрирующая механизм диффузии аминокислоты в анионообменной мембране в хлоридной (а) и гидроксильной (б) формах.

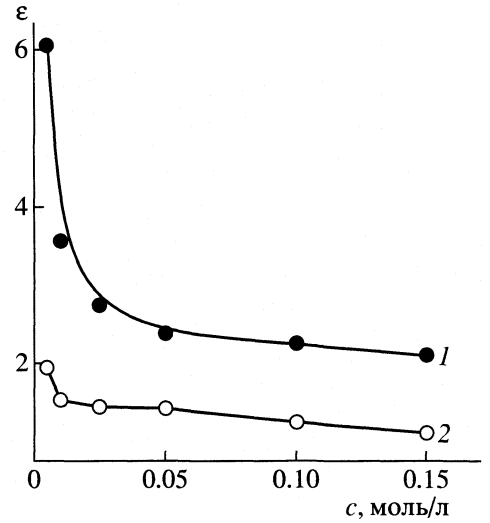



**Рис. 4.** Зависимости фактора усиления от концентрации при диализе фенилаланина с анионообменными мембранами МА-40 (*1*) и МА-41 И (*2*).

превращаются в анионы и диффундируют как противоионы через анионообменную мембрану, не испытывая действия сил отталкивания. Именно эти эффекты объясняют явление, которое называют облегченной диффузией [7].

Количественно явление характеризуют величиной фактора усиления, представляющего отношение потока при облегченном транспорте и потока диффузии без переносчика

$$\varepsilon = J_t/J_p. \qquad (4)$$

Зависимость факторов усиления от концентрации исходного раствора представлена на рис. 4, который показывает их уменьшение с увеличением концентрации. При низких концентрациях (0.005 моль/л) коэффициент усиления при переносе фенилаланина через мембрану МА-40 достигает 6.05, а при повышении концентрации до 0.15 моль/л становится практически постоянной величиной (2.10). По аналогии с процессами облегченного транспорта в биологических мембранах и в исследованных ранее катионообменных мембранах мы делаем вывод о наличии облегченной диффузии в анионообменных мембранах, где гидроксильные противоионы выполняют роль переносчика биполярных ионов аминокислот. Облегченную диффузию можно также рассматривать как каталитическую реакцию, которую ускоряют гидроксильные ионы, но при этом они не расходуются, а постоянно находятся в мембране.

Анализ зависимостей потоков от концентрации показывает, что они не сохраняют линейность, характерную для молекулярной диффузии в мембранах [8], но и отличаются от степенных зависимостей, характерных для диффузии электролитов в идеальных ионоселективных мембранах ($n = 2$) [9] или реальных ионообменных мембранах, в которых показатель степени $n$ характеризует их неоднородность [10]. Особенностью зависимостей потоков аминокислоты от концентрации при диализе через мембрану является нелинейность, вызванная ограниченностью концентрации переносчиков в ее фазе.

Основной вывод данной работы – при диализе можно одновременно использовать анионо- и катионообменные мембраны в гидроксильной и водородной формах соответственно для извлечения аминокислот из их смесей с электролитами и неэлектролитами. Диализ с ионообменными мембранами особенно привлекателен для использования в биотехнологии, так как не требует затрат реагентов и электричества на проведение процесса. Однако для диализа характерны малые скорости диффузионного переноса веществ, и возникает проблема интенсификации транспортных процессов. Использование облегченной диффузии позволяет увеличить массоперенос. В сочетании с применением тонких и более проницаемых мембран, как, например, катионообменных мембран из фосфатов целлюлозы и анионообменных мембран из диэтиламинэтила целлюлозы [11] с толщиной 0.2 мм, применение облегченной диффузии может эффективно решить проблему выделения аминокислот в биотехнологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scholander P.F.* // Sci. 1960. V. 130. P. 585.

2. *Moore C., Pressman B.C.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1964. V. 15. P. 562.
3. *Stefanac Z., Simon W.* // Chimia. 1966. V. 20. P. 436.
4. *Metayer M., Langevin D., Mahi B.E., Pinoche M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 61. P. 191.
5. *Metayer M., Legras M., Grigorchouk O. et. al.* // Desalination. 2002. V. 147. P. 375.
6. *Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук В.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 937.
7. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recomendations 1996) // J. Membr. Sci. 1996. V. 120. P. 150.
8. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 327.
9. Деминерализация методом электродиализа. М.: Госатомиздат, 1963. С. 67.
10. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1969. С. 83.
11. *Lin S.-Y., Suen S.-Y.* // J. Membr Sci. 2002. V. 204. P. 31.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1133–1135

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.979.733:541.183

# АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

© 2003 г. С. Г. Киреев*, Б. В. Романовский**, В. М. Мухин*, В. В. Чебыкин*

*ФГУП ЭНПО "Неорганика", Электросталь Московской области

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

Поступила в редакцию 30.01.2002 г.

Исследован характер изменения размеров пор носителя по радиусам при закреплении тетрафенилпорфирина ($H_2TPP$) на силикагеле сделан вывод о равномерном распределении молекул $H_2TPP$ на поверхности носителя, при этом они сохраняют свои гидрофобные свойства.

Известно, что протонированная форма тетрафенилпорфирина ($H_2TPP$) в растворах имеет искаженную форму тетрапиррольных макроциклов [1]. Аналогичное изменение молекулы $H_2TPP$ претерпевают и при закреплении на носителях, если имеет место их протонирование [2, 3]. Как было показано в [4], увеличение концентрации нанесенного $H_2TPP$ приводит к возрастанию адсорбции вещества, хорошо адсорбирующегося на индивидуальном порфирине, такого как аммиак. В настоящей работе исследованы адсорбционные взаимодействия в системе закрепленный $H_2TPP$–вода, поскольку индивидуальный $H_2TPP$ гидрофобен в отличие от носителя $SiO_2$, хорошо адсорбирующего воду.

Адсорбцию паров воды на образцах $H_2TPP/SiO_2$ при 293 K измеряли весовым методом на вакуумной адсорбционной установке. Методика приготовления и условия предварительной термообработки образцов аналогичны описанным в работе [4]. В качестве носителя использовали силикагель с удельной поверхностью 310 $м^2/г$.

На рис. 1 показаны экспериментальные изотермы, а на рис. 2 – начальные участки изотерм адсорбции паров воды на чистом силикагеле и образцах $H_2TPP/SiO_2$. Видно, что адсорбция воды на $H_2TPP/SiO_2$ заметно снижается при увеличении концентрации $H_2TPP$ на поверхности носителя.

Изотермы адсорбции, согласно классификации Брунауэра–Деминга–Деминга–Теллера, наиболее близко соответствуют II типу с началом петли гистерезиса в области $p/p_0 \sim 0.7$. Кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по десорбционным ветвям по методу Робертса [5], показаны на рис. 3. Из него следует, что использованный в качестве носителя силикагель обладает бидисперсной пористой структурой. Можно отметить наличие двух групп мезопор: средних (размером ~6 нм) и крупных (~11 нм), причем большая часть объема мезопор относится к крупным.

Закрепление $H_2TPP$ на $SiO_2$ заметно изменяет характер распределения пор по размерам. Во-первых, значительно увеличивается объем средних мезопор. Очевидно, это происходит за счет крупных мезопор. Во-вторых, наблюдается заметное смещение максимумов в область более низких значений радиусов для обеих групп пор. Поскольку размер молекулы $H_2TPP$ соизмерим с размерами, по крайней мере, средних мезопор, то, учитывая возможность искажения планарности порфиринового макроцикла при закреплении, можно предположить, что происходит изменение

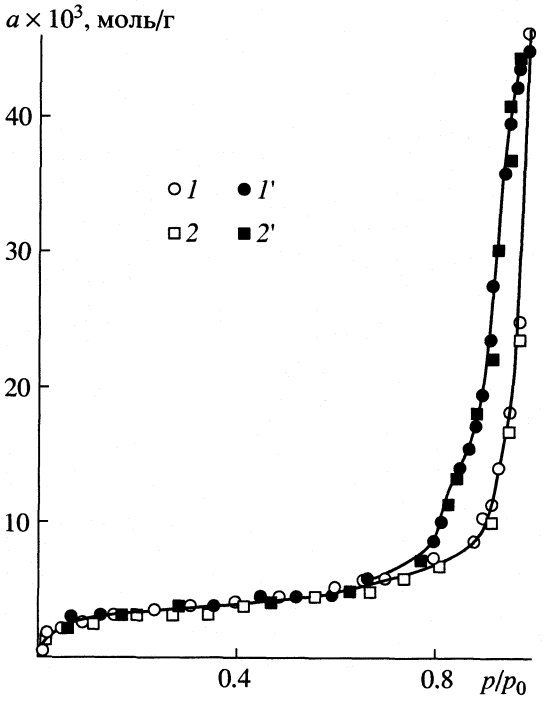



**Рис. 1.** Адсорбция паров воды при 293 K на $SiO_2$ (*1*) и $H_2TPP/SiO_2$ с концентрацией 6.0 мас. % $H_2TPP$ (*2*); *1'*, *2'* – десорбция.

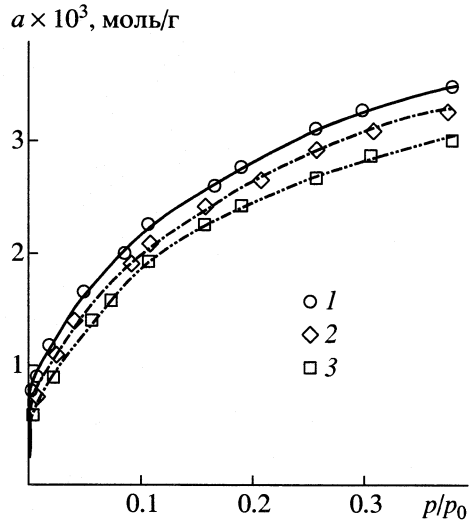



**Рис. 2.** Начальные участки изотерма адсорбции паров воды при 293 K на $SiO_2$ (*1*) и $H_2TPP/SiO_2$ с концентрацией 2.6 (*2*) и 6.0 мас. % $H_2TPP$ (*3*).

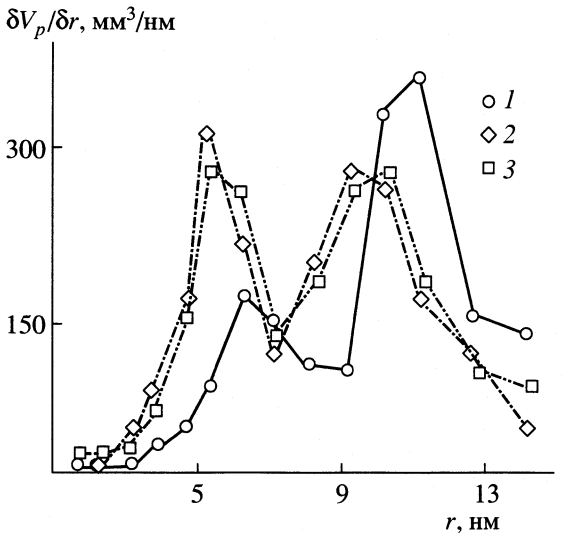



**Рис. 3.** Распределение пор по размерам; *1–3* – см. рис. 2.

поверхности носителя, которое приводит к уменьшению эффективного радиуса пор носителя.

Из данных по распределению объемов пор по радиусам следует, что после нанесения $H_2TPP$ часть гидрофильной поверхности носителя оказывается недоступной для молекул адсорбата вследствие блокировки ее гидрофобными молекулами $H_2TPP$.

Экспериментальные изотермы адсорбции воды как на исходном силикагеле, так и на модифицированных $H_2TPP$ образцах удовлетворительно описываются в рамках модели БЭТ. Это позволило рассчитать емкость монослоя и константу $C$, величины которых для исследованных образцов приведены в таблице. Емкость монослоя ($a_m$) и константа $C$, характеризующая энергетику адсорбции, симбатно уменьшаются при увеличении концентрации $H_2TPP$. Эти изменения происходят, вероятно, вследствие энергетической неоднородности поверхности носителя, на которой наиболее сильные центры $SiO_2$ блокируются молекулами $H_2TPP$ и исключаются из процесса сорбции.

Использованный в качестве носителя исходный силикагель имеет величину удельной поверхности 310 м$^2$/г. Следовательно, по емкости монослоя можно рассчитать элементарную площадку молекулы воды на $SiO_2$: она составляет 0.21 нм$^2$, что точно совпадает с общепринятой величиной [6]. Исходя из этой величины и емкости монослоя для образцов $H_2TPP/SiO_2$ была рассчитана поверхность, занятая адсорбатом ($s_{H_2O}$), а также степень блокировки (β) поверхности носителя молекулами $H_2TPP$. Результаты таких расчетов приведены в таблице.

Адсорбция воды на исходном и модифицированном $SiO_2$ (β – степень блокировки)

| $[H_2TPP]$, мас. % | $a_m$, ммоль/г | $C$ | $s_{H_2O}$, м$^2$/г | β, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | опыт | расчет |
| 0 | 2.49 | 32 | 310 | 0 | 0 |
| 2.6 | 2.28 | 27 | 288 | 7.1 | 14 |
| 6.0 | 2.11 | 24 | 267 | 13.9 | 30 |

Если $H_2TPP$ закрепляется в виде изолированных молекул, которые сохраняют плоскую конфигурацию (имеющую, по данным [7], площадь 1.4 нм$^2$), то в этом случае рассчитанные величины степени блокировки поверхности носителя оказываются в 2 раза больше, чем определенные из эксперимента. Последний результат позволяет допустить возможность закрепления молекул $H_2TPP$ в виде димеров.

В то же время безметальный тетрафенилпорфирин может закрепляться на силикагеле и в виде дикатиона [2, 3]. При этом имеет место снижение симметрии молекулы $H_2TPP$ в результате приобретения молекулой неплоской конфигурации. В таком случае степень блокировки поверхности носителя, естественно, будет меньше, чем при плоской конфигурации молекулы. Хотя ответить на вопрос о степени искажения планарности порфиринового макроцикла невозможно только на основании результатов адсорбционных измерений, тем не менее полученные результаты позволяют, по крайней мере, утверждать, что закрепление $H_2TPP$ на силикагеле происходит не в виде отдельных нейтральных плоских молекул.

Таким образом, результатом взаимодействия между $H_2TPP$ и $SiO_2$ является изменение не только молекулы $H_2TPP$ (ее протонирование и снижение симметрии), но и самого носителя (уменьшение эффективного радиуса пор $SiO_2$).

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97346 и № 01-03-32142).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1040.
2. *Киреев С.Г., Романовский Б.В., Спиридонов С.Э.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 999.
3. *Киреев С.Г., Мухин В.М., Романовский Б.В.* Теоретические основы сорбционных процессов // Матер. III Национального Симпозиума. М., 1997. С. 9.
4. *Киреев С.Г., Романовский Б.В., Борисова Т.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 1. С. 29.
5. *Roberts B.F.* // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 23. № 2. P. 266.
6. *Грег С., Синг К.* // Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 286.
7. *Silvers S.J., Tulinsky A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 13. P. 3331.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1136–1138*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 536.722:547.979.733*

# СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАМЕТИЛ-ТЕТРАЭТИЛПОРФИНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

**© 2003 г. Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

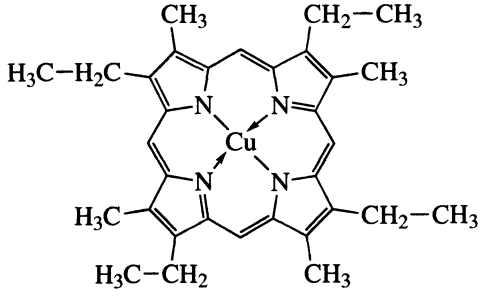
Поступила в редакцию 15.02.2002 г.

В жидкостном калориметре с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой определена энергия сгорания медного комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H°$ = –21694.77 ± 12.54 кДж/моль и образования $\Delta_f H°$ = 3796.59 ± 12.60 кДж/моль исследуемого комплекса.

Уникальность свойств порфиринов и металлопорфиринов определяется многообразием их структур, которое обусловливает специфику их поведения в химических реакциях и физико-химических процессах в различных фазах, что, в свою очередь, привлекает широкий круг исследователей. В связи с этим большой практический и теоретический интерес представляет развитие термохимического подхода в исследовании физико-химических свойств порфириновых молекул. Необходимо отметить, что при интенсивном исследовании различных свойств металлопорфиринов (спектральных, электрохимических, каталитических и др.) их термодинамические свойства изучены недостаточно. Величины энтальпий образования для большинства соединений этого класса до настоящего времени не определены, а уже известные не отвечают современным требованиям точности и требуют подтверждения.

Представленная работа продолжает исследования термодинамических характеристик порфириновых соединений [1, 2].

Цель ее – изучение термохимических свойств медного комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина (Cu–EP–I):




Комплекс Cu–EP–I получали кипячением лиганда ($H_2$EP–I) с ацетилацетонатом меди в хлороформе. Лиганд $H_2$EP–I получали из 3-этил-2,4-диметилпиррола по методике [3]. Лиганд и металлокомплекс очищали хроматографически на оксиде алюминия в хлороформе с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ–метанол. Чистота препарата контролировались по ЭСП.

Теплоту сгорания исследуемого соединения измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой по методике, описанной ранее [1, 2]. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Для измерения напряжения разбаланса моста Р-4053 использовали универсальный цифровой вольтметр Щ-31.

Количество сжигаемого вещества выбирали таким образом, чтобы перепад температуры в калориметрическом опыте соответствовал перепаду температуры при сжигании стандартного вещества, в качестве которого использовали бензойную кислоту. Это позволяло избежать необходимости введения поправки, связанной с нелинейностью зависимости разбаланса мостовой измерительной схемы от сопротивления датчика, а также уменьшить вклад некоторых систематических погрешностей.

Исследуемое вещество высушивали при 353 K, брикетировали в виде таблетки и вновь обезвоживали при той же температуре. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе $2.9 \times 10^6$ Па. Инициирование реакции горения проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составляла 2510 кДж/кг.

По окончании эксперимента, калориметрическую бомбу присоединяли к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ продуктов реакции на $CO_2$ проводили по методике Россини [4], где отношение $m^*$ =

Экспериментальные величины теплот сгорания медного комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина

| $m$, г | $\Delta T_{\text{испр}}$, мкВ | $m_{Cu}^{\text{эксп}} \times 10^3$, г | $m_{Cu}^{\text{расч}} \times 10^3$, г | $q_{HNO_3} \times 10^3$, кДж | $m^*$ | $-\Delta_c U^{\text{в}}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.06304 | 331.67 | 7.08 | 7.47 | 2.11 | 0.9999 | 21891.05 |
| 0.07506 | 365.22 | 8.70 | 8.89 | 2.42 | 1.0003 | 21903.88 |
| 0.07576 | 376.77 | 8.92 | 8.98 | 2.50 | – | 21878.20 |
| 0.08015 | 387.96 | 9.00 | 9.49 | 2.91 | 1.0005 | 21888.47 |
| 0.08023 | 388.08 | 9.51 | 9.52 | 3.01 | 0.9993 | 21880.91 |
| среднее | | | | | | 21888.50 ± 12.54 |

Обозначения: $m$ – масса навески медного комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина; $\Delta T_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры; $q_{HNO_3}$ – поправка на теплоту образования $HNO_3$ (р-р); $m^* = m_{CO_2}^{\text{эксп}}/m_{CO_2}^{\text{расч}}$.

$= m_{CO_2}^{\text{эксп}}/m_{CO_2}^{\text{расч}} \simeq 1$ указывает на полноту сгорания исследуемого образца и является дополнительным критерием чистоты исследуемого вещества. Анализ продуктов реакции сгорания

$$C_{32}H_{36}N_4Cu(к) + 41.5O_2(г) = 32CO_2(г) + CuO(к) + 18H_2O(ж) + 2N_2(г) \quad (1)$$

на $CO_2$ по методике Россини показал, что отношение $m^*$ лежит в пределах 0.9993–1.0005. Это является надежным критерием полноты протекания реакции сгорания. Результаты анализа представлены в таблице.

Энергетический эквивалент калориметра определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1. Кислота аттестована на содержание основного вещества 99.995 ± 0.001% при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму [1, 2].

Величина энергии сгорания (таблица) относится к реакции (1). Количество меди и состав осадка (CuO) определяли иодометрическим титрованием [5].

Поскольку небольшая часть азота, входящего в состав соединения, обнаруживается в конечных продуктах в виде раствора азотной кислоты, вводили поправку на теплоту образования $HNO_3$(р-р). Количество образовавшейся кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором NaOH.

Стандартную энтальпию сгорания Cu–EP–I рассчитывали с учетом поправки Уошберна [6] по уравнению:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT, \quad (2)$$

где $\Delta n$ – изменение количества моль газа в реакции сгорания (1).

Стандартную энтальпию образования исследуемого соединения рассчитывали из соотношения:

$$\Delta_f H^\circ(C_{32}H_{36}N_4Cu, к) = 32\Delta_f H^\circ(CO_2, г) + 18\Delta_f H^\circ(H_2O, ж) + \Delta_f H^\circ(CuO, к) - \Delta_c H^\circ(C_{32}H_{36}N_4Cu, к). \quad (3)$$

Величины $\Delta_f H^\circ$ для $CO_2$, $H_2O$ и CuO взяты из справочника [7].

По экспериментальным данным теплот сгорания комплекса Cu–EP–I рассчитаны стандартные термодинамические характеристики: энергия сгорания $\Delta_c U^\circ = -21676.18 \pm 12.54$ кДж/моль, энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ = -21694.77 \pm 12.54$ кДж/моль, энтальпия образования $\Delta_f H^\circ = 3796.59 \pm 12.60$ кДж/моль в кристаллическом состоянии при 298 K.

Ранее в работе [2] были получены величины энтальпий сгорания и образования лиганда 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина. По разности величин энтальпии образования медного комплекса и свободного лиганда была определена величина энергии образования комплекса с медью (3048.18 кДж/моль). Необходимо отметить, что вопрос об оценке энергетического вклада, связанного с процессом образования комплексов порфиринов с металлами, в литературе ранее не обсуждался. Полученная величина, вероятно, связана с процессами сильной деформации молекулы лиганда при введении центрального атома металла, изменением копланарности молекулы лиганда, особенностями σ-донорного и π-дативного взаимодействий электронных систем органического лиганда и иона-комплексообразователя. Указан-

ные изменения, а также протекание процесса отрыва двух протонов при образовании комплекса, определяют эндотермичность данного процесса.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования РФ (грант по фундаментальным исследованиям E00-5.0-151).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закиров Д.Р., Соломин Д.Б., Волков А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2272.
2. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1899.
3. *Rislove D., O'Brien A.T., Sugihara J.M.* // J. Chem. and Engineering Data. 1968. V. 13. № 4. P. 588.
4. *Rossini F.D.* Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N. Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1. P. 89.
5. *Корестелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1982. С. 75.
6. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. 434 с.
7. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНИТИ АН СССР, 1968. С. 83.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1139–1141*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 533.9*

# ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ТРЕХ ЗАРЯДОВ НА СФЕРЕ

**© 2003 г. А. Е. Дубинов**

*Российский Федеральный ядерный центр – ВНИИ экспериментальной физики, Саров*
*E-mail: dubinov@ntc.vniief.ru*

Поступила в редакцию 09.07.2002 г.

Представлено решение задачи об энергетически выгодной структуре треугольной молекулы для случая неравных зарядов. Показано, что полученное решение качественно аналогично, например, структуре пылевой молекулы в плазме, в которой пылинки могут иметь различные по величине заряды.

Известна задача о расположении на сфере с минимальной электростатической энергией $N$ точечных и одинаковых по знаку зарядов. Математически эта задача сводится к отысканию минимума функции

$$W = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \qquad (1)$$

где $W$ – энергия, $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор заряда $q_i$, суммирование ведется по всем парам зарядов. В общем случае для $N$ зарядов задача пока не решена.

В [1] получено точное решение задачи для $N$ = = 2, 3, 4, 6, 12 одинаковых по величине зарядов, и в частности, решение для $N = 2$ – две произвольно расположенные диаметрально противоположные точки сферы, решение для $N = 3$ – три вершины правильного треугольника, вписанного в произвольно расположенный большой круг сферы, решение для $N = 4$ – вершины правильного тетраэдра, вписанного в сферу.

В статье о А.Б. Ходулёве [2] приводятся результаты его компьютерных расчетов для всех $N$ от 2 до 20 для случая равных зарядов. Там же указано, что задача имеет качественную аналогию с задачей о пространственной структуре молекулы $AB_N$, в которой A–$N$-валентный атом, B – одновалентный. В [3] приводятся результаты компьютерных расчетов для всех $N$ от 2 до 100, также для случая равных зарядов и приведены другие физические примеры, где применимы эти результаты: система ионов в жидком гелиевом кластере, система электронов или дырок вблизи полупроводниковой "квантовой точки" и др.

Но, насколько нам известно, данная задача для случая неравных зарядов, даже для простого случая $N = 3$, не рассматривалась. Вместе с тем, задача для неравных зарядов из континуального диапазона имеет отношение, например, к структуре пылевой молекулы в плазме, в которой пылинки могут иметь различные по величине заряды [4]. Эта задача для неравных зарядов из дискретного набора может быть полезна и для определения строения химических молекул с так называемым центральным атомом [5] (например, соединений типа $PO_2F$ или $PO_2Cl$). Нами представлено решение задачи о структуре треугольной молекулы для случая неравных зарядов.

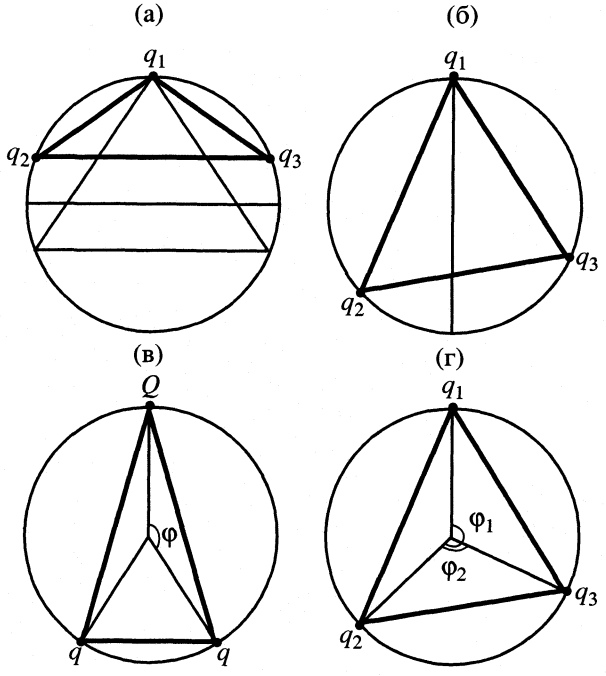



**Рис. 1.** Геометрия расположения зарядов на сфере: а – пояснение к доказательству невозможности тупоугольного треугольника; б – пояснение к факту расположения двух зарядов на разных сторонах от диаметра, проведенного через третий заряд; в – геометрия и обозначения для случая равнобедренной молекулы; г – геометрия и обозначения для случая произвольной треугольной молекулы.

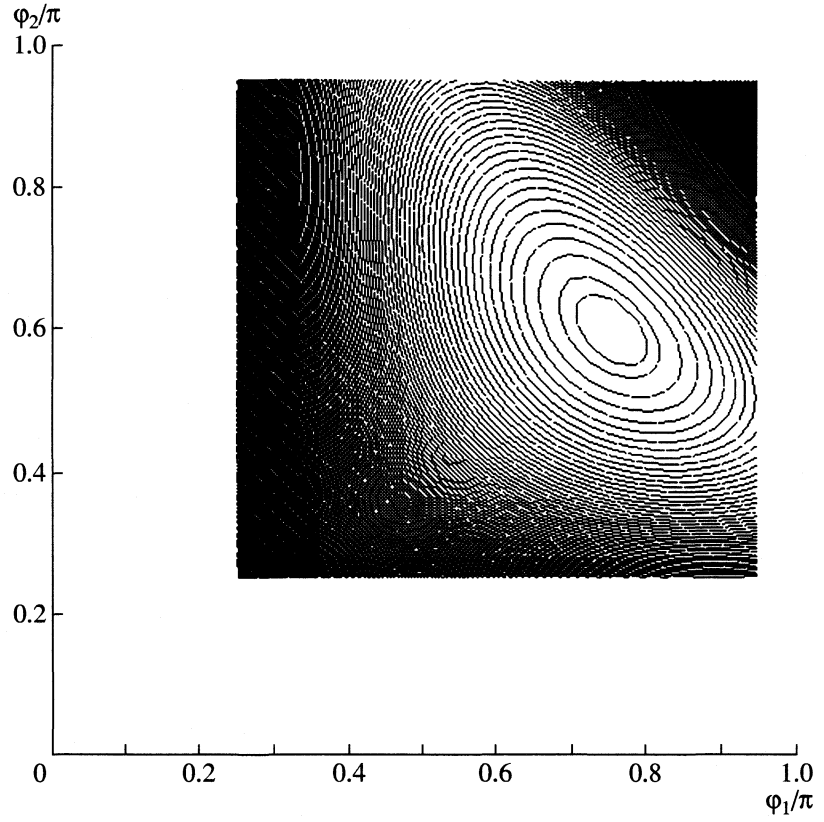



**Рис. 2.** Карта линий уровня функции (6) для случая $q_1 = 1$, $q_2 = 0.8$, $q_3 = 0.5$.

Анализ задачи для $N = 3$ неравных зарядов позволяет сформулировать ряд очевидных соображений, облегчающих решение:

а) Энергетически выгодный треугольник, в вершинах которого расположены заряды, вписан в большой круг сферы.

б) Этот треугольник не может быть тупоугольным. Допустим обратное (тупоугольный треугольник показан на рис. 1а жирными линиями). Тогда в описанном круге всегда можно провести хорду, длина которой равна стороне треугольника, противолежащей тупому углу, сама хорда параллельна этой стороне и лежит с ней по разные стороны от диаметра. Ясно, что получившийся остроугольный треугольник (показан тонкими линиями) энергетически более выгоден, чем исходный тупоугольный.

в) Если из произвольной вершины треугольника провести диаметр круга, то две другие вершины этого треугольника будут лежать по разные стороны этого диаметра (рис. 1б).

г) Если два из трех зарядов равны, то треугольник равнобедренный.

*Случай равнобедренного треугольника.* Обозначим $q_1 = Q$ и $q_2 = q_3 = q$. Тогда электростатическая энергия системы зарядов запишется в виде функции одной переменной

$$W = qQ/R\sin(\varphi/2) + q^2/2R\sin\varphi, \qquad (2)$$

где $R$ – радиус сферы, $\varphi$ – угол, под которым видна боковая сторона треугольника из центра круга (рис. 1в). Находим производную и приравниваем ее нулю

$$\frac{dW}{d\varphi} = -\frac{1}{2R}\left(\frac{qQ\cos(\varphi/2)}{\sin^2(\varphi/2)} + \frac{q^2\cos\varphi}{\sin^2\varphi}\right) = 0. \qquad (3)$$

Решение полученного уравнения сводится к кубичному уравнению относительно переменной $y = \cos(\varphi/2)$

$$4y^3 + 2\lambda y^2 - \lambda = 0, \qquad (4)$$

где обозначено $\lambda = q/Q$. Уравнение (4) имеет один корень, при любых положительных значениях $\lambda$ остающийся действительным

$$y = (\lambda/6)(D/\lambda + \lambda/D - 1), \qquad (5)$$

где

$$D = (27\lambda - \lambda^3 + 3(81\lambda^2 - 6\lambda^4)^{1/2})^{1/3}.$$

Решение (5) полностью определяет угол $\varphi$ в энергетически выгодном равнобедренном треугольнике. Легко убедиться, что при $\lambda \longrightarrow 0$ вели-

чина $\varphi \longrightarrow \pi$, при $\lambda = 1$ значение $\varphi = 2\pi/3$ и при $\lambda \longrightarrow \infty - \varphi \longrightarrow \pi/2$.

*Случай произвольного треугольника.* Электростатическая энергия трех зарядов различной величины (знак зарядов одинаков) запишется в виде (обозначения углов см. на рис. 1г)

$$W = \frac{q_1 q_2}{2R\sin(\varphi_1/2)} + \frac{q_2 q_3}{2R\sin(\varphi_2/2)} + \frac{q_1 q_3}{2R\sin(\varphi_1/2 + \varphi_2/2)}. \quad (6)$$

Минимизировать точно, как и (2), функцию (6) не удается, так как эта процедура сводится к необходимости решать уравнение шестой степени. Однако на практике можно поступить следующим образом: построить карту линий уровня функции (6), на которой глобальный минимум легко определить визуально с любой степенью точности. Напомним, что, пользуясь общими соображениями, сформулированными выше, можно показать, что глобальный минимум находится в треугольнике значений

$$0 < \varphi_1 < \pi, \quad \pi - \varphi_1 < \varphi_2 < \pi.$$

На рис. 2 показана карта линий уровня в окрестности глобального минимума функции для одного из частных случаев. Таким образом, структура треугольной молекулы при произвольных значениях заряда может быть решена.

Работа выполнена по гранту NWO № 047-008-013.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев Н.Н., Юдин В.А.* // Математическое просвещение. 1997. Сер. 3. № 1. С. 116.
2. *Гальперин Г.А.* // Там же. 2000. Сер. 3. № 4. С. 8.
3. *Лифшиц А.М., Лозовик Ю.Е.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 214.
4. *Fortov V.E., Nefedov A.P., Lakhno V.D.* // Phys. Lett. A. 1998. V. 250. № 1–3. P. 149.
5. *Харгиттаи И., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1142–1144*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 548.56*

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ И АССОЦИАЦИИ $LiClO_4$ В МЕТАНОЛЕ

**© 2003 г. О. Н. Калугин, Я. В. Колесник**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

*E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua.*

Поступила в редакцию 02.08.2002 г.

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование растворов $LiClO_4$ в метаноле при концентрациях электролита до 1 моль/дм$^3$ и температуре 298 K. Исследовано микроскопическое строение сольватных оболочек ионов, контактных и сольваторазделенных ионных пар.

Несмотря на значительные количество работ по экспериментальному исследованию растворов литиевых солей в метаноле, в литературе практически отсутствуют сведения о их микроскопической структуре. В продолжение систематических исследований структуры и динамики частиц в неводных электролитных растворах [1–3] методом молекулярно-динамического моделирования [4] в настоящей работе изучены структурные особенности ионных сольватов и ассоциатов в растворах $LiClO_4$ в метаноле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Молекулярно-динамическое моделирование проводили с помощью программного комплекса MDNAES [5] в *NVT*-ансамбле при 298.15 K. Комплекс MDNAES был специально создан для молекулярно-динамического моделирования термодинамических, структурных и динамических характеристик молекулярных жидкостей и электролитных растворов. С целью максимального приближения архитектуры и функциональности комплекса к методологии описания молекулярных и ион-молекулярных объектов, программирование комплекса выполнено на языке C++ с использованием объектно-ориентированного подхода.

Молекула метанола (MeOH) была аппроксимирована жесткой трехцентровой моделью "H1" [6], хорошо зарекомендовавшей себя для моделирования структуры чистого метанола [7]. В рамках этой модели молекула MeOH представляется атомами кислорода, водорода гидроксильной группы и метильной группой, объединенной в один взаимодействующий центр "Me". Короткодействующие взаимодействия описывали с помощью потенциалов Леннард-Джонса 12–6. Для учета краевых эффектов в кулоновских взаимодействиях применяли метод реакционного поля. Параметры потенциала Леннард-Джонса ($\sigma$ и $\varepsilon$) для $Li^+$ были пересчитаны из ван-дер-ваальсовых параметров, приведенных в [8], для $ClO_4^-$ – взяты из [9]. Геометрия $ClO_4^-$ (жесткий тетраэдр) и заряды на его атомах были определены нами по результатам *ab initio* квантово-химических расчетов на уровне MP2 в базисе 6–311+G(3df) по методу электростатического потенциала Мерца–Кольмана. Параметры молекулы MeOH и ионов приведены в таблице.

Молекулы и ионы моделируемых систем помещали в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями и размером, соответствующим экспериментальной плотности [10]. Исследованы следующие системы:

$$Li^+ + 215MeOH, \quad (I)$$

$$ClO_4^- + 215MeOH, \quad (II)$$

$$LiClO_4 + 214MeOH, \quad (III)$$

$$4LiClO_4 + 194MeOH, \quad (IV)$$

$$9LiClO_4 + 198MeOH. \quad (V)$$

Концентрации $LiClO_4$ в системах (III), (IV), (V) равны 0.114, 0.50, 1.08 моль/дм$^3$ соответственно.

Потенциальные характеристики ионов и взаимодействующих центров молекулы метанола

| Центр | $z$, e | $\sigma$, нм | $\varepsilon$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Me | 0.297 | 0.3861 | 0.757859 |
| O | –0.728 | 0.3083 | 0.731169 |
| H | 0.431 | 0.000 | 0.000 |
| Li | 1 | 0.2073 | 0.0676 |
| Cl | 1.309149 | 0.486 | 0.168 |
| O | –0.577287 | 0.310 | 0.317 |

Примечание. Величины $r_{OH}$ = 0.095 нм, $r_{OMe}$ = 0.142 нм, $\angle HOMe$ = 108.53 град, $r_{ClO}$ = 0.1445 нм.

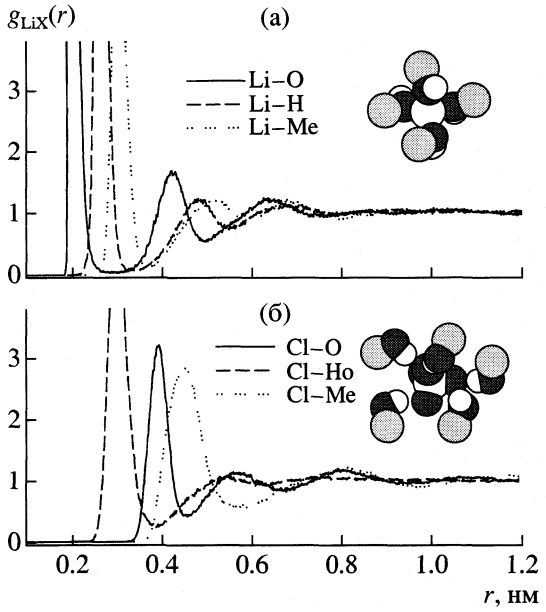



**Рис. 1.** Функции радиального распределения и мгновенные конфигурации первых сольватных оболочек ионов $Li^+$ (а) и $ClO_4^-$ (б) в метаноле (по результатам молекулярно-динамического моделирования систем I и II). Метильные группы молекулы MeOH представлены одним взаимодействующим центром "Me".

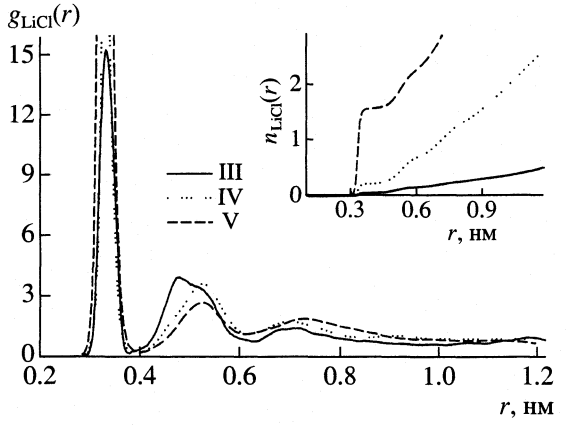



**Рис. 2.** Функции радиального распределения ($g(r)$) и текущие кч ($n(r)$) корреляционной пары Li–Cl ($ClO_4^-$) для растворов $LiClO_4$ в метаноле при различных концентрациях; III–V – номер модельной системы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 изображены функции радиального распределения $g_{IonX}(r)$ (где X = O, H, Me центры молекулы MeOH) и мгновенные конфигурации первых сольватных оболочек ионов для систем I и II. Анализ функций радиального распределения и наиболее вероятных координационных (сольватных) чисел (КЧ) позволяет сделать вывод о наличии у $Li^+$ (рис. 1а) двух хорошо выраженных сольватных оболочек (первой с КЧ = 4.2 и второй с КЧ = 5.1). У $ClO_4^-$ (рис. 1б) выделяется только первая сольватная оболочка с КЧ = 4.9. Величина КЧ ≈ 4 для $Li^+$ в первой сольватной оболочке, характерна для литиевых солей во многих неводных растворителях [11, с. 258]. В то же время, наличие второй сольватной оболочки с довольно низким КЧ ранее не отмечалось в литературе, равно как и координационное число 5 для $ClO_4^-$. Столь необычное КЧ для второй сольватной оболочки катиона и первой сольватной оболочки аниона могут быть объяснены существенной ролью водородных связей в формировании микроструктуры ионных сольватов, и, следовательно, являются специфическими для метанола и ему подобных растворителей.

На рис. 2 приведены функции радиального распределения и текущие КЧ для корреляционной пары Li–Cl ($ClO_4^-$) для систем III–V. На функции радиального распределения хорошо различимы два максимума на расстояниях 0.33 и 0.53 нм, которые соответствуют контактной и сольваторазделенной ионным парам $[Li^+ClO_4^-]_s$. Из рис. 2 также

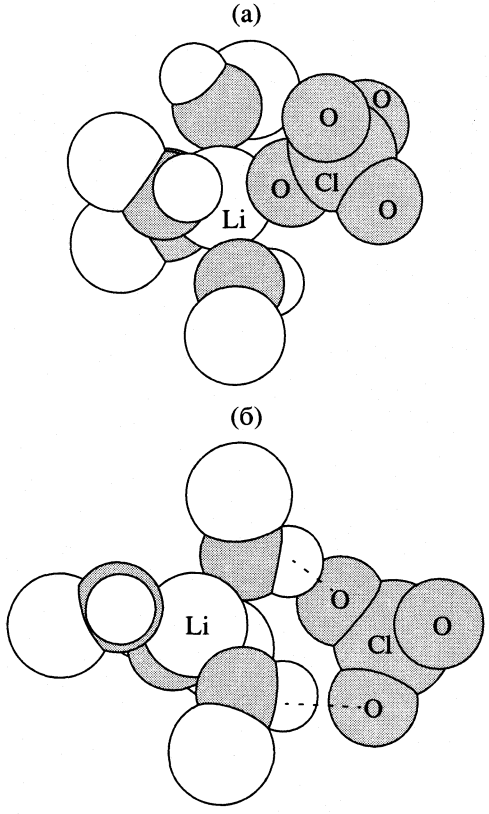



**Рис. 3.** Мгновенные конфигурации контактной (а) и сольвато-разделенной (б) ионной пары $[Li^+ClO_4^-]_s$ в метаноле по результатам молекулярно-динамического моделирования системы IV. Положение водородных связей MeO–H...$OClO_3^-$ указано пунктиром.

видно, что с увеличением концентрации электролита степень связанности противоионов увеличивается.

В соответствии с законом действующих масс, степень ассоциации возрастает с увеличением концентрации. Так, при $c$ = 0.50 моль/дм$^3$ (система IV) ~20% соли ассоциировано до контактных ионных пар, что соответствует концентрационной константе ассоциации (0.7 дм$^3$/моль). Более крупных ионных агрегатов в этой системе не обнаружено. При концентрации $c$ = 0.8 моль/дм$^3$ (система V) практически весь электролит ассоциирован, при этом наблюдается образование агрегатов, более крупных, чем ионные пары.

Анализ мгновенных конфигураций ионных пар $[Li^+ClO_4^-]_s$ (рис. 3) позволил установить, что в контактной ионной паре $Li^+$ координируется одним атомом кислорода перхлорат-аниона (симметрия $C_{3v}$), который замещает одну молекулу метанола в первой сольватной оболочке катиона (рис. 3а). Сольваторазделенная ионная пара образуется путем замещения одной или, реже, двух молекул растворителя во второй сольватной оболочке $Li^+$ (рис. 3б). Для сольваторазделенной ионной пары наблюдается существенное отклонение от симметрии $C_{3v}$. Здесь определяющую роль играет образование мостика из водородных связей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Kalugin O.N., Volobuev M.N., Ishchenko A.V., Adya A.K.* // J. Molec. Liquids. 2001. V. 91. P. 312.
2. *Adya A.K., Kalugin O.N., Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V.* // Molec. Phys. 2001. V. 99. № 10. P. 835.
3. *Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 16.
4. *Allen M.P., Tildisley D.J.* Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 387 p.
5. *Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В.* // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. 1999. № 454. Вып. 4(27). С. 58.
6. *Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 19. P. 4934.
7. *Bianchi L., Kalugin O.N., Adya A.K., Wormald C.J.* // Molec. Simul. 2000. V. 25. P. 321.
8. *Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 107. P. 7243.
9. *Heinje G., Luck W.A.P.* // Ibid. 1987. V. 91. № 2. P. 331.
10. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
11. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова, Н.П. Новоселова, И.С. Перелыгина и др. М.: Наука, 1987. 320 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1145–1146*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 543.422.2;537.212*

# ПОЛЕВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ЧАСТОТ ЯКР $^{35}Cl$ В КОМПЛЕКСЕ $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$

**© 2003 г. Г. К. Семин, А. А. Богуславский, Е. В. Брюхова**

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

Поступила в редакцию 13.08.2002 г.

При изучении частот ЯКР и их полевых постоянных как исходных компонентов, так и комплекса $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$ обнаружено, что за счет перераспределения электронной плотности при комплексообразовании понижаются частоты акцепторной части молекулы и повышаются – донорной. Установлено, что атомные поляризуемости, характеризуемые полевой постоянной частоты ЯКР, также в среднем несколько увеличиваются для донорной части комплекса и снижаются для акцепторной; высокая характеристичность полевых постоянных атома хлора, наблюдаемая в индивидуальных рядах соединений, в комплексе нарушается.

Экспериментальный материал, накопленный за предыдущие годы [1, 2], показывает, что полевая постоянная атома хлора ($d\nu/dE_z$) частоты ЯКР $^{35}Cl$ ($\nu$) в исследованных рядах соединений весьма высокохарактеристична. Это означает, что варьирование заместителей в том или ином ряду хлорсодержащих соединений, изменяя частоту ЯКР, практически не влияет на полевую постоянную. Поскольку приведенные в табл. 1 полевые постоянные хорошо коррелируют с изменениями поляризуемости [3–5], то величину $d\nu/dE_z$ можно использовать как меру поляризуемости атома хлора, находящегося в связи с другим элементом. Вместе с тем замечено, что чем больше величина полевой постоянной частоты ЯКР $^{35}Cl$ ($d\nu/dE_z >$ > 50 Гц кВ$^{-1}$ см), тем ниже ее характеристичность к электронному состоянию атома-партнера. Примером того может служить спектр $SnCl_4$ – полевая постоянная для различных атомов хлора варьируется от 80 до 120 Гц кВ$^{-1}$ см (см. табл. 2). Возможно, это связано с перераспределением электронной плотности, вызванным межмолекулярными координационными взаимодействиями Sn···Cl в кристалле.

Следует иметь в виду, что все приведенные в табл. 1 данные относятся к индивидуальным соединениям. Измерения поляризуемости атомов хлора при комплексообразовании отсутствуют. С целью восполнения этого пробела мы провели исследование как донорно-акцепторного комплекса $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$, так и его исходных молекул в собственных кристаллических решетках. Выбор комплекса определялся тем, что в составе как молекулы-акцептора, так и молекулы-донора присутствуют атомы хлора. Это обстоятельство дает возможность проследить изменение поляризуемости при возникновении комплекса в обеих его частях. Спектры ЯКР $^{35}Cl$ при 77 K приведенных в табл. 2 соединений были известны ранее [6, 7]. Полевые постоянные частот ЯКР $^{35}Cl$ для чистых компонентов ($SnCl_4$ и $P(O)Cl_3$) были исследованы нами в [2]. Полевые постоянные частот ЯКР $^{35}Cl$ комплекса публикуются впервые.

Спектр чистого $SnCl_4$ состоит из высокочастотного триплета и отстоящей от него на 0.5 МГц одиночной линии. Для высокочастотного триплета наблюдаются неразличимые в пределах ошибок опыта полевые постоянные. Их средняя величина составляет ~120 Гц кВ$^{-1}$ см (табл. 2). Одиночной линии отвечает полевая постоянная на ~30% меньше, чем для высокочастотного триплета.

Спектр чистого $P(O)Cl_3$ представляет собой дублет, в котором высокочастотная линия вдвое интенсивнее низкочастотной. Такая картина может возникнуть, если в собственном кристалле молекула $P(O)Cl_3$ занимает положение с плоскостью симметрии, так что два атома хлора из трех становятся кристаллографически эквивалентными. Полевые постоянные для обеих линий неразличимы. Их численные значения приведены в табл. 2. Спектр комплекса отвечает также тому, что его молекула располагается в кристаллической решетке на плоскости симметрии, поэтому

**Таблица 1.** Значения полевых постоянных (Гц кВ$^{-1}$ см) частот ЯКР $^{35}Cl$ при 77 K для различного типа связей Э–Cl

| Э | $d\nu/dE_z$ | Тип соединений | $d\nu/dE_z$ |
|---|---|---|---|
| $C_{sp}$ | 24 ± 2 | $R_1R_2P(O)Cl$ | 49 ± 2 |
| $C_{sp^2}$ | 42 ± 2 | $R_1R_2P(S)Cl$ | 36 ± 2 |
| $C_{sp^3}$ | 58 ± 2 | $RSO_2Cl$ | 73 ± 3 |
| Si | 24.5 ± 1.5 | $[R_3PCl]^+ \cdot M^-$ | 20 ± 1 |
| Ge | 50 ± 3 | $[R_3AsCl]^+ \cdot M^-$ | 42 ± 2 |

**Таблица 2.** Спектральные параметры ЯКР $^{35}Cl$ при 77 K (ν, МГц; $d\nu/dE_z$, Гц кВ$^{-1}$ см)

| $SnCl_4$ | | $P(O)Cl_3$ | |
|---|---|---|---|
| ν | $d\nu/dE_z$ | ν | $d\nu/dE_z$ |
| Чистые компоненты | | | |
| 24.296 | 120 ± 3 | 28.975 | 49 ± 2 |
| 24.226 | | 28.975 | |
| 24.140 | | 28.930 | |
| 23.720 | 80 ± 3 | | |
| Комплекс $2Cl_3PO \cdot SnCl_4$ | | | |
| 21.462 | 77 ± 3 | 30.213 | 64 ± 2 |
| 21.462 | | 30.213 | |
| 19.807 | 94 ± 3 | 30.117 | 48 ± 2 |
| 18.035 | 106 ± 3 | | |

высокочастотные линии ЯКР $^{35}Cl$ имеют удвоенную интенсивность (в табл. 2 это отражено повторением соответствующих частот).

Данные табл. 2 показывают, что поляризуемость атома хлора во фрагменте комплекса $P(O)Cl_3$ для низкочастотной линии остается неизменной в пределах ошибок опыта, тогда как для высокочастотной линии поляризуемость повышается на ~30%, т.е. вполне значимо.

Сходная картина наблюдается и для фрагмента $SnCl_4$, у которого полевая постоянная для высокочастотной линии практически совпадает с полевой постоянной для низкочастотной линии чистого $SnCl_4$. В комплексе для низкочастотных линий полевые постоянные лежат в промежутке между 80 и 120 Гц кВ$^{-1}$ см, т.е. более, чем на 17 и 32% выше, чем у низкочастотной линии чистого $SnCl_4$. Это означает, что отмеченная ранее высокая характеристичность полевых постоянных частот ЯКР $^{35}Cl$ в индивидуальных рядах соединений при комплексообразовании нарушается. Как оказалось, могут возникать различия в полевых постоянных атомов хлора одного и того же фрагмента комплекса.

Таким образом, установлено, что комплексообразование приводит не только к падению частоты ЯКР $^{35}Cl$ в акцепторной части молекулы и росту ее в донорной по сравнению с исходными компонентами, но и к изменению поляризуемости атомов хлора в комплексе. При этом в донорной части рассмотренного комплекса в среднем происходит увеличение атомной поляризуемости, тогда как в акцепторной – понижение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2548.
2. *Семин Г.К., Казаков В.П., Богуславский А.А., Брюхова Е.В.* // Ядерный квадрупольный резонанс, Калининград: Изд. Калининг. ун-та, 1976. Вып. 1. С. 165.
3. *Cornil P.* // L'effect Stark en Resonance Quadrupolaire Nucleaire Memoire: Universite de Liege, 1965. P. 137.
4. *Semin G.K., Petukhov S.A., Bryochova E.V., Plachina G.D.* // Abstr. X Intern. Symp. on NQR Spectroscopy. Takayama, Japan, 1989. P. III. Poster 10.
5. *Богуславский А.А.* // Дис. ... канд. физ.-мат наук. М.: МГПИ им. В.И. Ленина, 1973.
6. *Livingston R.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 496.
7. *Biedenkapp D., Weiss A.* // Z. Naturforsch. 1964. B 19a. S. 1518.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1147–1149*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 546.121*

# СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**© 2003 г. А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий**

*Северо-Кавказский государственный технический университет, Ставрополь*
*E-mail: cheminow@stv.runnet.ru, nal@stv.runnet.ru.*

Поступила в редакцию 26.08.2002 г.

На основании модификации закона Линдемана произведен расчет основных структурных характеристик (эффективных межионных расстояний и координационных чисел) расплавленных галогенидов щелочных металлов. Получено хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Многие теории жидкого состояния, в том числе и ионных расплавов, основаны на аппроксимации реальных частиц жидкости твердыми сферами, диаметры которых зависят от температуры. Традиционно эффективные межионные расстояния находят из анализа углового распределения интенсивности рассеянного рентгеновского или нейтронного излучения, считая, что ближний порядок в жидкости описывается функциями радиального распределения (ФРР) [1]. Для расплавленных солей они также могут быть найдены из экспериментальных данных по поверхностному натяжению, изотермической сжимаемости, коэффициентам термического расширения и т.д. [2].

Соответствие полученных значений между собой, на первый взгляд, кажется вполне удовлетворительным [3–5], однако, для расчета структурных характеристик и физико-химических свойств расплавов в широкой области изменения параметров состояния, этого оказывается явно недостаточно. Кроме того, как было показано в [6], разные уравнения состояния (сжимаемости, энергии, давления) приводят к еще более существенным разногласиям. Такой произвол в выборе определяющих параметров, несомненно, сдерживает разработку новых теоретических положений, поскольку критерии применения указанных уравнений состояния до сих пор не ясны. Цель настоящего исследования – разработка независимого метода оценки эффективных катион-анионных расстояний и расчет координационных чисел в расплавах галогенидов щелочных металлов.

Основываясь на результатах работы [7], где изучалась связь между размером жесткой сферы $\sigma_m$ для различных жидкостей, вычисленным из данных по вязкости вблизи точки плавления, и плотностью упаковки частиц в мольном объеме $V_m$, мы предположили, что закон Линдемана должен выполняться и в другой форме

$$(\sigma_{кр}/\sigma_p)^3 = 1.516,$$

здесь $\sigma_{кр}$ – размер твердой сферы в точке плавления ($T_{пл}$), равный сумме кристаллографических радиусов ионов, $\sigma_p$ – эффективное межионное расстояние в расплаве при той же температуре. В табл. 1 представлены значения $\sigma_p$, рассчитанные по предложенному способу на основе общеупотребительных систем радиусов ионов $\sigma_{кр}$ [8]. Там же для сравнения помещены аналогичные данные, полученные из экспериментальных функций радиального распределения $\sigma_A$ [1], сжимаемости $\sigma_\beta$ [3, 4] и поверхностного натяжения $\sigma_\gamma$ [9]. Из табл. 1 видно, что, за исключением галогенидов лития, наблюдается практически полное совпадение наших результатов и вычисленных в [1]. Это позволяет рекомендовать для проведения различных расчетов эффективные расстояния катион-анионных столкновений $\sigma_p$, уточнить радиусы некоторых ионов: $Na^+$ (0.098 нм), $Cs^+$ (0.169 нм), $I^-$ (0.220 нм), о величине которых в литературе нет единого мнения, а также оценить межионные расстояния, неизвестные для отдельных солей.

Однако главное достижение в том, что удается рассчитать координационные числа ($n$), применив соотношение, вытекающее из измерений скорости звука в жидких металлах [10]

$$n = 36\sqrt{2}\eta/\pi,$$

где $\eta = (\pi/6)(2N_A\sigma_p^3/V)$ ($N_A$ – число Авогадро, $V$ – мольный объем расплава [11][1]) – плотность упаковки частиц в среднесферическом приближении. Хотя для расплавленных солей эта формула до сих пор не применялась, а понятие "средний диаметр жестких сфер" не имеет реального физического смысла [13], тем не менее, с его помощью описываются многие структурные и физико-химические свойства ионных жидкостей [2, 14]. В табл. 2 приведены рассчитанные значения $n$ в

[1] Данные по плотности RbF, отсутствующие в справочном издании [11], заимствованы из работы [12].

**Таблица 1.** Сравнение эффективных диаметров катион-анионных столкновений (нм), рассчитанных из ФРР $\sigma_A$ [1], изотермической сжимаемости $\sigma_\beta$ [3, 4] и поверхностного натяжения $\sigma_\gamma$ [9] ($\sigma_p$ – наши данные)

| Соль | $\sigma_{кр}$ | $\sigma_p$ | $\sigma_A$ | $\sigma_\beta$ | $\sigma_\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| LiF | 0.193 | 0.168 | | | |
| | 0.201 | 0.175 | | | |
| | 0.211 | 0.184 | | | 0.182 |
| LiCl | 0.241 | 0.210 | | 0.209 [5] | |
| | 0.249 | 0.217 | 0.221 | | |
| | 0.259 | 0.225 | | 0.236 | 0.234 |
| LiBr | 0.256 | 0.223 | | 0.222* | |
| | 0.264 | 0.230 | | | |
| | 0.274 | 0.238 | 0.237 | 0.258 | |
| LiI | 0.280 | 0.244 | | | |
| | 0.288 | 0.251 | | | |
| | 0.298 | 0.259 | | | |
| NaF | 0.231 | 0.201 | | | 0.201 |
| NaCl | 0.279 | 0.243 | 0.243 | 0.247 | 0.246 |
| NaBr | 0.294 | 0.256 | 0.258 | 0.266 | 0.259 |
| NaI | 0.318 | 0.277 | 0.280 | 0.291 | 0.288 |
| KF | 0.266 | 0.231 | 0.229* | | 0.229 |
| KCl | 0.314 | 0.273 | 0.273 | 0.272 | 0.272 |
| KBr | 0.329 | 0.286 | 0.288 | 0.290 | 0.286 |
| KI | 0.353 | 0.307 | 0.308 | 0.311 | 0.311 |
| RbF | 0.282 | 0.245 | | | |
| RbCl | 0.330 | 0.287 | | | 0.289 |
| RbBr | 0.335 | 0.300 | 0.297* | | 0.313 |
| RbI | 0.369 | 0.321 | | | 0.328 |
| CsF | 0.302 | 0.263 | | | |
| CsCl | 0.350 | 0.305 | 0.305 | 0.306 | |
| CsBr | 0.365 | 0.318 | 0.319* | 0.314 | |
| CsI | 0.389 | 0.338 | 0.332* | | |

* Получено экстраполяцией.

сравнении с найденными методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализов [15–22]. Можно констатировать, что наблюдается вполне удовлетворительное согласие. Отметим, что, если в галогенидах лития и натрия определяющим фактором в формировании координационных чисел является размер центрального иона кластера, то в ряду KX–RbX–CsX (X – галоген) основную роль играют закономерно увеличивающиеся межионные расстояния.

Неоднозначность эффективных катион-анионных расстояний в расплавах LiX (табл. 1), а следовательно, и координационных чисел (табл. 2) связана с использованием трех наиболее употребительных радиусов $r(Li^+)$: 0.060, 0.068 и 0.078 нм [8].

**Таблица 2.** Расчетные ($n_р$) и экспериментальные ($n_э$) значения координационных чисел в расплавленных галогенидах щелочных металлов в точке плавления [15]

| Соль | $n_р$ | $n_э$ | Соль | $n_р$ | $n_э$ |
|---|---|---|---|---|---|
| LiF | 3.37 | 3.3 [19] | NaBr | 3.88 | 3.5 |
| | 3.81 | 3.5 [20] | NaI | 3.96 | 4.0 |
| | 4.41 | | KF | 4.13 | 4.1 [18] |
| LiCl | 3.34 | 3.5 [20] | KCl | 4.25 | 4.0, 4.1 [16] |
| | 3.69 | | KBr | 4.26 | 4.9 |
| | 4.15 | | KI | 4.34 | 4.0 |
| LiBr | 3.29 | 3.8 [17] | RbF | 4.16 | |
| | 3.61 | 3.5 [20] | RbCl | 4.48 | 4.3 |
| | 4.03 | | RbBr | 4.52 | |
| LiI | 3.34 | 3.5 [20] | RbI | 4.61 | 4.6 |
| | 3.76 | | CsF | 4.49 | |
| | 4.16 | | CsCl | 4.79 | 4.46, 4.6 [22] |
| NaF | 3.86 | 3.8 [18] | CsBr | 4.82 | 4.65, 4.7 [22] |
| NaCl | 3.89 | 4.1, 4.0 [21] | CsI | 4.82 | 4.5 |

Адекватность наших данных с соответствующими экспериментальными результатами достигается тогда, когда плотность упаковки частиц оценивают согласно выражению [5]

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \frac{2R}{V}\frac{(1+\eta+\eta^2)}{(1-\eta)^3},$$

где $\alpha$ – коэффициент термического расширения расплавленной соли, $\beta_T$ – изотермическая сжимаемость, $R$ – универсальная газовая постоянная. Анализ показывает, что кристаллографический радиус иона лития должен быть равен 0.060 нм, поскольку другие его значения дают завышенные оценки координационных чисел (табл. 2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G. et al.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 6. P. 2889.
2. *Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н.* Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979.
3. *Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 5. P. 1581.
4. *Mayer S.W.* // Ibid. 1964. V. 40. № 8. P. 2429.
5. *Purkatt A.R.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1986. V. 24. № 7. P. 327.
6. *Fukasse S.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 10. P. 1768.
7. *Van Loef J.J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 4. P. 1605.
8. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. 4-е изд., испр. и доп. Киев: Наук. думка, 1974.
9. *Field P.E.* // Adv. Molten Salts Chem. 1975. V. 3. P. 75.

10. *Стремоусов В.И., Текучев В.В., Пивоваров В.М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1827.
11. Справочник по расплавленным солям. / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971.
12. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 54.
13. *Стремоусов В.И., Текучев В.В., Пивоваров В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 152.
14. *Стиллинджер Ф.* // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966.
15. *Антонов Б.Д.* // Рентгенографическое исследование структуры расплавленных галогенидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т металлургии УНЦ АН СССР, 1976. 22 с.
16. *Takagi R., Ohno H., Furukawa K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. № 6. P. 1477.
17. *Ohno H., Furukawa K., Igarashi K., Mochinaga J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 5. P. 1555.
18. *Igarashi R., Murofushi M., Iwadate Y. et al.* // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1985. № 10. P. 1821.
19. *Igarashi K., Okamoto Y., Mochinaga J. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 12. P. 4407.
20. *Li Ji-Chen, Titman J.M., Carr G.E. et al.* // Physica. B. 1989. V. 156–157. P. 168.
21. *Ohno H., Furukawa K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 8. P. 1981.
22. *Леви Г.А., Данфорд М.Д.* // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1150

## ХРОНИКА

# ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ КЕССЛЕР (1924–2002)

25 сентября 2002 г. скоропостижно скончался Юрий Михайлович Кесслер, профессор, доктор химических наук, заслуженный Соросовский профессор, лауреат Государственной премии СССР в области науки и техники, выдающийся ученый, педагог и организатор науки.

Ю.М. Кесслер широко известен среди российских и зарубежных ученых своими фундаментальными работами в области химии растворов. Им были получены важнейшие результаты в области изучения некулоновских эффектов в теории электролитов и молекулярного механизма гидрофобных и сольвофобных эффектов. Каждый из этапов своих многогранных научных исследований Юрий Михайлович старался завершить монографией; их у него семь. Одним из показателей научных достижений Ю.М. Кесслера является высокая цитируемость его работ (количество которых превосходит 400) и постоянное внимание к его докладам на международных и российских конференциях, конгрессах, симпозиумах. Пятидесятилетняя научная деятельность Ю.М. Кесслера отличалась широтой и многообразием исследуемых проблем. После учебы в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева и работы младшим научным сотрудником в Государственном научно-исследовательском институте хлорной промышленности он закончил аспирантуру в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. С 1957 по 1971 г. Ю.М. Кесслер работал в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР, Институте неорганической химии СО АН СССР, Институте электрохимии АН СССР, Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР. Колоссальная работоспособность, эрудиция и широта интересов позволили ему впоследствии в течение 10 лет возглавлять кафедру общей и неорганической химии Московского института химического машиностроения и затем 10 лет руководить лабораторией динамики частиц в жидкой фазе Института химии неводных растворов АН СССР, одновременно являясь профессором кафедры химии Ивановского текстильного института. С 1991 г. и до последних дней Ю.М. Кесслер был главным научным сотрудником Института химии растворов РАН, продолжая активно работать и руководить группой по исследованию межмолекулярных взаимодействий.

Ю.М. Кесслер скрупулезно подходил к воспитанию своих учеников. Его ученики – 25 кандидатов наук и 2 доктора наук – это сформировавшиеся самостоятельные ученые, воспринявшие от него преданность науке и считающие достижение научной истины своей главной целью.

Научно-организационная деятельность Ю.М. Кесслера была чрезвычайно многогранна: он являлся членом ВАК СССР, членом редакционной коллегии журнала "Известия вузов. Химия и химическая технология", членом комиссии по физической химии научно-технического совета Минвуза СССР, председателем секции Госкомитета по СССР по профессионально-техническому образованию, членом нескольких диссертационных советов и членом ряда международных научных ассоциаций, активно работал в Российском фонде фундаментальных исследований.

Ветераны Великой Отечественной войны помнят Юрия Михайловича как боевого товарища, который ушел на фронт с первого курса медицинского института в 1942 г. и встретил победу в Праге в 1945 г. За участие в боях он был награжден орденом Отечественной войны II степени, двумя медалями "За отвагу" и другими правительственными наградами.

Ю.М. Кесслер был увлеченным, самоотверженным и педантичным тружеником, эрудированным и авторитетным ученым, незаурядной и сильной личностью, добрым и отзывчивым человеком.

Светлый образ Юрия Михайловича Кесслера навсегда останется в памяти его многочисленных друзей, учеников и коллег.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 6, с. 1151–1152

# К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

*Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26; тел. 238-21-88*

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

## Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

# ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ПО ПОДГОТОВКЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИИ МАТЕРИАЛОВ

## 1. Общие положения

Электронная версия материалов представляется автором в редакцию после приема рукописи к публикации и должна быть полностью идентична напечатанному оригиналу или содержать внесенную редакцией правку. Исправления, дополнения и т.п., внесенные без ведома редакции учитываться не будут. Более того, такие электронные версии не могут быть использованы.

Для качественной и оперативной связи автору желательно сообщить редакции свой E-mail адрес .

В состав электронной версии статьи должны входить: файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (возможно в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны: формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы автора(ов).

Файлы могут передаваться как на 3.5" (или 5") дискетах, так и по E-mail или FTP. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

## 2. Подготовка электронной версии материалов

### *2.1. Основной текст*

Желательно представление основного текста статьи в формате Microsoft Word for Windows. При наборе используйте стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.). Стандартный размер шрифта – 12.

Обращаем Ваше внимание на то, что строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter). Тексты с разделением строк в пределах абзаца символом возврата каретки не могут быть использованы.

### *2.2. Графический материал*

При подготовке графических файлов мы просим Вас придерживаться следующих рекомендаций:

– для растровых рисунков использовать формат TIF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

– векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны:

CorelDraw (до версии 9.0), Adobe Illustrator (до версии 8.0), FreeHand (до версии 8.0), или в формате EPS.

– для фотографий использовать формат TIF не менее 300 dpi.

Если программа не является распространенной, то желательно дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF или EPS.

Графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.

Сдано в набор 23.12.2002 г. Подписано к печати 21.04.2003 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.0 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 369 экз. Зак. 7299

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6