ISSN 0044-4537
Том 78, Номер 3
Март 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 3 2004 Март

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@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук. 2004 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 3, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства молекул трихлоридов лантана и лантаноидов
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 389

Влияние температуры и концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики диссоциации L-валина в водном растворе
О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина 404

Калориметрическое исследование полиморфных переходов CaF_2 в интервале температур 300–1900 K
И. В. Арсеев, В. Е. Люстерник, В. Э. Пелецкий, В. Д. Тарасов, В. Я. Чеховской 410

Теплоты растворения гексадекана в смесях 1-алканолов с 1,4-диоксаном или дигексиловым эфиром при 25°C
Н. Л. Смирнова, В. П. Королев 417

Статистические расчеты термодинамических параметров растворов углерода в гамма-железе
Л. А. Большов, В. Н. Суслов 424

Фазовые равновесия при термической диссоциации и восстановлении водородом $LuMn_2O_5$
В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков 428

Описание фазовых переходов на основе теории интегральных уравнений для частичных функций распределения. Однокомпонентные системы
А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов 432

Твердофазный распад и поверхностная сегрегация в карбидных твердых растворах
А. И. Гусев 439

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Образование свободных радикалов при радиолизе поликатионов ряда диаллилдиметиламмония, проявляющих антимутагенную активность
В. А. Александрова, С. И. Кузина, И. А. Шилова, А. И. Михайлов 446

Механизм окисления олефинов и алканов системой H_2O_2–димерный комплекс Mn(IV)–уксусная кислота
Ю. Н. Козлов, Д. Манделли, К. Б. Войтиски, Г. Б. Шульпин 453

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимические характеристики растворения гистидина
Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова 458

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Атом-атомный подход к расчету свойств флюидов двухатомных молекул
Г. Н. Саркисов 462

Псевдопотенциальная модель непарных взаимодействий в кластерах $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ на фоне термической флуктуации
С. В. Шевкунов 467

Взаимная ориентация ближайших молекул и свойства "компьютерной" воды
В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, А. В. Гурьянов 478

Молекула озона: характеристика низших электронных состояний
И. Г. Рябинкин, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов 484

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поглощение стронция сорбционно-реагентными материалами
В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам 493

Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами
Т. А. Сокольнищкая, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, А. А. Юхкам 497

Эллипсометрическое исследование полиамидных и полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт
С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, М. А. Гецьман, К. Е. Панкин 503

Образование β-дикетонатных металлокомплексов в ленгмюровских пленках
Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, М. С. Парфенова, Г. Н. Лысенко, В. Е. Агабеков 507

Фазовые диаграммы флюидов в щелевидных узкопористых системах
Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Д. В. Еремич 512

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Газоадсорбционная поликапиллярная колонка и ее применение для разделения легких углеводородов
В. Г. Березкин, В. Н. Сидельников, Ю. В. Патрушев, В. С. Хотимский 520

Колебания концентрации при диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану
Н. А. Тихонов 525

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Кинетика островкового роста анодно-искровых покрытий
А. Н. Четырбоцкий, И. В. Лукиянчук, В. С. Руднев 532

Расчет критического пересыщения золеобразования в двухкомпонентном разбавленном растворе в рамках модели нуклеационного взрыва
С. В. Восель, П. А. Пуртов 536

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Направленный перенос фотоиндуцированного электрона в бислойных структурах Ленгмюра–Блоджетт фитохлорин-фуллерена и диацетиленового спирта
А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко, Х. Лемметюйнен, Х. Стубб 543

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термостабильности иммобилизованной и растворимой β-галактозидазы
О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай 550

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние механических колебаний на кинетику реэкстракции в системе толуол–HNO_3–H_2O
Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина 555

Неустойчивость Релея в процессах испарения
В. А. Каминский, В. В. Дильман 558

Равновесие жидкость–пар в центробежном поле. Бинарные системы в сосудах с общей газовой фазой
Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев 563

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Механохимический синтез халькогенидных нанокомпозитов
Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, Т. А. Кетегенов 571

Дезактивация O_2 ($^1\Delta_g$) дифталоцианинами редкоземельных элементов
Е. А. Венедиктов 575

Сдано в набор 22.09.2003 г. Подписано к печати 19.01.2004 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 368 экз. Зак. 8087

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

Contents

Vol. 78, No. 3, 2004

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 Lanthanum and Lanthanide Trichloride Molecules
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 389

Temperature and Background Electrolyte Concentration Effects on the Thermodynamic Characteristics of Dissociation of L-Valine in Aqueous Solution
O. Yu. Zelenin and L. A. Kochergina 404

A Calorimetric Study of Polymorphic Transitions in CaF_2 in the Temperature Range 300–1900 K
I. V. Arseev, V. E. Lyusternik, V. E. Peletskii, V. D. Tarasov, and V. Ya. Chekhovskoi 410

The Heats of Solution of Hexadecane in Mixtures of 1-Alkanols with 1,4-Dioxane or Dihexyl Ether at 25°C
N. L. Smirnova and V. P. Korolev 417

Statistical Calculations of the Thermodynamic Parameters of Solutions of Carbon in Gamma-Iron
L. A. Bol'shov and V. N. Suslov 424

Phase Equilibria in Thermal Dissociation and Reduction with Hydrogen of $LuMn_2O_5$
V. F. Balakirev, L. B. Vedmid', A. M. Yankin, and Yu. V. Golikov 428

A Description of Phase Transitions Based on the Theory of Integral Equations for Partial Distribution Functions: One-Component Systems
A. V. Klinov, G. S. D'yakonov, and S. G. D'yakonov 432

Solid-State Decomposition and Surface Segregation in Carbide Solid Solutions
A. I. Gusev 439

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Formation of Free Radicals during the Radiolysis of Diallyldimethylammonium-Series Polycations Exhibiting Antimutagenic Activity
V. A. Aleksandrova, S. I. Kuzina, I. A. Shilova, and A. I. Mikhailov 446

Mechanism of the Oxidation of Olefins and Alkanes with a H_2O_2–Dimeric Mn(IV) Complex–Acetic Acid System
Yu. N. Kozlov, D. Mandelli, C. B. Woitiski, and G. B. Shul'pin 453

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermochemical Characteristics of Dissolution of Histidine
D. L. Kotova, D. S. Beilina, and T. A. Krysanova 458

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

An Atom–Atom Approach to Calculating the Properties of Fluids of Diatomic Molecules
G. N. Sarkisov 462

A Pseudopotential Model of Nonpair Interactions in $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ Clusters against the Background of Thermal Fluctuations
S. V. Shevkunov 467

The Mutual Orientation of the Nearest Molecules and the Properties of "Computer" Water
V. E. Petrenko, Yu. M. Kessler, A. V. Borovkov, M. L. Antipova, and A. V. Gur'yanov 478

The Ozone Molecule: the Characterization of the Lower Electronic States
I. G. Ryabinkin, Yu. V. Novakovskaya, and N. F. Stepanov 484

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption of Strontium by Sorptive-Reagent Materials
V. A. Avramenko, I. S. Burkov, A. P. Golikov, V. V. Zheleznov, E. V. Kaplun, M. S. Palamarchuk, V. I. Sergienko, T. A. Sokol' nitskaya, and A. A. Yukhkam 493

Precipitation during the Absorption of Strontium with Sorptive-Reagent Materials
T. A. Sokol' nitskaya, V. A. Avramenko, I. S. Burkov, A. P. Golikov, V. V. Zheleznov, E. V. Kaplun, M. S. Palamarchuk, V. I. Sergienko, and A. A. Yukhkam 497

An Ellipsometric Study of Polyamide and Polyimide Langmuir–Blodgett Films
S. N. Shtykov, B. N. Klimov, D. A. Gorin, M. A. Gets' man, and K. E. Pankin 503

Formation of β-Diketone Metallocomplexes in Langmuir films
G. K. Zhavnerko, I. V. Paribok, M. S. Parfenova, G. N. Lysenko, and V. E. Agabekov 507

Phase Diagrams of Fluids in Narrow Slitlike Pores
Yu. K. Tovbin, A. B. Rabinovich, and D. V. Eremich 512

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Gas-Adsorption Multicapillar Column and Its Application to the Separation of Light Hydrocarbons
V. G. Berezkin, V. N. Sidel' nikov, Yu. V. Patrushev, and V. S. Khotimskii 520

Concentration Oscillations during the Diffusion of Ions through an Ion-Exchange Membrane
N. A. Tikhonov 525

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Kinetics of the Islet Growth of Anodic Spark Deposits
A. N. Chetyrbotskii, I. V. Lukiyanchuk, and V. S. Rudnev 532

Calculation of the Critical Supersaturation of Sol Formation in a Two-Component Dilute Solution within the Framework of a Nucleation Explosion Model
S. V. Vosel' and P. A. Purtov 536

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Vectorial Photoinduced Electron Transfer in Phytochlorin Fullerene Dyad–Diacetylene Alcohol Binary Langmuir–Blodgett Films
A. S. Alekseev, I. N. Domnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Stubb 543

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Thermal Stability of Immobilized and Soluble β-Galactosidase
O. M. Poltorak, L. F. Atyaksheva, and E. S. Chukhrai 550

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Mechanical Vibrations on the Re-extraction Kinetics in the Toluene–HNO_3–H_2O System
N. F. Kizim and E. N. Golubina 555

Rayleigh Instability in Evaporation Processes
V. A. Kaminskii and V. V. Dil' man 558

Liquid–Vapor Equilibrium in a Centrifugal Field. Binary Systems in Vessels with Common Gas Phase
G. A. Abakumov and V. B. Fedoseev 563

SHORT COMMUNICATIONS

Mechanochemical Synthesis of Chalcogenide Nanocomposites
F. Kh. Urakaev, V. S. Shevchenko, and T. A. Ketegenov 571

Deactivation of O_2 ($^1\Delta_g$) by Diphthalocyanines of Rare-Earth Metals
E. A. Venediktov 575

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 389–403

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ТРИХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ

© 2004 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

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

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.09.2002 г.

Выполнен критический анализ данных по структуре, частотам колебаний и термодинамическим функциям $LnCl_3$ (Ln = La, ..., Lu). В приближении модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор рассчитаны термодинамические функции 15 молекул. Недостающие молекулярные константы для них оценены на основании эмпирических закономерностей их изменения в ряду соединений лантана и лантаноидов. Для учета электронной составляющей в термодинамических функциях привлечены данные по энергиям возбуждения низколежащих (<10000 $см^{-1}$) электронных состояний трехзарядных ионов Ln^{3+}.

Термохимические свойства газообразных хлоридов РЗЭ[1] интенсивно изучаются уже на протяжении нескольких десятилетий. Весьма плодотворным оказалось использование для этой цели высокотемпературной масс-спектрометрии. Пожалуй, это единственный метод, с помощью которого удается получить прямые доказательства многообразия газообразных форм. В этом можно убедиться, анализируя соответствующие литературные данные в последовательности по мере их опубликования. Будучи ограниченными объемом настоящей работы, приведем лишь отдельные работы, в которых впервые регистрировались новые газообразные формы.

В первой работе, касающейся рассматриваемого класса соединений, Хасти, Фикалора и Маргрейв [1], исследуя состав пара над $LaCl_3$, $EuCl_3$ и $LuCl_3$, установили наличие в газовой фазе молекул $LnCl_3$, их димеров Ln_2Cl_6, а также на примере испарения $EuCl_3$ – появление в паре двухвалентного состояния РЗЭ. Позднее Харихараном и др. [2] наличие в паре молекул $LnCl_2$, было подтверждено при испарении дихлорида иттербия. Затем Червонным [3] при изучении обменных реакций $EuCl_2$ + Ln или $BaCl_2$ + Ln всего ряда лантаноидов (исключая лантан и прометий) обнаружено одновременное существование в газовой фазе моно-, ди- и трихлоридов РЗЭ. Наконец, в [4–16] зарегистрировано формирование в паре наряду с нейтральными компонентами также и ионных форм. Получаемые в результате масс-спектральных экспериментов первичные данные по давлению насыщенного пара или константам равновесия с участием рассматриваемых соединений в последующем пересчитывались от высоких к стандартным температурам с привлечением термодинамических функций газообразных молекул. Вследствие отсутствия последних в справочной литературе часто эти данные рассчитывали сами авторы вышеупомянутых работ, пользуясь методами статистической термодинамики.

Исследуя процессы иммобилизации радиоактивных отходов в синтетических матрицах на оксидной основе [17], мы столкнулись с необходимостью проведения высокотемпературных термодинамических расчетов с участием хлоридов РЗЭ. При этом выяснилось, что имеющиеся данные по термодинамическим функциям хлоридов РЗЭ требуют пересмотра с целью их уточнения. В настоящей работе рассматривается решение этой задачи для трихлоридов РЗЭ.

Полная сводка данных термодинамических функций $LnCl_3$ впервые дана в [18]. Эти данные для ограниченного интервала температур стали широко доступными [19] практически одновременно с расчетами Майерса и Грэйвса [20]. В обоих случаях функции рассчитывались для состояния идеального газа в температурном интервале до 2000 K при стандартном давлении p° = 0.1 МПа в приближении модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор с применением известных формул [21, 22]. Необходимые молекулярные постоянные (частоты колебаний, значения углов ∠(Cl–Ln–Cl) и межатомные расстояния) оценены из ограниченного количества экспериментальных данных. Независимый подход к оценке моле-

[1] Согласно принятой классификации к редкоземельным элементам (РЗЭ) относятся скандий, иттрий, лантан и лантаноиды – Ce, ..., Lu. Однако в цитируемых работах часто встречается аббревиатура РЗЭ или название "лантан(о)ид" применительно к ряду La, ..., Lu и их соединениям. Такая же терминология используется нами в рамках настоящей работы.

кулярных констант тем не менее привел к близким результатам. Расхождения значений приведенной энергии Гиббса $\Phi°(T) = -[G°(T) - H°(0)]/T = S°(T) - [H°(T) - H°(0)]/T$ при 1000 K в ряду трихлоридов РЗЭ лежат в интервале от 0.8 до 11.8 Дж/(моль K). Эти отличия обусловлены двумя факторами. Во-первых, Червонный [18, 19] проводил расчеты для пирамидальной (симметрия C_{3v}) структуры, а Майерс и Грэйвс [20] основывались на плоской (симметрия D_{3h}) структуре молекул (соответственно в первом случае значение $\Phi°(T)$ выше на $R\ln 2$). И, во-вторых, Майерс и Грэйвс уже имели возможность более корректно учесть энергию электронного возбуждения (ограничившись уровнями, лежащими ниже 5000 $см^{-1}$). Последняя процедура приводит к росту значений приведенной энергии Гиббса.

За прошедшее время получен ряд новых данных по молекулярным параметрам, круг исследованных соединений расширился. Но вариация значений молекулярных констант (за исключением, пожалуй, числа симметрии) не определяют столь существенно величину термодинамических функций. Значительно более сильным оказывается влияние вклада электронной составляющей. Это можно увидеть не только из приведенного выше сопоставления данных [19, 20], но и из отличия в приведенной энергии Гиббса, рассчитанной для $LnCl_3$ в [4–16], в которых электронная составляющая во всех случаях определялась вкладом только основного состояния. Разница термодинамических функций [4–16, 20] в ряде случаев достигает 8–10 Дж/(моль K).

Имеющиеся в настоящее время данные [23] по энергиям электронных состояний ионов Ln^{3+}, а также учет штарковского расщепления основного электронного состояния трехзарядного иона РЗЭ в поле лигандов позволят, по нашему мнению, провести более корректный расчет термодинамических функций трихлоридов лантаноидов, и, тем самым, снять противоречие в имеющихся результатах.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Как уже упоминалось выбор геометрии рассматриваемых соединений имеет важное значение при расчете термодинамических функций. От того, являются ли они пирамидальными или планарными, входящее в расчетные выражения число симметрии принимает значение 3 или 6. Имеющиеся в настоящее время данные по молекулярным постоянным позволяют с большой определенностью утверждать, что фториды РЗЭ имеют пирамидальную форму, в противоположность им для иодидов лантаноидов предсказывается планарная или, по крайней мере, квазипланарная[2] [24] геометрия. Такие видоизменения формы молекул обусловлены, главным образом, ростом размера и уменьшением поляризующей силы лиганда.

Общие тенденции изменения молекулярных постоянных в ряду однотипных соединений РЗЭ также хорошо известны. Вследствие проявления эффекта лантаноидного сжатия при переходе от лантана к лютецию наблюдается их монотонное падение или рост в зависимости от рассматриваемой постоянной. Отсюда вопрос о форме для трихлоридов РЗЭ приобретает особое значение, так как имеется несколько возможностей ее реализации – либо пирамидальная, либо планарная, либо пирамидальная, переходящая в планарную по мере перемещения от лантана к лютецию. Казалось бы, имеющиеся экспериментальные данные [25–33] по частотам колебаний из ИК-спектров трихлоридов РЗЭ (табл. 1)[3] должны дать однозначный ответ на вопрос о конфигурации этих молекул. При обнаружении в них полосы симметричного валентного колебания ν_1 – это пирамида, так как в случае симметрии D_{3h} для молекул типа $LnCl_3$ полоса ν_1 в ИК-спектре запрещена. Действительно, в ряде случаев, авторами исследований проведено отнесение наблюдаемых полос ИК-спектров к проявлению симметричного валентного колебания. Однако, возникает вопрос о корректности такой интерпретации. Дело в том, что согласно данным [24, 34, 35], у трифторидов РЗЭ величина $\nu_1 > \nu_3$, а у бромидов и иодидов это соотношение уже обратное [35, 36]. Какое же соотношение этих частот следует ожидать у $LnCl_3$? Теоретические расчеты планарных $ScCl_3$ и YCl_3, например, приводят к частоте симметричного валентного колебания, которая ниже частоты антисимметричного валентного колебания [24].

Таким образом, ситуация с анализом ИК-спектров становится крайне запутанной. Привлечение данных электронографических экспериментов, большинство из которых свидетельствуют в пользу пирамидальности $LnCl_3$, по мнению Харгиттаи [24], также не дает однозначного ответа на вопрос об их форме. Так как для определения структурных параметров из первичных электронографических данных использовавшийся гармонический анализ (если он применялся!) проводил-

[2] По аналогии с определением "квазилинейной" молекулы, сформулированным Харгиттаи [24], "квазипланарная" молекула та, которая имеет столь малый энергетический барьер для перехода в другую конфигурацию (пирамидальную), что он (переход) становится возможным под влиянием теплового воздействия.

[3] Несмотря на наличие в литературе большого объема экспериментальных и оценочных данных о частотах колебаний для дальнейшего обсуждения в табл. 1 собраны только экспериментальные результаты, а также оценки, выполненные самими авторами измерений.

ся на основании частот колебаний, полученных из спектров (или оцененных!) без учета сложного состава пара у этих соединений. Использование же эмпирических закономерностей может привести к серьезным ошибкам. В этом отношении показателен пример исследования структуры $CeCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$, $GdCl_3$ и $DyCl_3$ [30], когда авторы после проведения дополнительных неэмпирических расчетов структуры были вынуждены дезавуировать свои результаты в последующей реинтерпретации ИК-спектров этих соединений [32].

Более определенные выводы о строении рассматриваемых соединений могут быть сделаны из результатов теоретического расчета геометрии и частот колебаний. За последние 10 лет опубликовано более десятка работ, касающихся трихлоридов РЗЭ [35, 37–45].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ

Рассмотрим основные результаты этих работ на примере трихлорида лантана, для которого наиболее полно представлены и ab initio-расчеты, и расчеты с применением теории функционала плотности (DFT) с различными модификациями базиса в обоих методах расчета. Сводка данных по результатам этих исследований приведена в табл. 2. Полученные молекулярные параметры сильно зависят от используемых валентных базисов и эффективных релятивистских остовных потенциалов. Тем не менее, неэмпирические расчеты имеют тенденцию выдавать плоскую структуру, в то время как метод DFT приводит к пирамидальным конфигурациям. Во всех работах обнаруживаются слишком низкие по сравнению с данными табл. 1 значения частоты ν_2, подразумевая тем самым малый барьер на пути инверсии формы, и допуская большие тепловые флуктуации молекулярной геометрии. Такая неопределенность в результатах квантовохимических расчетов заставила Харгиттаи [24] быть очень осторожной в оценках, в которых она склоняется к выводу о планарности хлоридов РЗЭ, хотя и не отвергает возможности их пирамидальности.

Однако, Ковач [35] в опубликованной одновременно с [24] работе, используя DFT-метод, на примере $LaCl_3$ и $DyCl_3$ вновь доказывает их пирамидальность (ранее это уже было показано в [39–41]). Более того, одновременно найденные структурные параметры димеров, интенсивности полос в ИК-спектре мономеров и димеров дают обоснованную версию для объяснения причины неудачи в регистрации полосы ν_1 у трихлоридов РЗЭ. Оказывается разность в значениях частот колебаний димера и мономера столь мала, а соотношение их интенсивностей такое, что уже при предполагаемом содержании димеров ~1% в парах этих соединений полоса симметричного валентного колебания (интенсивность которой низкая) маскируется

Таблица 1. Частоты колебаний ($см^{-1}$) $LnCl_3$

Ln	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Метод	Ссылка
La			316		IR	[25]
	(260)	52	(300)	74	IR, MI, Xe	[26]
		59	317		IR	[33]
Ce	328	58	314	44	IR	[30]
		58	321		IR	[32]
Nd			324		IR	[25]
	339	177	306	120	FTIR	[27]
	333	60	320	45	IR	[30]
			328.4		FTIR, MI, Ar	[31]
		60	327		IR	[32]
Sm	338	61	324	46	IR	[30]
		61	331		IR	[32]
Eu			331		IR, MI, Ar	[28]
Gd			326		IR	[25]
	(270)	53	318	82	IR, MI, Xe	[26]
			332.5		IR, MI, Ar	[28]
	343	64	330	46	IR	[30]
		64	337		IR	[32]
Dy	346	65	334	47	IR	[30]
			340.2		FTIR, MI, Ar	[31]
		65	340			[32]
Ho			339		IR, MI, Ar	[28]
	346		340		IR, MI, Ar	[29]
Er	(302)	(55)	(328)	(84)	IR, MI, Xe	[26]
Tm			346.1		FTIR, MI, Ar	[31]
Yb			346		IR, MI, Ar	[28]
Lu	(315)	60	331	88	IR, MI, Xe	[26]

Обозначения: IR – ИК-спектр в газовой фазе; MI – то же для изолированных в матрице молекул; Ar – аргоновая, Xe – ксеноновая матрицы; FTIR – ИК-спектр получен с использованием фурье-спектрофотометра.

полосами димера. Следует отметить, что из совокупности приведенных в табл. 2 результатов частоты колебаний, полученные в [35], наиболее близки к экспериментальным данным для $LaCl_3$ (см. табл. 1). Несколько худшее соответствие ($\nu_1 > \nu_3$) одновременно с Ковачем продемонстрировано в [42].

Что касается равновесной конфигурации в ряду РЗЭ, то среди соединений, для которых проведены ее расчеты методом DFT, – галогениды лантана и диспрозия [35] и галогениды лантана, гадолиния и лютеция [39–42]. С учетом тенденции изменения угла ∠(Cl–Ln–Cl) для хлоридов резуль-

Таблица 2. Молекулярные постоянные $LaCl_3$ по результатам квантовохимических расчетов (ν_i, $см^{-1}$)

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	r(Ln–Cl), Å	∠(Cl–Ln–Cl)	Метод расчета	Ссылка
305	26	326	71	2.66	120	SCF	[37]
301	26	323	72	2.66	120	CASSCF	[37]
288	33	310	67	2.68	120	SCF	[38]
289	24	313	60	2.66	120	MP2	[38]
294	46	317	68	2.65	118.1	DFT	[39]
317	43	316	76	2.633	118.6	DFT(B3LYP/RECP)	[40]
331	45	323	80	2.61	118.2	DFT-BP3/RECP	[41]
320	30	309	65	2.64	114.1	DFT-BP/RECP	[41]
				2.664	118.4	DFT/PBE0/SBK	[42]
331	36	312	75	2.608	118.1	DFT/PBE0/SBK + polar	
				2.605	118.7	DFT/PBE0/SBK + 6–31g*	
317	43	316	76	2.633	118.6	B3LYP/SBK + polar	
(287)	(45)	(316)	(70)	2.697	120	CASSCF	[43]
321	35	332	70	2.597	115.7	MP2/RESP + 6.31g*	[33]
311	32	326	75	2.596	118.0	DFT(B3–P86)	[35]
314	6 и 12	332	67	2.598	120	CISD + Q	[44]
308	20	323	66	2.61	120.0	RECP–CCSD(T)	[45]

таты этих расчетов, вероятно, согласуются – равновесная пирамидальная конфигурация характерна для всех хлоридов РЗЭ, кроме $LuCl_3$, для которого она либо тоже пирамидальная [35], либо планарная [40–42]. Более того, пирамидальность отмечается не только для всех изученных трифторидов, но и для $LaBr_3$ и LaI_3.

Расчетная величина барьера при переходе из пирамидальной конфигурации в планарную и обратно очень низкая и варьируется в зависимости от используемой расчетной процедуры. В частности, по данным [42], для тригалогенидов лантана при переходе от фторида к иодиду процедура DFT/PBE0 приводит к его значениям 0.71, 0.33, 0.08 и 0.04 кДж/моль. Важнее другой вывод, который ранее был сделан в [33] и подтвержден теоретическим расчетом в последующих работах. Низкие значения частоты внеплоскостного деформационного колебания ν_2, получаемые в расчетах, обусловлены используемым гармоническим приближением, в реальности эти колебания ангармоничны, значения ν_2 значительно выше расчетных, но, к сожалению, учесть ангармоничность у трихлоридов РЗЭ пока не представляется возможным.

Отдельного обсуждения требуют выводы из результатов квантовохимических расчетов структуры и колебательных спектров $LaCl_3$ [44] с привлечением ранее опубликованных аналогичных расчетов этих же авторов [46] для молекулы LaF_3. Соломоником и Марочко [44, 46] установлена планарная конфигурация у трихлорида лантана и пирамидальная – у трифторида лантана (∠(F–Ln–F) = = 117.5 град). Кроме того, из расчетов следует, что у $LaCl_3$ очень низкое значение частоты внеплоскостного деформационного колебания (ν_2 = 6 и 12 $см^{-1}$). Найден малый барьер инверсии молекулы LaF_3: $h = E(D_{3h}) - E(C_{3v})$ = 39 $см^{-1}$ (~0.45 кДж/моль). При достаточно удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных данных для других частот, наблюдаемое несовпадение для ν_2 объясняется тем, что в ИК-спектрах соответствующие полосы могут отвечать одному из обертонных колебательных переходов в рассматриваемой молекуле. В частности, отнесение к частоте ν_2 полос 81 и 84 $см^{-1}$ (ИК-спектры LaF_3 [47, 48]) может отвечать, например, переходу 0 ⟶ 4. Вид функции потенциальной энергии неплоского изгиба молекулы LaF_3 с двумя соответствующими пирамидальной конфигурации минимумами, разделенными барьером инверсии в планарную конфигурацию, и сопоставление уровней колебательной энергии, вычисленных вариационным методом и в гармоническом приближении, – все это в совокупности дало основание авторам считать невозможным описание потенциала неплоского изгиба моделью гармонического осциллятора[4]. Для молекулы $LaCl_3$ с планарной структурой также найдено, что этот потенциал ангармоничный.

[4] Подобный вид функции можно обнаружить в [33] для молекул $LaCl_3$, $LaBr_3$ и LaI_3, а также в [39] для LuF_3 и $LuCl_3$.

Не умаляя важности полученных результатов, обратим лишь внимание на то, что выше уже приводились значения барьера инверсии по результатам расчета авторов [42], которые приблизительно вдвое выше найденных в [46]. Кроме того, из положения колебательных уровней и вида функции потенциальной энергии для LaF_3 [46] следует, что ниже барьера инверсии расположены два колебательных уровня. Но, по данным [49] для $LaCl_3$ (барьер инверсии которого заведомо ниже, чем у LaF_3) таких уровней – 4.[5] Эти разногласия не связаны с какими-то ошибками, а обусловлены высокой чувствительностью конечных результатов квантовохимического расчета к малым изменениям в используемом базисе [32, 45].

Общий вывод, который вытекает из обзора теоретических работ, заключается в том, что галогениды РЗЭ – структурно нежесткие соединения относительно внеплоскостного деформационного движения, частота колебания которого ангармонична, но описание этой ангармоничности для хлоридов лантана и лантаноидов отсутствует. В такой ситуации приближение гармонического описания колебания ν_2 – единственное, которое позволяет рассчитать термодинамические функции в данный момент. Определенная противоречивость в конечных результатах различных теоретических подходов вынуждает нас в бóльшей степени опираться на экспериментальные данные по определению молекулярных параметров рассматриваемых соединений.

АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ, ОЦЕНКА ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Под воздействием упоминавшегося ранее возможного маскирующего влияния димерных молекул, а также вследствие возникновения большого количества колебательных и вращательных возбужденных состояний у исходных молекул при высокой температуре и близости друг к другу валентных (ν_1 и ν_3) и деформационных (ν_2 и ν_4) колебаний, ИК-спектры трихлоридов лантаноидов имеют низкое разрешение. Однако, несмотря на это, авторам [25–33] удалось определить частоту ν_3. Если из ряда имеющихся значений (см. табл. 1) не учитывать данные [30], которые, как уже выше упоминалось, были пересмотрены самими авторами, а также результаты [27], которые вызывают сомнение и по соотношению частот ν_1 и ν_3, и по слишком высоким значениям ν_2 и ν_4, то оставшиеся экспериментальные данные, а также их оценки достаточно хорошо согласуются с учетом закономерности изменения ν_3 в ряду однотипных соединений РЗЭ. Следует лишь учесть, что данные, полученные в [26] в ксеноновой матрице, имеют бóльший красный сдвиг (приблизительно на 15 $см^{-1}$), чем в аргоне.[6]

Если не учитывать и данные [26], то оставшиеся результаты укладываются в монотонную зависимость от порядкового номера РЗЭ, отражающую проявление лантаноидного сжатия. Подобного рода зависимости могут быть описаны с высокой точностью полиномом второго порядка

$$P_i(n) = A + Bn + Cn^2, \qquad (1)$$

где $P_i(n)$ – молекулярная константа, n – порядковый номер центрального атома в ряду РЗЭ (n = = 1, …, 15 для ряда La, …, Lu), и использованы для расчета молекулярного параметра неизученных соединений. Именно эта процедура используется в рамках настоящей работы для аналитического описания молекулярных постоянных. При этом коэффициенты каждого из полиномов находятся методом наименьших квадратов из соответствующих экспериментальных данных (иной порядок расчета оговаривается специально).

Таким образом, для расчета коэффициентов полинома, описывающего зависимость ν_3, использованы: данные [25] для $LaCl_3$ и $NdCl_3$, результаты [31] для $NdCl_3$, $DyCl_3$ и $TmCl_3$ и все значения из работ [28, 29, 32, 33]. Полученные значения частоты антисимметричного колебания оказались ниже (в пределах нескольких $см^{-1}$) расчетных значений Ковача [35] при сравнении их для хлоридов лантана и диспрозия.

Разброс данных для частоты ν_1 наблюдается в более широком интервале. Здесь выделяются два ряда значений. Относительно низкие оценки этой частоты по результатам изучения колебательных спектров трихлоридов лантана, гадолиния и лютеция в ксеноновой матрице даны в [26]. Первые экспериментальные измерения ν_1 удалось выполнить значительно позже Локтюшиной и др. [29]. В условиях матричной изоляции (при большом разбавлении) в ИК-спектре $HoCl_3$ был обнаружен дублет, в котором ν_1 идентифицируется несколько выше ν_3. Аргументация такого отнесения полос была подкреплена расчетами в рамках модели поля валентных сил для пирамидальной структуры. Варьирование валентного угла от 107 до 117 град не изменяло относительного положения полос, характерных для ν_1 и ν_3 (изменялось лишь их разнесение в пределах 18–3 $см^{-1}$).

Анализ результатов теоретического расчета для трихлорида лантана (см. табл. 2) показывает, что, несмотря на различие вычислительных процедур, все авторы за исключением [40–42] находят значение частоты ν_1, которое лежит ниже ν_3.

[5] Это подтверждается величиной барьера в молекуле $LaCl_3$ по данным [33, 20]. В [20] барьер инверсии оценивается для этой молекулы в ~3 кДж/моль.

[6] Аналогичное явление наблюдали авторы [50] на примере некоторых трибромидов и триодидов лантаноидов.

Таблица 3. Частоты колебания ($см^{-1}$) мономеров и димеров трихлоридов лантана и диспрозия, активные в ИК-области, в скобках – интенсивности линий, расчет Ковача [35]

Образец	A_1	E	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
	Мономер		Димер			
$LaCl_3$	32(32)	75(4)	29(0)	33(26)	14(1)	64(9)
	311(7)	326(130)		226(61)	88(5)	230(176)
					333(250)	317(137)
$DyCl_3$	28(35)	79(4)	30(0)	38(22)	12(1)	71(8)
	325(1)	343(112)		244(50)	94(4)	237(141)
					345(20)	331(107)

Это обстоятельство побудило нас внимательно проанализировать работу [28], а также исследование FTIR-спектров трихлоридов неодима, диспрозия и тулия [31].

В [31] выполнен детальный анализ спектра $NdCl_3$, подкрепленный расчетами в приближении модели поля валентных сил. Поиски в спектре частоты симметричного валентного колебания проводились, исходя из планарной структуры. Расчетные значения ν_1 изотопных разновидностей трихлорида неодима получены в интервале от 272.7 до 280.3 $см^{-1}$, часть из которых, по мнению авторов, должна быть активной в ИК-спектре. Но в спектре они не проявились. Зато в области, характерной для ν_3, зарегистрирована группа полос, среди которых четыре центральные (с шагом <3 $см^{-1}$) отнесены к проявлению антисимметричного валентного колебания изотопных разновидностей $NdCl_3$. В результате этого отнесения полоса сверху (в случае $DyCl_3$ и $TmCl_3$ – две полосы) и две полосы снизу не были интерпретированы, хотя и указывалось, что группа полос ν_3 имеет отличающийся от этих полос температурный ход.

Таблица 4. Частоты колебаний ($см^{-1}$) для полос $LnCl_3$ в аргоновой матрице (данные [31])

Эксперимент			Расчет	Интерпретация
$TmCl_3$	$DyCl_3$	$NdCl_3$	$NdCl_3$	
353.6	344.6	334.2		
350.0	342.7	–	–	
346.1	340.2	328.3	328.4	$Nd^{35}Cl_3(E') + Nd^{35}Cl_2^{37}Cl(B_2)$
			326.5	$Nd^{35}Cl^{37}Cl_2(A_1)$
344.8	337.4	325.5	324.4	$Nd^{35}Cl_2^{37}Cl(A_1)$
342.7	335.8	322.3	322.0	$Nd^{35}Cl_3(E') + Nd^{35}Cl^{37}Cl_2(B_2)$
339.4	333.2	320.7	–	
333.3	327.8	315.4	–	

Здесь уместно напомнить о результатах (табл. 3) теоретического расчета частот колебаний (и их интенсивностей) для мономеров и димеров трихлоридов лантана и диспрозия [35]. Если рассмотреть последовательность частот колебаний, то выясняется, что между двумя наиболее интенсивными частотами димера лежит ν_3 мономера, и уже ниже трех этих частот располагается ν_1, интенсивность которой невысокая. Прямое сопоставление этих частот для $DyCl_3$ с экспериментальными данными [31] приводит к близкому совпадению (табл. 4). Оно наводит на мысль, что наблюдаемые в спектрах полосы 315.4 $см^{-1}$ ($NdCl_3$), 327.8 $см^{-1}$ ($DyCl_3$) и 333.3 $см^{-1}$ ($TmCl_3$) соответствуют проявлению частоты симметричного валентного колебания у этих трихлоридов РЗЭ. Спектр [31] более высокого разрешения, чем спектры, приводимые в [28] для продуктов взаимодействия атомов лантаноидов с молекулярным хлором в аргоновой матрице. Однако, вид полосы, отнесенной к проявлению антисимметричного валентного колебания трихлоридов РЗЭ (особенно низкочастотное ее плечо для $GdCl_3$), подобен полосе на спектре $NdCl_3$ [31].

Вышеупомянутые данные [31] для $NdCl_3$, $DyCl_3$ и $TmCl_3$ описаны полиномом, из которого рассчитаны значения ν_1 для всего ряда рассматриваемых молекул. Их значения оказались на 8.8–11.2 $см^{-1}$ ниже ν_3 при переходе от $LaCl_3$ к $LuCl_3$.

Значительно меньше экспериментальных данных имеется о частотах деформационных колебаний ν_2 и ν_4 трихлоридов РЗЭ.

Частоту ν_2 удалось зарегистрировать в ксеноновой матрице [26] и в газовой фазе [27, 30, 33]. Данные [27] ненадежны. Что касается результатов [26, 30, 33], то, учитывая влияние матрицы, следует признать их удовлетворительную согласованность. В дальнейших оценках мы не стали вводить коррекцию на влияние матрицы в частоты ν_2 [26], а ограничились данными [30, 33]. Принимая во внимание, что среди однотипных соединений в ряду РЗЭ соблюдается с высокой точностью постоянство отношений частот колебаний

(см., например, ν_1/ν_3 для принятых в настоящей работе значений ν_1 и ν_3), нами определено среднее отношение частот ν_3/ν_2. Для этой цели соответствующие значения ν_3 вычислили из уже найденного полиномиального выражения, а ν_2 взяли из [30, 33]. Это отношение позволило рассчитать частоту ν_2 для всего ряда $LnCl_3$. Полученные результаты оказались выше найденных на базе теоретических расчетов (см. табл. 1 и 3) и близкими к экспериментальным данным для ν_4. Такие данные согласуются с выводами Ковача и др. [33] о том, что полосы спектра, соответствующие колебаниям ν_4 и ν_2, близки друг к другу.

Представленные в табл. 1 значения частоты ν_4 можно разделить на две группы, исключив из рассмотрения результат [27]. Первая группа данных получена авторами [26] из экспериментального изучения спектров $LaCl_3$, $GdCl_3$ и $LuCl_3$ в ксеноновой матрице при 20–30 K. Там же дана оценка частоты ν_4 для $ErCl_3$. Эти данные хорошо укладываются на монотонно растущую кривую зависимости частоты колебания от порядкового номера РЗЭ. Вторая группа – данные Ковача и др. [30], которые получены при первичной обработке ИК-спектров. Однако, в последующем анализе авторы [32, 33] привели аргументы, доказывающие ненадежность своего определения частоты ν_4 в спектрах [30] при интерпретации полосы 40–70 $см^{-1}$.

Полученные в теоретическом расчете данные для ν_4 [35] близки к результатам Перова и др. [26]. В связи с этим принято, что частота ν_4 может быть описана вышеупомянутым полиномом, рассчитанным по соответствующим данным [26].

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ, МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ, УГЛЫ СВЯЗИ

К настоящему времени в результате систематических электронографических исследований [49, 51–60] получены данные по межатомным расстояниям r(Ln–Cl) и углам связи ∠(Cl–Ln–Cl) для достаточно широкого круга трихлоридов РЗЭ: $LaCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $HoCl_3$, $ErCl_3$, $TmCl_3$ и $LuCl_3$. Все эти данные сведены в табл. 5. Среди них лишь в самом первом электронографическом исследовании строения трихлоридов лантана и неодима [51] был сделан вывод о планарном строении, который, по мнению Засорина [55], нельзя считать достоверным, так как условие планарности было внесено в начальные условия структурного анализа. Данные остальных электронографических экспериментов свидетельствуют о пирамидальной конфигурации изученных молекул. Но среди них есть различия, о которых следует упомянуть.

Обычная методика обработки первичных данных электронографических экспериментов приводит к

Таблица 5. Межатомные углы и расстояния, полученные из электронографических экспериментов

∠(Cl–Ln–Cl)	r(Ln–Cl), Å	Ссылка
	$LaCl_3$	
D_{3h}	2.60(3)	[51]
C^{a}_{3v}	2.588(7)	[53]
112.8(17)	2.589(5)	[54, 55]
115.4(20)[б]	2.538(9)[б]	[55]
116.5(3)	2.560(6)	[56]
	$PrCl_3$	
111.5(25)	2.553(6)	[53]
112.5(15)	2.554(5)	[55]
114.3(20)[б]	2.510(9)[б]	[55]
	$NdCl_3$	
D_{3h}	2.58(3)	[51]
	$GdCl_3$	
113.0(15)	2.489(6)	[53]
112.3(12)	2.488(5)	[55]
113.5(21)[б]	2.445(7)[б]	[55]
117.0(11)	2.474	[60]
	$TbCl_3$	
110.5(17)	2.478(5)	[53]
111.2(15)	2.476(5)	[55]
112.9(19)[б]	2.438(8)[б]	[55]
	$HoCl_3$	
C^{a}_{3v}	2.459(6)	[51]
111.7(15)	2.462(5)	[55]
112.6(19)[б]	2.425(9)[б]	[55]
	$ErCl_3$	
112.3(12)	2.430(5)	[59]
	$TmCl_3$	
116.2(14)	2.422(6)	[57, 60]
	$LuCl_3$	
111.5(25)	2.417(6)	[52]
114.5(24)[б]	2.374(10)[б]	[55]
117.9(13)	2.403(5)	[58, 60]

Примечание. Здесь и далее в скобках указаны погрешности в единицах последней значащей цифры; [а] – пирамидальная конфигурация, но значение угла отсутствует; [б] – расчетные равновесные значения.

значениям межатомных расстояний (r_g(Ln–Cl)), и углов связи ($\angle_g$(Cl–Ln–Cl)) для эффективной термически средней конфигурации. Учет влияния температуры возможен путем ввода колебательных поправок в рамках совместного анализа электронографических и спектральных данных. Обработанные по этой схеме результаты исследований структуры тригалогенидов РЗЭ опубликованы в [55]. Как видно из данных табл. 5, эта процедура привела к увеличению значений углов и падению значений межъядерного расстояния. Анализ достоверности таких результатов дан в обзоре Харгиттаи [24], которая считает, что используемая методика гармонического анализа электронографических данных приводит к результатам, которые переоценены по сравнению с ожидаемыми. Равновесное значение должно лежать между ними и данными для эффективной термически средней конфигурации. Позже этот же вывод был подтвержден в обзоре Спиридонова и др. [49]. А ранее Спиридоновым и др. [56] найдены по усовершенствованной методике гармонического анализа для $LaCl_3$ значения межатомного расстояния (2.560 Å) и еще больший угол (116.5 град).

Эти пояснения нами даны в связи с тем, что в ряде работ Гиричевой и др. [57–60], в которых сообщаются результаты исследования структуры $GdCl_3$, $ErCl_3$, $TmCl_3$ и $LuCl_3$ из электронографических данных с масс-спектральным контролем ассоциации высокотемпературного пара, приводятся значения r_g(Ln–Cl) и $\angle_g$(Cl–Ln–Cl), и утверждается, что термически средняя их конфигурация – пирамидальная. В то же время равновесная конфигурация $GdCl_3$, $TmCl_3$ и $LuCl_3$ – планарная [60], а у $ErCl_3$ – пирамидальная и по данным [60] и более поздней публикации, касающейся определения структуры $ErBr_3$ [61], что несколько нелогично, учитывая закономерности изменения молекулярных параметров в рассматриваемом ряду соединений.

Для оценки межатомного расстояния в ряду трихлоридов РЗЭ мы описали полиномом межатомные расстояния ряда изученных соединений. Выбраны данные для $LaCl_3$ [56], а также $LaCl_3$, $PrCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $HoCl_3$ и $LuCl_3$ из [55]. В последнем случае приняты во внимание оба значения – и для термически средней конфигурации, и найденные по результатам проведения автором гармонического анализа. Расчет из полиномиального выражения межатомных расстояний и их последующее сопоставление с результатами табл. 5 показывает, что они совпадают в пределах от 0.003 до 0.005 Å со значениями r_g(Ln–Cl) [57–60].

В отличие от данных теоретических расчетов [35, 42] анализ значений угла связи по результатам электронографических исследований не позволяет выявить закономерность его изменения, которая характерна для рассматриваемых соединений. Слишком большой разброс данных даже для измерений одной и той же группой исследователей (например, серия работ Гиричевой и др. [57–60] или результаты [55]). Это затрудняет проведение обоснованной выборки из совокупности всех данных[7]. Засорин [55], например, полагая, что углы связи в пределах ряда РЗЭ растут, тем не менее, рассчитав ряд их значений, рекомендовал среднее значение из полученных им данных в качестве наиболее надежного для всего ряда однотипных соединений.

Входящие в расчетное выражение произведения моментов инерции абсолютные значения углов, в конечном счете, очень слабо влияют на величину приведенной энергии Гиббса. Оценки показывают, что изменение значения угла связи в пределах от 115 до 119.8 град приведет к ее вариации в интервале от 0 до 0.16 Дж/(моль K). Учитывая это, казалось бы, что для решения поставленной задачи более целесообразно принять значения углов связи по результатам теоретических расчетов [35, 39, 42]. В этом случае угол связи в расчетах термодинамических функций будет изменяться от ~118 град у $LaCl_3$ до ~120 град у $LuCl_3$. Следовательно, весь ряд тригалогенидов РЗЭ за исключением $LuCl_3$ имеет пирамидальную конфигурацию (у $LuCl_3$ угол равен 120 град по данным [35, 42] и 119.9 град – по данным [39]). Однако, в экспериментальных условиях (T = 1070 K) для этой молекулы определена все-таки пирамидальная геометрия [60]. Вероятно, более правильно считать в этих расчетах трихлорид лютеция также пирамидальным. А выбор углов связи провести с учетом и теоретических расчетов, и экспериментальных их значений из электронографических экспериментов таким образом, чтобы среди них соблюдалась тенденция их изменения,

[7] Возможно, что неудачи экспериментаторов с этим классом соединений объясняются их непростым поведением при высоких температурах, особенно, в расплавах. По тексту настоящей работы можно увидеть, что как в ИК-спектроскопических, так и в электронографических экспериментах в последнее время особое внимание стали уделять ассоциатам. Однако их влияние при определенных условиях вообще может стать незначительным. Это, например видно по результатам работ [4–16]. Дело в том, что, согласно данным [62, 63], начиная с определенных температур трихлориды РЗЭ, могут разлагаться заметным образом. Особенно интенсивное разложение происходит во время плавления. Образующаяся нестехиометрическая конденсированная фаза испаряется уже инконгруэнтно, активность трихлорида РЗЭ падает, что приводит к падению парциального давления мономера, а, следовательно, еще более заметному падению давления насыщенного пара димера. А с разложением трихлорида РЗЭ в паре могут появляться их дихлориды, наличие которых было показано ранее [3] практически для всего ряда рассматриваемых соединений. Кроме того, следует учесть, что материал контейнера, из которого ведется испарение, может интенсифицировать эти процессы. В этом отношении, например, показателен опыт по изучению фотоэлектронных спектров паров этих соединений [64].

характерная для тригалогенидов РЗЭ (относительно быстрый рост у галогенидов легких РЗЭ с последующим его замедлением при переходе к тяжелым РЗЭ). И уже надежность расчета термодинамических функций (в первую очередь, для $LuCl_3$) устанавливать по экспериментальным данным, полученным из изучения разнообразных равновесий с участием газообразных трихлоридов РЗЭ.

Принятые в настоящей работе молекулярные константы трихлоридов РЗЭ представлены в табл. 6 в виде коэффициентов вышеупомянутого полинома (1).

Таблица 6. Молекулярные постоянные $LnCl_3$, коэффициенты уравнения (1)

Параметр	*A*	*B*	*C*
ν_1, $см^{-1}$	306.09630	2.42963	−0.02593
ν_2, $см^{-1}$	58.55664	0.56749	−0.01001
ν_3, $см^{-1}$	314.29932	3.04314	−0.05334
ν_4, $см^{-1}$	73.01397	1.1187	−0.00998
r(Ln–Cl), Å	2.57590	−0.01478	1.93124×10^{-4}
∠(Cl–Ln–Cl), град	115.11429	0.29286	−0.00714

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

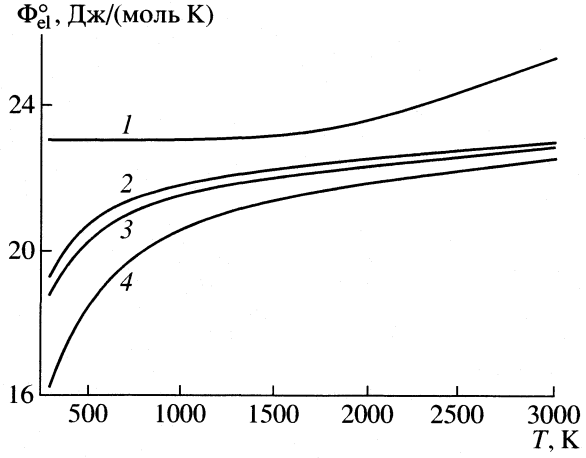
В расчете термодинамических функций Майерс и Грэйвс [20] при учете составляющей электронного возбуждения воспользовались данными по энергиям возбуждения трехзарядных ионов лантаноидов в кристаллах [65] (для Pm^{3+} данные взяты из [66]). При этом учитывались уровни ниже 5000 $см^{-1}$, предполагая, что уровни выше этого предела не вносят существенного вклада в рассчитываемые величины.

В настоящее время, благодаря появлению уточненной сводки данных по уровням энергии ионов Ln^{3+} [23] всего ряда РЗЭ, исключая Pm^{3+}, появилась возможность более полного расчета электронных составляющих термодинамических функций. Мы полагаем, что, проводя расчет термодинамических функций в интервале температур от 298.15 до 3000 K, можно ограничиться учетом состояний центрального атома, энергия которых не превышает 10000 $см^{-1}$. Более высокие энергетические состояния вносят пренебрежительно малые вклады.

Гораздо большее влияние на величину термодинамических функций будет оказывать изменение энергий низколежащих электронных состояний центрального атома за счет штарковского расщепления этих состояний в поле лигандов. Учет этого расщепления может быть проведен на основании соответствующих экспериментальных данных для внедренных ионов РЗЭ в различные кристаллические решетки. В частности, такие данные имеются практически для всего ряда РЗЭ, инкорпорированных в кристаллическое поле (симметрия C_{3h}) трихлорида лантана [67].

Обобщение экспериментальных и теоретических данных по влиянию различных кристаллических полей на характер расщепления и его величину позволило сделать вывод [68–72], что у РЗЭ реализуется случай слабого кристаллического поля, в котором 4*f*-оболочка экранирована от непосредственного действия лигандов внешними 5*s*- и 5*p*-оболочками. Вне зависимости от симметрии кристаллического поля штарковские уровни группируются около положений, удовлетворительно совпадающих с положением уровней свободных ионов. Общий характер спектров поглощения и люминесценции при переходе от кристалла к кристаллу изменяется незначительно. Например, идентификация [73] переходов (правда, без учета штарковского расщепления), зарегистрированных в спектрах поглощения и флуоресценции комплексной газообразной молекулы $TbCl_3 \cdot AlCl_3$, показала практическое совпадение значений энергий термов Tb^{3+} в составе этой молекулы с энергиями термов трехзарядного тербия в кристаллическом поле $LaCl_3$ [67]. Ранее Груэном и Декоком [74] при изучении $NdBr_3$ и NdI_3 отмечалось, что замена лиганда приводит лишь к изменению интенсивности отдельных полос поглощения в спектре. Несколько позже [75] при изучении газообразных комплексных молекул $CsNdI_4$ и $CsCeI_4$, было показано, что изменение симметрии около иона Nd^{3+} приводит к слабому сдвигу полос адсорбционного спектра.

Штарковское расщепление уровней выше основного (которые, как правило, уже более 1000 $см^{-1}$) в



Зависимости электронной составляющей приведенной энергии Гиббса от температуры для трихлорида эрбия.

Таблица 7. Энергии электронных состояний (E, $см^{-1}$) и их статистические веса (в скобках) Ln^{3+}

Ln	Основное состояние	E, $см^{-1}$
La	$^1S_0$	0(1)
Ce	$^2F_{5/2}$	0(2), 37.5(2), 110(2), 2253(8)
Pr	$^3H_4$	0(2), 33.1(1), 96.4(2), 130.2(2), 137.0(1), 199.5(1), 2152.09(11), 4389.09(13), 4996.61(5), 6415.24(7), 6854.75(9), 9921.24(9)
Nd	$^4I_{9/2}$	0(2), 115.39(2), 123.21(2), 244.4(2), 249.4(2), 1880(12), 3860(14), 5910(16)
Pm	$^5I_4$	0(2), 66.6(2), 84.5(1), 100.1(2), 127.0(1), 240.0(1), 1490(11), 3110(13), 4820(15), 6580(17)
Sm	$^6H_{5/2}$	0(2), 40.7(2), 66.1(2), 1080(8), 2290(10), 3610(12), 4990(14), 6290(2), 6470(16), 6540(4), 7050(6), 7910(8), 9080(10)
Eu	$^7F_0$	0(1), 370(3), 1040(5), 1890(7), 2860(9), 3910(11), 4940(13)
Gd	$^8S_{7/2}$	0(8)
Tb	$^7F_6$	0(2), 56.83(2), 90.56(1), 97.22(2), 99.31(2), 104.64(1), 112.80(2), 117.99(1), 2051.6(11), 3314.2(9), 4292.3(7), 4977.9(5), 5431.8(3), 5563.8(1)
Dy	$^6H_{15/2}$	0(2), 9.82(2), 9.97(2), 15.65(2), 40.75(2), 80.48(2), 121.65(2), 140.51(2), 3460(14), 5780(12), 7650(22), 8950(10), 9060(8)
Ho	$^5I_8$	0(2), 12.51(2), 43.80(1), 66.42(2), 89.92(1), 104.12(2), 118.40(1), 154.21(1), 155.41(2), 203.69(1), 212.78(2), 5050(15), 8550(13)
Er	$^4I_{15/2}$	0(2), 37.91(2), 64.27(2), 96.52(2), 113.70(2), 114.61(2), 181.04(2), 229.31(2), 6480(14)
Tm	$^3H_6$	0(1), 29(2), 92(2), 121(1), 127(2), 175(2), 188(1), 195(1), 222(1), 5640(9), 8090(11)
Yb	$^2F_{7/2}$	0(2), 48(2), 127(2), 253(2)
Lu	$^1S_0$	0(1)

ряду РЗЭ при расчете электронной составляющей приведенной энергии Гиббса можно не принимать во внимание, так как ее вариация при этом учете не превышает 0.1 Дж/(моль К). В связи с тем, что расщепление каждого из этих мультиплетов меньше, чем энергетическое разнесение самих мультиплетов, для этих уровней в расчетах можно ограничиться либо значениями энергии, равными центру тяжести каждого из мультиплетов в поле лигандов [68–72], либо значениями энергий ионов Ln^{3+} из данных [23].

Что касается основного состояния, то в этом случае учет штарковского расщепления необходим. На рисунке, в качестве примера, приведена температурная зависимость электронной составляющей приведенной энергии Гиббса, рассчитанная нами для $ErCl_3$ при условии отсутствия штарковского расщепления основного уровня (кривая *1*), а также в предположении, что это расщепление совпадает с расщеплением в кристаллическом поле (симметрия C_{3h}) $LaCl_3$ (кривая *2* по данным [67]), в кристаллическом поле (симметрия S_4) $LiYF_4$ (кривая *3* по данным [68]) и в кристаллическом поле (симметрия C_2) LaF_3 (кривая *4* по данным [68])[8].

Из вида кривых следует, что во всем диапазоне температур учет штарковского расщепления приводит к заметному снижению электронной составляющей, причем это снижение больше в области низких и высоких температур рассматриваемого их интервала. Кроме того, кривые *2–5* демонстрируют, что расщепление полем лигандов зависит от симметрии поля и его силы. Действительно, имеется заметное различие среди разных кристаллических полей по абсолютной величине электронной составляющей с сохранением температурного хода. Среди известных нам данных, понижение электронной составляющей при учете штарковского расщепления в кристаллическом поле трихлорида лантана наименьшее, и, вероятно, наиболее близко к тому, которое будет наблюдаться для расщепления в поле лигандов для газообразной молекулы. Обусловлен этот вывод двумя причинами.

Во-первых, сравнение, например, центров тяжести мультиплета $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+}, найденных из данных его расщепления [68] в различных кристаллических полях, показывает, что вариация значения для этого центра тяжести лежит в интервале ±15% от среднего. Во-вторых, в обоих случаях ион РЗЭ находится в поле одних и тех же лигандов, хотя в кристалле количество ионов Cl^-, воздействующих на ион РЗЭ, больше, но расстояние между ними и центральным ионом меньше в газообразной молекуле. В связи с этим нами принято, что в качестве первого приближения можно взять при расчете электронной составляющей приведенной энергии Гиббса данные Моррисона и Ливитта [67] по энергиям расщепления основного электронного состояния для учета воздействия поля лигандов на центральный атом. По мере появления экспериментальных или теоретических данных, описывающих это расщепление уже в газообразных молекулах, наши оценки могут быть уточнены. Кроме того, надежность термодинамических функций (а, следовательно, и правильность оценок) может быть проверена по экспериментальным данным, при обработке которых будут использованы приведенные энергии Гиббса газообразных трихлоридов РЗЭ.

[8] Имеющиеся данные по расщеплению этого же уровня Er^{3+} в других кристаллических полях [68] приводят к кривым, которые лежат между кривыми *3* и *4* и на рисунке не приводятся.

Таблица 8. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (2) для $LnCl_3$

Ln	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
La	567.85931	82.84834	–0.00197	0.66872	2.16986	–3.76090	3.27723
Ce	549.18516	71.89901	0.00004	0.27305	140.66558	–266.34268	231.27426
Pr	558.48697	73.86455	0.00008	0.27153	105.41735	–132.88977	78.22835
Nd	563.05124	76.02371	–0.00080	0.35620	107.05033	–171.19856	128.08042
Pm	573.53544	80.79425	–0.00282	0.65520	78.38423	–124.56765	89.98765
Sm	587.67089	87.35763	–0.00444	0.96188	32.89241	–32.12291	4.45587
Eu	581.07042	86.61473	–0.00104	0.62418	74.50845	–166.73986	145.1772
Gd	581.73361	82.78156	–0.00217	0.70560	2.65827	–4.60553	4.0120
Tb	553.83077	71.91164	0.00036	0.22964	125.38018	–190.61393	134.92352
Dy	586.42477	82.28872	–0.00153	0.60171	–7.93459	81.03060	–94.39713
Ho	593.15741	84.85292	–0.00224	0.66702	–26.27639	80.27952	–77.40496
Er	591.19704	84.59805	–0.00238	0.66971	–18.30364	45.94177	–37.92290
Tm	590.70824	85.11852	–0.00246	0.66935	–25.68767	67.03232	–56.40169
Yb	580.11971	82.97072	–0.00179	0.61892	1.33550	–2.37420	2.09927
Lu	561.95719	82.72565	–0.00232	0.73356	3.06690	–5.31195	4.62644

В табл. 7 приведены энергии электронных состояний и их статистические веса для $LnCl_3$, которые были учтены в расчетах термодинамических функций. Следует отметить, что в обзоре Моррисона и Ливитта [67] необходимые данные имеются не полностью. Поэтому они были дополнены данными из ряда оригинальных работ. Так, в частности проведено уточнение положения уровней и их статистических весов для ионов Pr^{3+}, согласно данным [76], а для Pm^{3+} – согласно [77]. Энергии уровней для состояний $^6H_{9/2}$ и $^6F_{11/2}$ иона Dy^{3+} уточнялись в привлечением результатов [78]. Спектры штарковского расщепления основного электронного состояния ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} находились с учетом результатов [79, 80]. Так как заполненная наполовину или полностью заполненная *f*-оболочка обладает повышенной устойчивостью, то штарковского расщепления в этом случае не наблюдается. Для рассматриваемого ряда Ln^{3+} это касается иона Gd^{3+}.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Выбранные значения молекулярных постоянных, а также энергий возбуждения электронных состояний использованы для расчета термодинамических функций 15 молекул трихлоридов лантаноидов в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор в температурном интервале от 298.15 до 3000 K при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа.

При применении этой модели к молекулам, обладающим двумя конфигурациями C_{3v} с разделительным барьером между ними, были учтены результаты Годнева [81], который на примере NH_3 показал, что вычисление термодинамических функций для такого типа молекул в ангармоническом приближении методом непосредственного суммирования следует проводить с числом симметрии 6. При этом компоненты инверсионного удвоения обертонов внеплоскостного деформационного колебания (ν_2), начиная с $\nu_2 = 4$, можно считать эквидистантными с интервалом между ними $\nu_2/2$. В гармоническом приближении в расчетные выражения входят: число симметрии, равное 3, и значение ν_2.

Все необходимые уравнения, а также фундаментальные константы (включая атомные массы РЗЭ и хлора) для вычисления теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ взяты из справочника [21]. Результаты расчета даны в табл. 8 в виде коэффициентов уравнения

$$\Phi^\circ(T), \text{ Дж/(моль K)} = A + B\ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex + Fx^2 + Gx^3 \quad (x = T \times 10^{-4}), \tag{2}$$

аппроксимирующего приведенную энергию Гиббса с высокой точностью. Такой вид уравнения используется как в справочнике [21], так и в электронной версии термодинамической базы данных "ИВТАНТЕРМО" для компактного представления термодинамических функций. Другие функции (теплоемкость, энтропию, энтальпию) мож-

Таблица 9. Значения приведенной энергии Гиббса $-[G°(T) - H°(298)]/T$ трихлоридов РЗЭ (Дж/(моль K)) по нашим данным (I) и данным [20] (II)

РЗЭ	T, K	I	II
La	500	371.059	365.56
	1000	403.119	397.56
	1500	428.210	422.63
Ce	500	385.259	379.66
	1000	417.793	412.08
	1500	443.692	437.94
Pr	500	387.862	382.88
	1000	420.543	415.39
	1500	446.672	441.37
Nd	500	388.062	383.34
	1000	421.108	415.97
	1500	447.473	442.12
Pm	500	387.216	382.33
	1000	420.513	415.39
	1500	447.135	441.91
Sm	500	384.360	379.32
	1000	418.351	413.30
	1500	445.505	440.41
Eu	500	378.705	373.67
	1000	414.556	409.57
	1500	442.687	437.60
Gd	500	385.312	380.37
	1000	417.287	412.38
	1500	442.338	437.40
Tb	500	388.787	384.26
	1000	421.267	416.64
	1500	447.206	442.50
Dy	500	390.152	385.64
	1000	422.249	417.65
	1500	447.580	442.96
Ho	500	390.158	385.97
	1000	422.258	417.98
	1500	447.424	443.09
Er	500	389.366	385.10
	1000	421.435	417.10
	1500	446.546	442.17
Tm	500	387.276	383.00
	1000	419.349	414.97
	1500	444.473	440.03
Yb	500	382.805	378.86
	1000	414.955	410.83
	1500	440.088	435.89
Lu	500	365.836	361.37
	1000	397.746	393.34
	1500	422.767	418.36

но легко рассчитать из значений $Ф°(T)$, применяя известные соотношения [21, 22].

Выполненный анализ структурных данных исследуемых молекул с учетом работ, опубликованных после предыдущих расчетов термодинамических функций [18–20], показывает, что их новые трактовки не сильно изменились. Принятые в настоящей работе частоты валентных колебаний отличаются[9] приблизительно на 10–20 $см^{-1}$, деформационных колебаний – на 4–8 $см^{-1}$, межъядерных расстояний – на 0.06 Å и менее. Основное отличие в том, что у Майерса и Грэйвс [20] принятое число симметрии – 6, а в данной работе оно (как и ранее [18, 19]) равно 3.

Последнее обстоятельство, а также уточненный учет энергий электронного возбуждения приводит к тому, что приведенная энергия Гиббса по данным [20] ниже (на ~ 4–6 Дж/(моль K)) для всего ряда трихлоридов РЗЭ. Это можно увидеть, сравнивая результаты табл. 9, в которой даны значения приведенной энергии Гиббса в принятой для справочника NIST-JANAF [22] форме при трех значениях температуры (500, 1000, 1500 K) по результатам расчета авторов [20] и настоящей работы.[10]

Влияние ангармоничности деформационного внеплоскостного колебания на термодинамические функции трифторидов и трихлоридов лантана и лантаноидов недавно рассмотрено Гороховым и др. [82, 83]. Опираясь на выводы Соломоника и Марочко [44, 46], Гороховым и Осиной [83] найдены уровни энергии ангармонического колебания ν_2 для LaF_3 и $LaCl_3$ путем решения уравнения Шредингера вариационным методом в базисе из 1200 функций гармонического осциллятора для потенциальной функции, описывающей структурную нежесткость этих соединений. В последующем вклад в термодинамические функции от этого колебания рассчитывался методом непосредственного суммирования. При наивысшей температуре (3000 K) просуммированы вклады от 469 (для LaF_3) и 553 (для $LaCl_3$) колебательных уровней. Полученные значения приведенной энергии Гиббса для ряда температур даны в табл. 10. Там же для сравнения приводятся наши данные, рассчитанные в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор. Молекулярные постоянные LaF_3 взяты из [83], конфигурация молекулы LaF_3 – C_{3v}, $\nu_1 = 540$ $см^{-1}$, $\nu_2 = 82$ $см^{-1}$, $\nu_3 = 510$ $см^{-1}$, $\nu_4 =$ $= 125$ $см^{-1}$, $r_g(Ln–F) = 2.13$ Å и $\angle_g(F–Ln–F) =$ $= 117.5$ град, статистический вес основного электронного состояния $P_x = 1$.

[9] В работе Майерса и Грайвс [20] принято, что $\nu_1 > \nu_3$, как и у трифторидов РЗЭ.

[10] Выбор температур (а также формы представления приведенной энергии Гиббса) обусловлен набором иллюстрационных данных в [20].

Таблица 10. Приведенная энергия Гиббса ($-[G°(T) - H°(0)]/T$, Дж/(моль K)) $LaCl_3$ и LaF_3, рассчитанная с учетом гармонического и ангармонического приближения для частоты внеплоскостного деформационного колебания ν_2 по нашим данным (I) и данным [83] (II)

T, K	I	II
	$LaCl_3$	
298.15	297.109	299.157
500	332.354	333.805
1000	383.767	384.158
1500	415.309	414.987
2000	438.124	437.264
3000	470.720	469.061
	LaF_3	
298.15	268.787	270.829
500	300.593	301.781
1000	348.697	348.528
1500	378.972	377.969
2000	401.124	399.526
3000	433.034	430.611

Сравнение результатов табл. 10 показывает, что с учетом ангармоничности внеплоскостного деформационного колебания в приблизительно равной степени для обеих (LaF_3 и $LaCl_3$) молекул изменился температурный ход приведенной энергии Гиббса. При низких температурах ее значение выше, чем в гармоническом приближении. При высоких температурах соотношение становится обратным. Абсолютная разность на границах температурного интервала составляет ~2 Дж/(моль K). При такой зависимости приведенной энергии Гиббса в рассматриваемом температурном интервале оба метода расчета приводят к сходимости результатов в определенной точке температурного интервала. В частности, для трихлорида лантана эта сходимость наблюдается при температурах, представляющих интерес при обработке экспериментальных данных различных равновесий с участием этих молекул по методу III закона термодинамики.

Термодинамические функции, которые рассчитывались авторами [4–16], на наш взгляд, не имеют достаточной надежности. Не всегда обоснованный выбор молекулярных констант, а также учет электронной составляющей, ограниченный только вкладом основного состояния ($\Phi^{\circ}_{el}(T) = R\ln P_x$) привели к тому, что в ряде случаев отличие между данными настоящей работы для приведенной энергии Гиббса при 1000 K достигает 12–14 Дж/(моль K) ($TbCl_3$, $DyCl_3$). Внутренняя логика такого подхода к расчету термодинамических функций, на наш взгляд, связана со стремлением авторов [4–16] добиться согласованности результатов обработки экспериментальных данных по методике II и III законов термодинамики.

В этой работе оценки молекулярных постоянных проведены с учетом экспериментальных данных, отобранных по внутренней их согласованности внутри ряда однотипных соединений РЗЭ. В связи с этим нами принято, что погрешности в межатомных расстояниях могут быть оценены на уровне ±0.01 Å, частот колебаний – ±5 $см^{-1}$, а углов – ±2°. Дополнительную погрешность в значения $\Phi°(T)$ вносит неопределенность в энергии электронного возбуждения и отсутствие учета ангармоничности колебания ν_2, влияние которой по оценкам [82] падает по мере перехода к хлоридам более тяжелых лантаноидов. В совокупности, общая погрешность приведенной энергии Гиббса не превышает ±3 Дж/(моль K).

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову за полезные критические замечания по существу работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // J. Less-Common. Metals. 1968. V. 14. P. 83.
2. *Hariharan A.V., Fishel N.A., Eick H.A.* // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 405.
3. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1144.
4. *Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Бутман М.Ф., Краснов К.С.* // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 645.
5. *Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г.* // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 908.
6. *Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др.* // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 216.
7. *Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
8. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Y., Butman M.F.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. № 14. P. 1536.
9. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Y. et al.* // High Temperatures – High Pressures. 1997. V. 29. P. 557.
10. *Хасаншин И.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 712.
11. *Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 566.
12. *Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М.* // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 966.
13. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B.* // High Temperatures – High Pressures. 2000. V. 32. P. 557.

14. *Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б.* // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 2. С. 252.
15. *Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 967.
16. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Motalov V.B., Goryushkin V.F.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. V. 15. P. 1662.
17. *Chervonnyi A.D., Chervonnaia N.A.* // Proceedings of Geopolymer 2002 turn potential into profit. CD-ROM. IS-BN: 0-9750242-0-5. Melbourne, Australia, 28–29 October 2002.
18. *Червонный А.Д.* Масс-спектральное исследование термодинамических свойств хлоридов редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. 137 с.
19. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 6. С. 1308.
20. *Myers C.E., Graves D.T.* // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
21. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1.
22. *Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R.Jr. et al.* // JANAF Thermochemical Tables. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. Suppl. 1.
23. *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards, Washington, 1978.
24. *Hargittai M.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 6. P. 2233.
25. *Селиванов Г.К., Секачев Ю.Н., Мальцев А.А.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 2182.
26. *Перов П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А.* // Вест. МГУ. Химия. 1975. Т. 16. № 3. С. 281.
27. *Wells J.C., Gruber J.B., Lewis M.* // Chem. Phys. 1977. V. 24. P. 391.
28. *Локтюшина Н.С., Осин С.Б., Мальцев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 7. С. 1718.
29. *Локтюшина Н.С., Зайцев С.А., Осин С.Б., Шевельков В.Ф.* // Вестн. МГУ. Химия. 1987. Т. 28. № 5. С. 434.
30. *Kovacs A., Konings R.J.M., Booij A.S.* // Vibrational Spectroscopy. 1995. V. 10. P. 65.
31. *Feltrin A., Nunziante-Cesaro S.* // High Temp. Mater. Sci. 1996. V. 35. P. 203.
32. *Kovacs A., Konings R.J.M.* // Vibrational Spectroscopy. 1997. V. 15. P. 131.
33. *Kovacs A., Konings R.J.M., Booij A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 207.
34. *Boghosian S., Papatheodorou G.N.* // Handbook on the Physics and Chemsitry of Rare Eartsh. / Ed. by K.A. Gschneider (Jr.) and L. Eyring. Vol. 23. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 435.
35. *Kovács A.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 238.
36. *Kovács A.* // J. Molecular Structure. 1999. V. 482–483. P. 403.
37. *Di Bella S., Lanza G., Fragala I.L.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 214. P. 598.
38. *Joubert L., Picard G., Legendre J.J.* // Inorganic Chemistry. 1998. V. 37. P. 1984.
39. *Joubert L., Picard G., Legendre J.J.* // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 275–277. P. 934.
40. *Adamo C., Maldivi P.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 61.
41. *Adamo C., Maldivi P.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6812.
42. *Vetere, Adamo C., Maldivi P.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. P. 99.
43. *Tsuchia T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K.* // J. Molecular Structure (Theochem). 1999. V. 461–462. P. 203.
44. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2296.
45. *Jansik B., de Meras A.M.J.S., Schimmelpfennig B., Ågren J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. P. 4603.
46. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
47. *Wesley R.D., DeKock C.W.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3866.
48. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1975. V. 39. № 2. P. 309.
49. *Spiridonov V.P., Vogt N., Vogt J.* // Structural Chemistry. 2001. V. 12. № 5. P. 349.
50. *Локтюшина Н.С., Мальцев А.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2631.
51. *Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. Мат., Мех., Астр., Физ., Хим. 1959. № 1. С. 229.
52. *Гиричева Н.И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1975.
53. *Данилова Т.Г.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1978.
54. *Krasnov K.S., Girichev G.V., Girichev N.I. et al.* // Proc. 7th Austin Symp. Gas Phase Mol. Struct., Austin, 1978. P. 88.
55. *Засорин Е.З.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 883.
56. *Spiridonov V.P., Gershikov A.G., Lyutsarev V.S.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 221. P. 79.
57. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Krasnov A.V.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. № 1. P. 149.
58. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Krasnov A.V., Krasnova O.G.* // Ibid. 2000. V. 41. № 3. P. 388.
59. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Shlykov S.A., Pelipets O.V.* // Ibid. 2000. V. 41. № 2. P. 231.
60. *Giricheva N.I., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Girichev G.V.* // J. Chem. Soc-Dalton Trans. 2000. P. 3401.
61. *Zakharov A.V., Giricheva N.I., Vogt N. et al.* // Ibid. 2001. P. 3160.
62. *Лаптев Д.М., Киселева Т.В., Кулагин Н.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 8. С. 1965.
63. *Горюшкин В.Ф., Залымова С.А., Пошевнева А.П.* // Там же. 1990. Т. 35. № 12. С. 3081.
64. *Lee E.P.F., Potts A.W., Bloor J.E.* HeI and HeII photoelectron spectra of lanthanide trichlorides in the vapour phase. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1982. V. A381. P. 373.
65. *Dieke G.H.* Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. N.Y.: Interscience, 1968.

66. *Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M., Conway J.G.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3582.

67. *Morrison C.A., Leavitt R.P.* // handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. by K.A. Gschneidner, L. Eyring. Norht-Holand Publishing Company, 1982. V. 5. P. 461.

68. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 254 с.

69. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.

70. *Кустов Е.Ф., Бандурский Г.А., Муравьев Э.Н., Орловский В.П.* Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1981. 304 с.

71. *Morrison C.A.* Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials. N.Y.: Springer-Verlag, 1992. 190 p.

72. *Kück S.* // Appl. Phys. 2001. B. 72. P. 515.

73. *Caird J.A., Carnall W.T., Hessler J.P.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 3225.

74. *Gruen D.M., DeKock C.W.* // Ibid. 1966. V. 45. № 2. P. 455.

75. *Lin C.L., Zollweg R.J.* // Ibid. 1974. V. 60. P. 2384.

76. *Burdick G.W., Richardson F.S.* // Chem. Phys. 1998. V. 228. P. 81.

77. *Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M., Conway J.G.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3582.

78. *Lorenzo A., Camarillo E., Murrieta H. et al.* // Optical Materials. 1996. V. 5. P. 251.

79. *Mujaji M., Comins J.D.* // J. Luminescence. 1998. V. 78. P. 167.

80. *Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3443.

81. *Годнев И.Н.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 11. С. 1702.

82. *Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Осина Е.Л.* // Тез. докл. XIV Международ. конф. по хим. термодинамике. 1–5 июля 2002. Санкт-Петербург, 2002. С. 31.

83. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // Журн. "Исследовано в России", статья № 188 от 22 декабря 2002 г. С. 2086. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/188.html.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 404–409

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.657:547.583.5:541.132

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИАЦИИ L-ВАЛИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2004 г. О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: zelenin212@hotbox.ru

Поступила в редакцию 26.09.2002 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов L-валина с растворами HNO_3 и KOH при нескольких значениях pH, температурах 298.15, 308.15 и 318.15 K и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 на фоне нитрата калия. Равновесный состав растворов до и после проведения калориметрического опыта рассчитан с использованием программы "RRSU". Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и температуры на тепловые эффекты диссоциации L-валина. Отмечено, что рост ионной силы приводит к увеличению эндотермичности процессов ионизации, температура оказывает противоположное влияние. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены стандартные тепловые эффекты протолитических равновесий в растворе аминокислоты, рассчитаны изменения энтропии и теплоемкости.

Равновесия диссоциации L-валина в водном растворе могут быть представлены схемой:

$$\underset{\substack{CH_3\\ H_2\,Val^+}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ NH_3^+}}{CH}{-}COOH} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{CH_3\\ H\,Val^\pm}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ NH_3^+}}{CH}{-}COO^-} + H^+, \qquad (1)$$

$$\underset{\substack{CH_3\\ H\,Val^\pm}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ NH_3^+}}{CH}{-}COO^-} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{CH_3\\ Val^-}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}{-}COO^-} + H^+. \qquad (2)$$

В нейтральной среде L-валин находится в цвиттер-ионной форме $HVal^\pm$ [1]. В водном растворе при pH < 4 определяющее значение имеет кислотная диссоциация L-валина по I ступени (1). При pH > 8 происходит кислотная диссоциация L-валина по II ступени (2). Кроме того, возможна основная диссоциация L-валина по уравнению:

$$Val^- + H_2O = HVal^\pm + OH^-, \quad K_3 = K_w/K_2. \qquad (3)$$

Процесс, обратный схеме (3), является нейтрализацией. Константы равновесия процессов (1)–(3) установлены достаточно надежно [2–10]. Таким образом, величины $pK_1^\circ = 2.28 \pm 0.02$; $pK_2^\circ = 9.54 \pm 0.02$ и $pK_3^\circ = 4.46 \pm 0.03$ можно принять в качестве наиболее вероятных значений констант диссоциации L-валина при 298.15 K. Для интерпретации результатов калориметрических измерений были использованы значения термодинамических констант диссоциации L-валина, пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в работе [11].

Как видно, константы ступенчатой ионизации, различаются более, чем на 7 порядков, поэтому тепловые эффекты диссоциации по каждой ступени можно определить независимо друг от друга.

Литературные данные по энтальпиям диссоциации L-валина немногочисленны. Авторы [10] на основании результатов, полученных калориметрическим методом, рассчитали значение теплового эффекта диссоциации L-валина по второй ступени при 298.15 K и I = 0.10 (KCl): $\Delta_{dis}H(HVal^\pm) = 45.3$ кДж/моль.

В работе [12] на калориметре ампульного типа определен тепловой эффект ионизации частицы $HVal^\pm$ при 298.15 K и нулевой ионной силе. Стандартная энтальпия диссоциации валина по данным [12] составляет 48.89 ± 0.21 кДж/моль.

В [13] по данным об энтальпиях растворения кристаллического валина в растворе кислоты при pH 0 рассчитана величина ΔH° диссоциации части-

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора щелочи (c_{KOH} = 2.1416 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором L-валина на фоне KNO_3 ($pH_{исх}$ 6.0, $pH_{кон}$ 12.0)

T, K	I	$-\Delta_{mix}H \pm 0.20$	$-\Delta_{dil}H \pm 0.15$	$-\Delta_{neut}H \pm 0.27$	$\Delta_{dis}H(HVal^{\pm}) \pm 0.30$
298.15	0.25	9.27	1.70	7.57	49.50
	0.50	9.70	2.18	7.52	49.70
	0.75	10.01	2.67	7.34	50.00
308.15	0.25	8.43	0.62	6.40	48.95
	0.50	8.78	0.98	6.29	49.12
	0.75	8.91	1.25	6.16	49.43
318.15	0.25	7.61	0.81	5.33	48.30
	0.50	7.83	1.15	5.22	48.60
	0.75	7.97	1.69	5.10	48.79

цы H_2Val^+ при температуре 298.15 K: $\Delta_{dis}H(H_2Val^+)$ = = 0.71 кДж/моль.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение теплот диссоциации и нейтрализации L-валина в присутствии нитрата калия при нескольких значениях ионной силы и температуры; а также расчет стандартных термодинамических характеристик процессов ионизации аминокислоты в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический L-валин марки "ч.д.а." фирмы "Реахим" (Россия). Перед работой препарат дополнительно перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси и высушивали при 370 K до постоянной массы. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный из бидистиллированной воды нитрат калия марки "х.ч." и "ч.д.а.". Тепловые эффекты измеряли с помощью калориметра [14]. Водные растворы азотной кислоты и гидроксида калия готовили по обычной методике [15].

Тепловой эффект процесса нейтрализации частицы $HVal^{\pm}$ изучали в интервале pH от 6.0 до 12.0. Для этого измеряли теплоты взаимодействия 0.02 М раствора L-валина с раствором KOH (2.1416 моль/1000 г раствора). В калориметрический сосуд помещали 50.06 мл раствора L-валина, в ампулу – точную навеску раствора гидроксида калия. Измеряли также тепловые эффекты разведения раствора щелочи в растворах нитрата калия.

Тепловой эффект присоединения протона к цвиттер-иону $HVal^{\pm}$ определяли независимо в интервале pH от 6.0 до 1.0. Для этого в калориметрическую ячейку помещали 5×10^{-3} М раствор L-валина, а в стеклянную ампулу – точную навеску раствора азотной кислоты (5.2294 моль/1000 г раствора). Измеряли также теплоты разведения HNO_3 в растворах KNO_3.

Измерения проводили при 298.15, 308.15 и 318.15 K и значениях ионной силы раствора 0.25, 0.50 и 0.75 на фоне нитрата калия. Величину pH в начале и конце калориметрического опыта контролировали потенциометрическим способом. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали на PC Pentium-150 с использованием программы "RRSU" [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В щелочных растворах (в области pH от 8.0 до 12.0) цвиттер-ион L-валина взаимодействует с гидроксид-ионом по схеме, обратной схеме (3). Тепловой эффект нейтрализации рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{neut}H(HVal^{\pm}) = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha_{val},$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия раствора гидроксида калия с 0.02 М раствором L-валина, кДж/моль; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения раствора щелочи в растворе нитрата калия, кДж/моль. Полнота протекания реакции образования анионной частицы L-валина (α_{val}) из цвиттер-иона в условиях опыта была равна 99.5–99.9%.

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона L-валина ($\Delta_{dis}H(HVal^{\pm})$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{dis}H(HVal^{\pm}) = \Delta_{neut}H + \Delta H_w,$$

где ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе нитрата калия [17]. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех-четырех опытов приведены в табл. 1.

Изменение энтальпии в процессе диссоциации L-валина по I ступени находили по уравнению (7):

$$\Delta_{dis}H(H_2Val^+) = -(\Delta_{mix}H^I - \Delta_{dil}H^I)/\alpha_{H^+},$$

где $\Delta_{mix}H^I$ – тепловой эффект смешения раствора азотной кислоты с 5×10^{-3} М раствором L-вали-

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 ($c_{исх}$ = 5.2294 моль/1000 г раствора) с 5×10^{-3} М раствором L-валина ($pH_{исх}$ 6.0, $pH_{кон}$ 1.0) на фоне KNO_3

T, K	I	$-\Delta_{mix}H^I \pm 0.10$	$-\Delta_{dil}H^I \pm 0.05$	α	$\Delta_{dis}H(H_2Val^+) \pm 0.15$
298.15	0.25	1.38	0.57	0.9476	0.81
	0.50	1.83	0.75	0.9460	1.08
	0.75	2.35	1.00	0.9460	1.35
308.15	0.25	0.21	0.62	0.9429	−0.42
	0.50	0.76	0.98	0.9429	−0.22
	0.75	1.39	1.25	0.9428	0.14
318.15	0.25	−0.88	0.81	0.9509	−1.69
	0.50	−0.37	1.15	0.9515	−1.52
	0.75	0.64	1.69	0.9514	−1.05

ном, кДж/моль; $\Delta_{dil}H^I$ – тепловой эффект разведения раствора азотной кислоты в растворе фонового электролита, кДж/моль; α_{H^+} – полнота протекания реакции взаимодействия цвиттер-иона с протоном (α_{H^+} = 95–96%). Теплоты диссоциации карбоксильной группы L-валина приведены в табл. 2.

Данные по теплотам диссоциации и нейтрализации L-валина при различных значениях ионной силы в присутствии KNO_3 и температурах 298.15; 308.15 и 318.15 K позволяют рассчитать значения стандартных тепловых эффектов этих процессов. Величины $\Delta_{dis}H°$ и $\Delta_{neut}H°$ рассчитывали по уравнению [18]:

$$\Delta H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H_i^\circ + bI,$$

где ΔH_i – тепловой эффект реакции при конечных значениях ионной силы; ΔH_i° – стандартный тепловой эффект процесса; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; $\Psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, вычисляемая теоретически [18].

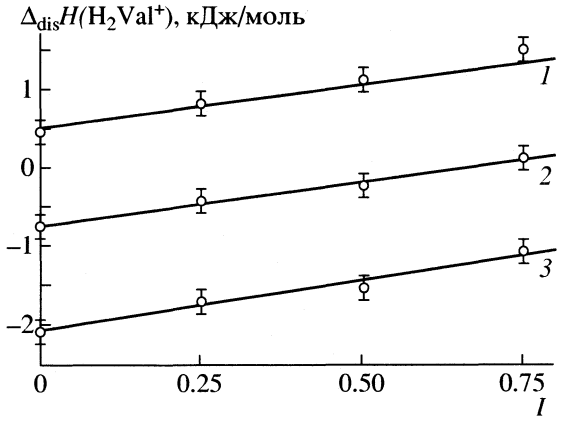


Рис. 1. Определение стандартной энтальпии ионизации частицы H_2Val^+ в водном растворе при 298.15 K (*1*), 308.15 (*2*) и 318.15 K (*3*) на фоне KNO_3.

Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые. Можно отметить также, что тепловой эффект диссоциации $HVal^\pm$ (отрыв протона от бетаиновой структуры) мало зависит от концентрации фонового электролита. Аналогичные зависимости наблюдаются для ряда других бетаиновых структур [19–23]. Значения стандартных тепловых эффектов ступенчатой диссоциации L-валина при 298.15; 308.15 и 318.15 K сведены в табл. 3.

Сравнение литературных данных и наших результатов показывает, что тепловые эффекты диссоциации бетаинового протона аминокислоты значительно отличаются от полученных в [10]. Как можно видеть, данные [12, 13] в пределах экспериментальной погрешности удовлетворительно согласуются с нашими результатами (T = 298.15K, I = 0). Следует отметить, что величины стандартных тепловых эффектов диссоциации карбоксильной и аминогрупп аминокислоты при температурах, отличных от 298.15 K, получены в настоящей работе впервые.

Отметим также, что природа фонового электролита не влияет на величину стандартной энтальпии диссоциации L-валина по I и II ступеням. Так например, для ионизации L-валина по аминогруппе были получены следующие значения стандартной энтальпии диссоциации на фоне нитратов щелочных металлов: $\Delta_{dis}H°(HVal^\pm)$ = 48.67 ± 0.17 и 48.59 ± ± 0.13 кДж/моль для $LiNO_3$ и $NaNO_3$ соответственно [24] и 48.67 ± 0.14 кДж/моль для KNO_3. Аналогичная картина наблюдается и для стандартной энтальпии диссоциации карбоксильной группы L-валина: $\Delta_{dis}H°(H_2Val^+)$ = 0.46 ± 0.14, 0.59 ± 0.21 и 0.64 ± ± 0.15 кДж/моль соответственно. В качестве наиболее вероятных значений стандартных величин теплот ионизации L-валина по I и II ступеням были приняты средневзвешенные значения из вели-

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов ионизации и нейтрализации L-валина в водном растворе

T, K	$\lg K°$	$\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$, кДж/моль	$-\Delta S°$, Дж/(моль K)	$-\Delta C_p^\circ$, Дж/(моль K)
		$H_2Val^+ = HVal^\pm + H^+$			
298.15	–2.28 ± 0.02	13.01 ± 0.11	0.55 ± 0.25	41.8 ± 0.8	130 ± 20
308.15	–2.26 ± 0.02	13.32 ± 0.11	–0.76 ± 0.25	45.7 ± 0.7	
318.15	–2.24 ± 0.02	13.64 ± 0.11	–2.05 ± 0.25	49.3 ± 0.7	
		$HVal^\pm = Val^- + H^+$			
298.15	–9.54 ± 0.02	54.43 ± 0.11	48.63 ± 0.30	19.5 ± 0.9	55 ± 20
308.15	–9.26 ± 0.02	54.61 ± 0.11	47.15 ± 0.30	22.4 ± 0.9	
318.15	–8.98 ± 0.0	54.68 ± 0.12	47.53 ± 0.30	24.2 ± 0.9	
		$HVal^\pm + OH^- = Val^- + H_2O$			
298.15	4.46 ± 0.03	–25.45 ± 0.17	–7.70 ± 0.30	–59.5 ± 0.8	–115 ± 15
308.15	4.50 ± 0.03	–26.54 ± 0.18	–6.52 ± 0.30	–65.0 ± 0.8	
318.15	4.54 ± 0.03	–27.64 ± 0.18	–5.45 ± 0.30	–69.7 ± 0.7	

чин, полученных на фоне каждого из нитратов щелочных металлов.

Температурные коэффициенты теплот диссоциации (ΔC_p) при всех значениях ионной силы остаются отрицательными и постоянными (рис. 2). Ранее было показано [19–23], что у некоторых аминокислот (DL-пролина, глицина, L-гистидина, L-аспарагиновой кислоты и DL-лейцина) с увеличением температуры тепловой эффект диссоциации карбоксильной группы изменяет знак. При этом рост концентрации фонового электролита обычно приводит к увеличению температуры Θ, при которой можно ожидать изменение знака теплового эффекта (рис. 3). Температуру Θ можно оценить по уравнению [18]:

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15}/\Delta C_p.$$

С ростом концентрации нитрата калия температура Θ растет:

I	0	0.25	0.50	0.75
Θ, K	303	305	306	309

Тепловой эффект диссоциации L-валина по второй ступени велик, и ожидать изменения знака $\Delta_{dis}H°(HVal^\pm)$ нецелесообразно. Как видно из табл. 3, в интервале температур 298.15–318.15 K стандартный тепловой эффект ионизации карбоксильной группы L-валина изменяет знак: величина $\Delta_{dis}H(H_2Val^+)$ составляет 0.55 ± 0.31 кДж/моль при 298.15 K и –0.76 ± 0.15 кДж/моль при 308.15 K.

Интересно сравнить термодинамические характеристики протолитических равновесий в следующем ряду лигандов: DL-α-аланина [25], L-валина и DL-α-аланил-DL-валина [26], включающих в качестве структурных фрагментов те же самые аминокислоты. Положение карбоксильной и аминогрупп в структуре аминокислот и пептида должно влиять на величины изменения энтропии при их диссоциации, поскольку степень гидратации цвиттер-ионов зависит от расстояния между носителями отрицательного и положительного зарядов. Изменение энтропии в случае диссоциации аминогруппы DL-α-аланил-DL-валина (ΔS_2° (Ala–Val)= –1.9 Дж/(моль K)) по абсолютной величине меньше, чем при диссоциации аминогруппы DL-α-аланина (ΔS_2° (Ala) = –40.4 Дж/(моль K)) и L-валина (ΔS_2° (Val) = –19.5 Дж/(моль K)). По-видимому, это объясняется тем, что цвиттер-ионы DL-α-аланил-DL-валина гидратированы сильнее, чем цвиттер-ионы аминокислот. При диссоциации карбоксильной группы наблюдается рост по абсо-

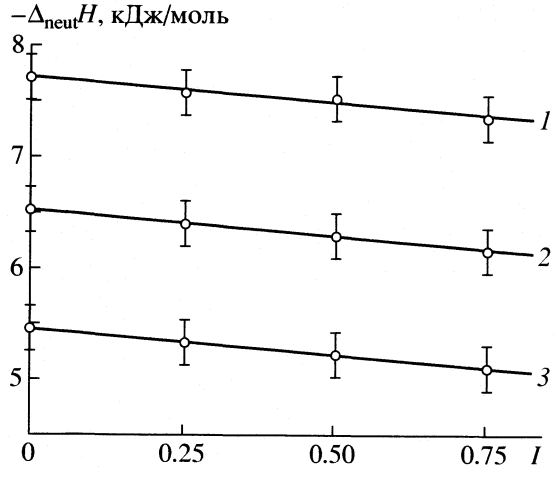


Рис. 2. Определение стандартной энтальпии нейтрализации частицы $HVal^\pm$ в водном растворе; *1–3* – см. рис. 1.

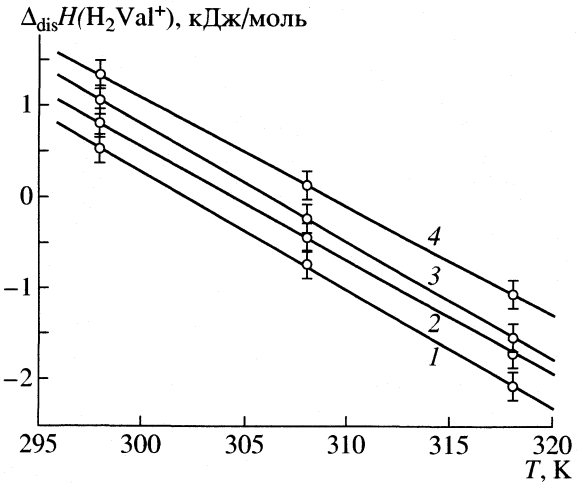


Рис. 3. Температурные зависимости тепловых эффектов диссоциации карбоксильной группы L-валина при $I = 0$ (*1*), 0.25 (*2*), 0.50 (*3*) и 0.75 (*4*).

лютной величине изменения энтропии в следующем ряду: DL-α-аланин – L-валин – DL-α-аланил-DL-валин (ΔS_1° = –35.2, –41.7 и –61.3 Дж/(моль K) соответственно). Суммы ΔS_1° и ΔS_2° для L-валина и DL-α-аланил-DL-валина близки и составляют около ~63 Дж/(моль K). Вероятно, гидратационные равновесия при диссоциации аминокислоты и пептида имеют одинаковую природу [14].

Увеличение расстояния между концевыми группами при переходе от аминокислот к пептидам влияет на величины тепловых эффектов диссоциации функциональных групп. Для DL-α-аланина наблюдается наиболее эндотермичный процесс диссоциации карбоксильной группы ($\Delta_{dis}H_1^\circ$ (Ala) = 3.39 кДж/моль), у DL-α-аланил-DL-валина этот процесс становится экзотермичным ($\Delta_{dis}H_1^\circ$ (Ala–Val) = –2.36 кДж/моль).

Величины ΔC_p° диссоциации аминогруппы аминокислот и пептида остаются постоянными (–55 ± ± 22, –55 ± 15 и –50 ± 10 Дж/(моль K) для DL-α-аланина L-валина и DL-α-аланил-DL-валина соответственно). По-видимому, это связано с тем, что в состав перечисленных соединений входят близкие по своей гидрофобности группы. Как указывается в [25, 26], величины ΔC_p° ионизации карбоксильной группы в пределах погрешности также остаются постоянными –126 ± 10, –130 ± 20 и –136 ± 15 Дж/(мольK) для DL-α-аланина, L-валина и DL-α-аланил-DL-валина. Это свидетельствует о том, что даже особенности структуры соединений не оказывают существенного влияния на величину изменения теплоемкости для изоэлектрических реакций.

Соотношение между температурнозависимыми и температурнонезависимыми составляющими энтальпии по схеме Герни [27] может служить признаком процесса с изменением знака теплового эффекта. Данный подход был применен к анализу термодинамических характеристик диссоциации DL-α-аланина [25] и DL-α-аланил-DL-валина [26].

Так, и в случае диссоциации протона карбоксильной группы L-валина абсолютные значения температурнозависимых ($\Delta_r H_з^\circ$ = –5.9 кДж/моль) и температурнонезависимых ($\Delta_r H_{нз}^\circ$ = 6.4 кДж/моль) составляющих энтальпии близки, а величина $\Delta_r C_p^\circ$ достигает –130 ± 20 Дж/(моль K). Следовательно, изменение температуры может привести к смене знака теплового эффекта ионизации частицы H_2Val^+. В случае диссоциации протона аминогруппы температурнозависимые составляющие энтальпии ($\Delta_r H_з^\circ$ = –4.1 кДж/моль) значительно меньше температурнонезависимых ($\Delta_r H_{нз}^\circ$ = 52.7 кДж/моль), а величина $\Delta_r C_p^\circ$ = –55 ± 20 Дж/(моль K), таким образом нецелесообразно ожидать экспериментального обнаружения изменения знака теплоты диссоциации частицы $HVal^\pm$. Аналогичные закономерности отмечены и в характере влияния температуры на величины теплот диссоциации концевых групп пептида [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966.
2. *Ii T., Nancollas G.* // J. Inorg. Chem. 1972. P. 1039.
3. *Батуев И., Фоджилева Р.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 670 (363).
4. *Brookes G., Pettit L.D.* // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1977. № 19. P. 1918.
5. *Miller D., Jozefonovicz J., Pettit H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 11. P. 1665.
6. *Normand M., Meissami N.* // Polihedron. 1982. V. 1. P. 537.
7. *Rongdi C., Haukuah L.* // Acta Chimica Silica. 1986. P. 449.
8. *Zelano V., Zerbinati O., Ostacoli G.* // Ann. Chim. (Rome). 1988. V. 78. P. 273.
9. *Barnard G., Boddington T., Gregor J. et al.* // Talanta. 1990. V. 37. № 2. P. 219.
10. *Sovago I., Kiss T., Gergely A.* // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1029.
11. *Васильев В.П.* // Теор. и экспер. химия. 1966. Т. 2. № 3. С. 353.
12. *Chistensen J., Izatt R., Donald P.* // J. Chem. Soc. (A). 1969. № 8. P. 1212.
13. *Rodante F.* // Thermochimica Acta. 1989. V. 149. P. 157.

14. *Горболетова Г.Г.* Дис... канд. хим. наук. Иваново, 1999. 176 с.
15. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
16. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики/Под ред. Г.А. Коковина. 1985. С. 219.
17. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
18. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
19. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Соколова Т.Б.* // Журн. общей химии. 1978. Т. 48. № 3. С. 650.
20. *Васильев В.П., Кочергина Л.А.* // Там же. 1979. Т. 49. № 9. С. 2042.
21. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Там же, 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
22. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Кутуров М.В.* // Там же, 1982. Т. 52. № 7. С. 1657.
23. *Vasil' ev V.P., Zelenin O. Yu., Kochergina L.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. 1. P. s165.
24. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А.* // Журн. общ. химии. В печати.
25. *Гаравин В.Ю.* Дисс....канд. хим. наук. Иваново, 1985. 176 с.
26. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Ермолаева О.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12.
27. *Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 410–416

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.424;536.63;536.722

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ CaF_2 В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300–1900 K

© 2004 г. И. В. Арсеев, В. Е. Люстерник, В. Э. Пелецкий, В. Д. Тарасов, В. Я. Чеховской

Российская академия наук, Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур, Москва

E-mail: pel@iht.mpei.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2002 г.

В результате измерений теплоемкости и энтальпии CaF_2 в интервале температур 300–1900 K обнаружена упорядоченная структура в интервале 650–980 K, которая имеет λ-подобную форму кривой теплоемкости с максимумом при 923 K и необратимо переходит в неупорядоченную структуру при 980 K. Установлено, что неупорядоченная структура CaF_2 имеет обратимые полиморфные переходы при 1113 ± 2 K, 1310 ± 6 K и 1410 ± 15 K; полиморфные переходы при 1113 K и 1410 K так же, как при 923 K, имеют λ-подобную форму кривой теплоемкости и могут быть отнесены к фазовым переходам второго рода. Сделан вывод, что аномалии политерм теплоемкости и энтальпии CaF_2 могут быть связаны с процессом разупорядочения анионной подрешетки и образования пар антифренкелевских дефектов. Оценены энергии образования этих дефектов. Превращение при 1310 K, сопровождаемое теплотой перехода $\Delta H = 1.3 \pm 0.3$ кДж/моль, отнесено к фазовому переходу первого рода. Определены теплота и энтропия плавления при 1691 K, равные $\Delta H_{пл} = 30.78 \pm 1.00$ кДж/моль и $S_{пл} = 18.2 \pm 0.6$ Дж/(моль K), а также теплоемкость расплава $c_p = 92 \pm 6$ Дж/(моль K).

Информация о наличии полиморфных превращений в CaF_2 в области 1259–1419 K появилась в работах по измерению энтальпии [1, 2]. При более точном измерении энтальпии CaF_2 [3] было обнаружено полиморфное превращение при 1424 K, которое трактовалось автором как фазовый переход первого рода с теплотой превращения $\Delta H =$ = 4.77 кДж/моль. В дальнейшем появились сведения [4] о пяти обратимых формах дифторида кальция (ε, δ, γ, β и α), которые наблюдали в следующих температурных интервалах:

Форма		ε		δ		γ		β		α	
T, K	300	⟷	803–913	⟷	1023–1193	⟷	1283–1323	⟷	1423–1463	⟷	1693
T_{max}, K			863		1113		1313		1443		

Температуры T_{max} соответствуют максимуму тепловых эффектов полиморфных переходов. Эти данные получены в исследованиях CaF_2 с применением термического и рентгеновского анализов и в дилатометрических измерениях. Однако при исследовании CaF_2 в интервале 300–1037 K методом количественного дифференциального термического анализа переход ε ⟷ δ не был выявлен [5]. Для разрешения этих противоречий, уточнения сведений о полиморфных переходах и получения надежных новых данных по калорическим свойствам CaF_2 в представляемой работе на одном и том же монокристаллическом образце были исследованы теплоемкость в интервале 300–1023 K и энтальпия в интервале 1157–1895 K. На основании этих измерений получена информация о тепловых процессах при полиморфных превращениях и об их природе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиморфные превращения CaF_2 в интервале 300–1100 K. Теплоемкость весьма чувствительна к тепловым эффектам, сопровождающим полиморфные превращения. Для измерения теплоемкости CaF_2 был использован метод нагрева исследуемого образца в адиабатических условиях [6, 7]. Образец был изготовлен из прозрачного бесцветного монокристаллического флюорита, содержавшего 99.95 мас. % CaF_2. Он имел вид цилиндра диаметром 18 мм и высотой 30 мм и был заключен в тонкостенную ампулу, изготовленную из нержавеющей стали, по его оси располагался электрический нагреватель. Адиабатические условия нагрева образца обеспечивались двумя окружавшими его металлическими экранами, снабженными электрическими нагревателями. Между образцом и малоинерционным первым экраном и между образцом и вторым экраном (печью) были

установлены дифференциальные термопары, сигналы которых использовались для автоматического регулирования температур экранов. Равенство температур образца и первого экрана в процессе нагрева поддерживалось системой регулирования в пределах $\pm 5 \times 10^{-3}$ K. Для обеспечения адиабатического режима разность температур между образцом и печью составляла ~10 K.

Температура образца измерялась платина-платинородиевой термопарой, градуированной индивидуально. Термо-ЭДС термопары фиксировалась цифровым вольтметром класса 0.005. Скорость нагрева образца выбиралась от 0.5 до 10 K/мин, время записи показаний термопары – от 2 до 120 с, а температурные интервалы непрерывного нагрева в сериях варьировались от 3 до 200 K. Информация, необходимая для расчета теплоемкости, автоматически вводилась в компьютер и обрабатывалась по заданной программе. Измерения проводились в вакууме (0.01 Па). Работа установки проверялась по измерениям теплоемкости хорошо изученных веществ: корунда, меди и алюминия. Погрешность измеренной теплоемкости CaF_2 оценивается в 1–2%, максимальный разброс опытных данных не превышал 2%.

В области температур 300–1023 K для теплоемкости CaF_2 было получено ~1500 опытных точек. По полученной в экспериментах информации было обнаружено, что CaF_2 может находиться в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Неравновесное состояние CaF_2 образуется после его охлаждения от температур 670–720 K и выше, когда структура не успевает приобрести равновесный порядок, соответствующий более низкой температуре. После выдержки CaF_2 при 590 K в течение 50 ч структура CaF_2 приобретает равновесный характер. Теплоемкости обеих структур CaF_2 отличаются в интервале 650–980 K (рис. 1). В области 300–650 K, когда скорость разупорядочения еще мала, величины теплоемкостей различных структур практически одинаковы. Однако выше 650 K затраты тепла на разупорядочение становятся заметными, что ведет к более высоким значениям теплоемкости упорядоченной структуры по сравнению с неупорядоченной.

Равновесная структура имеет пик теплоемкости при 923 ± 2 K. Выше этой температуры теплоемкость быстро уменьшается и при 980 K совпадает с теплоемкостью неупорядоченной структуры. Переход упорядоченной структуры в неупорядоченную необратим. При 923 K различие теплоемкостей двух структур достигает 10%. Согласно полученным данным, полиморфный переход в CaF_2 происходит в диапазоне 650–980 K, что согласуется с исследованиями [4], в которых переход замечен в области 803–913 K с максимальным тепловым эффектом при 863 K. Однако в [4] этот переход проходил обратимо при нагревании и охлаждении

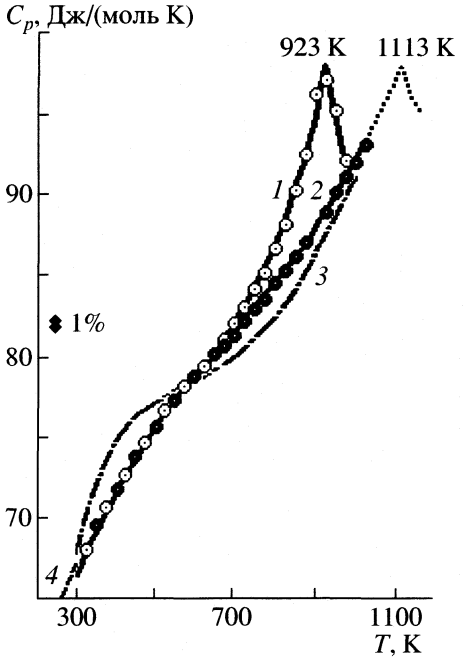


Рис. 1. Теплоемкость CaF_2; *1* – упорядоченная структура, *2* – разупорядоченная структура, *3* – справочные данные [8], *4* – данные [9].

CaF_2. В настоящей работе он наблюдался только при нагревании образца с упорядоченной структурой (температура максимума теплоемкости больше на 60 K).

Измеренная теплоемкость упорядоченной структуры CaF_2 в интервале температур 298.15–923 K аппроксимирована уравнением

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 66.637 + 2.3216 \times 10^{-2}T - 647400T^{-2} + 8.2345 \times 10^{11}T^{-2}\exp(-10500/T). \quad (1)$$

Коэффициенты этого уравнения находились методом наименьших квадратов. Коэффициент под экспонентой определялся по минимуму дисперсии при вариации величины этого коэффициента.

Для интервала 923–980 K рассчитано следующее уравнение:

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 213.697 - 0.12492T. \quad (2)$$

Аналогичным способом были рассчитаны коэффициенты уравнения теплоемкости неупорядоченной структуры CaF_2 в интервале 298.15–1100 K

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 69.027 + 1.9550 \times 10^{-2}T - 783312T^{-2} + 8.0871 \times 10^{9}T^{-2}\exp(-7508/T). \quad (3)$$

Кривая теплоемкости неупорядоченной структуры CaF_2, начиная с 800 K, характеризуется ростом температурного коэффициента (рис. 1), что согласно [4] может быть связано с тепловым эффектом полиморфного превращения $\delta \longleftrightarrow \gamma$ в ин-

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкостей (Дж/(моль K)) и энтальпий (Дж/моль) упорядоченного и неупорядоченного CaF_2 для температур 298.15–1113 K

T, K	C_p	$H(T) - H(298.15)$	$C_p^{ср}$	C_p	$H(T) - H(298.15)$	$C_p^{ср}$
	упорядоченная структура			неупорядоченная структура		
298.15	66.27	0	66.27	66.04	0	66.04
300	66.41	122.73	66.34	66.19	122.32	66.12
350	69.48	3523.5	67.96	69.48	3518.4	67.86
400	71.88	7059.4	69.31	71.95	7056.5	69.28
450	73.87	10704	70.49	73.96	10705	70.50
500	75.66	14444	71.56	75.68	14448	71.58
550	77.28	18268	72.59	77.22	18271	72.55
600	78.82	22171	73.45	78.66	22168	73.44
650	80.38	26151	74.32	80.04	26136	74.28
700	82.08	30211	75.18	81.47	30175	75.09
750	84.11	34364	76.05	82.94	34285	75.88
800	86.76	38633	76.98	84.50	38471	76.66
850	90.39	43057	78.02	86.19	42337	76.44
900	95.45	47696	79.25	88.09	47092	78.24
923	98.39	49924	79.90		49128	78.62
950	95.02	52535	80.50	90.04	51544	79.07
960	93.77	53479	80.80		52446	79.24
970	92.52	54410	80.98		53353	79.41
980	91.28	55329	81.14	91.33	54264	79.58
1000	–	–	–	92.23	56099	79.93
1050	–	–	–	94.60	60769	80.82
1100	–	–	–	97.14	65562	81.76
1113	–	–	–	97.83	66830	82.02

тервале 1023–1193 K. Можно предположить, что теплоемкость имеет максимум полиморфного превращения при 1113 K, как это было обнаружено в [4], и проэкстраполировать уравнение (3) до этой точки (на рис. 1 линия экстраполяции показана пунктиром). Предполагается, что в окрестности 1113 K кривая теплоемкости разупорядоченной структуры имеет λ-форму и соответствует фазовому переходу второго рода.

Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости от величин, рассчитанных по уравнениям (1)–(3), не превышают 0.4%. Оценка доверительной границы регрессии при доверительной вероятности 0.95 составила 0.2%. Полученные величины сравнивались со справочными данными по теплоемкости [8], рассчитанной по опытным значениям энтальпии [3], для неупорядоченного CaF_2 (рис. 1). Наибольшее расхождение достигает 4.2% при 400 K. Низкотемпературная теплоемкость CaF_2 [9] при 298.15 K отличается от вновь полученных результатов на 1.3% (рис. 1, кривая *4*). В [10] измерено единственное значение теплоемкости CaF_2 при 296 K, которое отклоняется от наших результатов на 1.8%. В табл. 1 приведены сглаженные значения теплоемкости и энтальпии CaF_2, рассчитанные по уравнениям (1)–(3).

Полиморфные превращения CaF_2 *в интервале 1150–1900 K.* Вследствие быстрого роста тепловых потерь излучением образца выше 1000 K ошибка измерения теплоемкости существенно увеличивается. В связи с этим исследование полиморфных превращений при температурах выше 1000 K проводилось методом смешения. При измерении энтальпии этим методом обнаружить малые тепловые эффекты полиморфных превращений затруднительно, а быстрое охлаждение в массивном блоке калориметра образца, имеющего высокую температуру, может привести к неравновесному состоянию исследуемого вещества. Эти обстоятельства учитывались при измерении энтальпии CaF_2.

Энтальпия дифторида кальция измерялась на высокоточной установке [11], состоявшей из печи и калориметра. Образец CaF_2, помещенный в тон-

костенные ампулы из молибдена или ниобия, подвешивался на молибденовой проволоке и нагревался в центре многовиткового водоохлаждаемого медного индуктора, питаемого от высокочастотного генератора мощностью 100 кВт с частотой 440 кГц. Между образцом и индуктором располагался молибденовый цилиндр, выполнявший функцию изотермического нагревателя. При высоких температурах использовали также концентратор – молибденовый цилиндр, имевший разрез по образующей. После нагрева до требуемой температуры образец сбрасывался в приемник калориметра.

Калориметр состоял из массивного медного блока с осевым конусным углублением – приемником для падающего образца. Приемник после попадания в него образца автоматически закрывался медной задвижкой. Для защиты приемника от влияния излучения из печи во время нагрева под индуктором располагался медный водоохлаждаемый экран с отверстием для пролета падающего образца. Это отверстие снизу закрывалось подвижным экраном, который на доли секунды раскрывался падающим в калориметр образцом. Медный блок окружен изотермической оболочкой, постоянство температуры которой во время опыта автоматически поддерживалось в пределах ±0.001 K масляным термостатом. Тепловое значение калориметра определялось в специальных градуировочных опытах, в которых вводимое тепло образцом имитировалось электрическим нагревателем. Ввод тепла в калориметрическую систему начинался в момент, когда ее температура равнялась 295.15 K.

Изменение температуры калориметрической системы измерялось медным малоинерционным термометром сопротивления и вводилось в память компьютера. При расчете измеряемой энтальпии учитывались поправки на теплообмен между калориметрической системой и изотермической оболочкой, потерю тепла образцом за счет излучения во время падения в калориметр, отклонение температуры калориметрической системы в начале ввода тепла от 295.15 K, отличие температуры образца в конечном периоде от 298.15 K и вклад энтальпии ампулы.

Работа установки была проверена на стандартных образцах в калориметрии: нержавеющих сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т в интервале температур 1200–1678 K [12]; молибдене (1240–1463 K) и корунде (1513–1938 K) [11]. Сравнение полученных значений энтальпии со стандартными в таблицах справочных данных [13–16] показало, что погрешность измерения энтальпии на используемой установке не превышала 1%.

Энтальпия и теплоемкость измерялись на одних и тех же образцах CaF_2, что должно исключить возможное расхождение результатов измерения вследствие различия в химическом составе

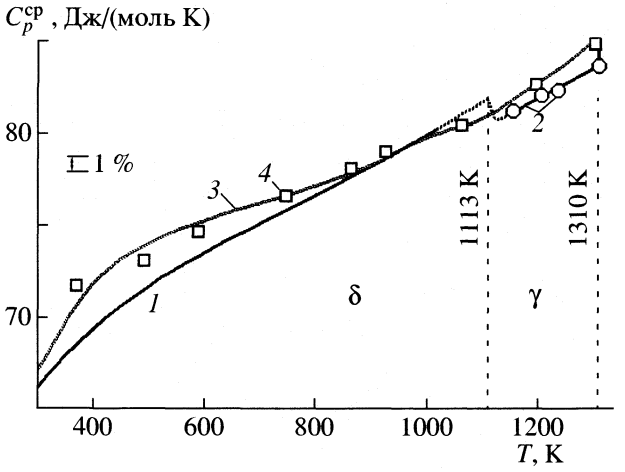


Рис. 2. Зависимости средней теплоемкости CaF_2 для разупорядоченной структуры: *1* – расчет по уравнению (3), *2* – опытные точки и кривая, рассчитанная по уравнению (5), *3* – справочные данные [8], *4* – опытные данные [3].

и структуре вещества. При исследовании энтальпии в твердом состоянии CaF_2 помещали в ампулу, сделанную из молибденовой жести толщиной 0.05 мм. Диаметр и высота ампулы были равны 11.5 и 22.8 мм, масса образца – 6.556 г. По оси ампулы имелась цилиндрическая полость – модель черного тела для измерения температуры образца оптическим монохроматическим пирометром ЭОП-66. Отношение глубины модели черного тела к ее диаметру равно 9, поэтому при измерении температуры образца пренебрегалось температурной поправкой на несовершенство модели черного тела [17]. Эталонный пирометр ЭОП-66 был проградуирован в интервале 1100–2000 K по температурным лампам СИ-10–300 (копии рабочего эталона). Погрешность измерения температуры равна 0.2%.

Энтальпия расплава CaF_2 измерялась в ампуле, выточенной из прутка ниобия. В этой ампуле отношение высоты модели абсолютно черного тела к диаметру было равно 10, масса образца – 3.585 г. Тепло, вносимое молибденовой ампулой, определялось по данным [14, 15], а ниобиевой – по [16].

Опыты выполнялись в атмосфере аргона марки "ч", давление которого было несколько выше атмосферного. Объем экспериментальной установки заполнялся аргоном после предварительной его откачки вакуумной системой до давления 0.01 Па. В интервале 1157–1895 K было получено 27 экспериментальных значений энтальпии неупорядоченной структуры CaF_2. На рис. 2 и 3 представлены зависимости средней теплоемкости от температуры.

Для γ-фазы в интервале 1113–1310 K опытные данные аппроксимированы методом наименьших

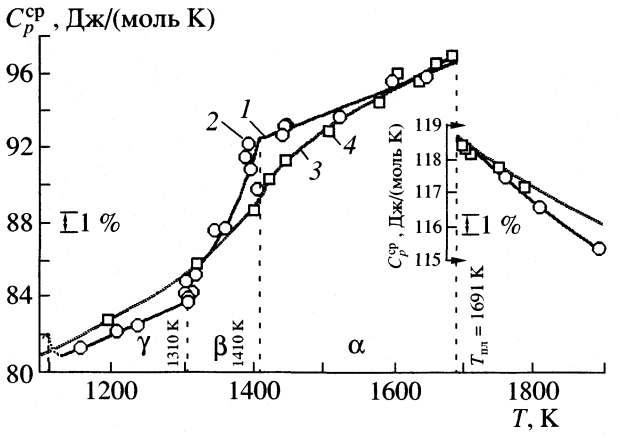


Рис. 3. Температурные зависимости средней теплоемкости неупорядоченного CaF_2: *1* – расчет по аппроксимирующим уравнениям; *2* – экспериментальные данные, *3* – справочные данные [8], *4* – данные [3].

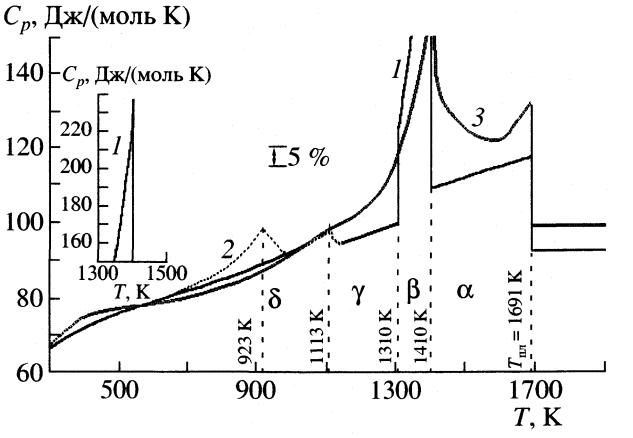


Рис. 4. Зависимости теплоемкости CaF_2 от температуры: *1* – расчет по аппроксимирующим уравнениям для неупорядоченного состояния, *2* – для упорядоченного состояния, *3* – данные [8].

квадратов следующими уравнениями для энтальпии, средней теплоемкости и теплоемкости:

$$H(T)-H(298.15),\ \text{Дж/моль} = 57.5434T + 1.6301\times10^{-2}T^2 - 18605.6, \quad (4)$$

$$C_p^{ср},\ \text{Дж/(моль K)} = [H(T)-H(298.15)]/(T-298.15) = 62.4035 + 1.6301\times10^{-2}T, \quad (5)$$

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 57.5434 + 3.2602\times10^{-2}T. \quad (6)$$

Данные по средней теплоемкости (5) согласуются с полученными из измерений теплоемкости на границе полиморфного перехода $\delta \longleftrightarrow \gamma$ (рис. 2).

При 1310 ± 6 K происходит скачок средней теплоемкости (энтальпии) при полиморфном переходе $\gamma \longleftrightarrow \beta$, который можно отнести к фазовому переходу первого рода с тепловым эффектом $\Delta H_{\gamma\leftrightarrow\beta} = 1.3 \pm 0.3$ кДж/моль.

Зависимость энтальпии, средней теплоемкости и теплоемкости от температуры неупорядоченного CaF_2 в β-фазе можно представить следующими уравнениями, рассчитанными методом наименьших квадратов для температурного интервала 1310–1410 K:

$$H(T)-H(298.15),\ \text{Дж/моль} = 57.434T + 1.6301\times10^{-2}T^2 - 18605.6 + 1.9058\times10^{14}\exp(-33726/T), \quad (7)$$

$$C_p^{ср},\ \text{Дж/(моль K)} = 62.4035 + 1.6301\times10^{-2}T + 1.9058\times10^{14}(T-298.15)^{-1}\exp(-33726/T), \quad (8)$$

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 57.5434 + 3.2602\times10^{-2}T + 6.42742\times10^{18}T^{-2}\exp(-33726/T). \quad (9)$$

Калорические свойства неупорядоченного CaF_2 в α-фазе для 1410–1691 K аппроксимированы уравнениями:

$$H(T)-H(298.15),\ \text{Дж/моль} = 66.902T + 1.4931\times10^{-2}T^2 - 21274, \quad (10)$$

$$C_p^{ср},\ \text{Дж/(моль K)} = 71.3532 + 1.4931\times10^{-2}T, \quad (11)$$

$$C_p,\ \text{Дж/(моль K)} = 66.902 + 2.9862\times10^{-2}T. \quad (12)$$

Энтальпия и средняя теплоемкость расплава CaF_2 измерены в области 1691–1900 K и аппроксимированы следующими уравнениями:

$$H(T)-H(298.15),\ \text{Дж/моль} = 9098.19 + 92.3896T, \quad (13)$$

$$C_p^{ср},\ \text{Дж/(моль K)} = (9098.19 + 92.3896T)/(T-298.15). \quad (14)$$

Сглаженные значения энтальпии, теплоемкости и средней теплоемкости дифторида кальция, рассчитанные по аппроксимирующим уравнениям в интервале 298.15–1900 K, представлены в табл. 2, а температурная зависимость теплоемкости в измеренном диапазоне температур показана на рис. 4.

Температура плавления CaF_2 после критического анализа многочисленных экспериментальных исследований была принята по рекомендации [8] равной 1691 K как наиболее достоверная. Теплота и энтропия плавления по нашим измерени-

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости (Дж/(моль K), энтальпии (кДж/моль) и средней теплоемкости неупорядоченного CaF_2, рассчитанные по аппроксимирующим уравнениям в интервале 298.15–1900 K

T, K	C_p	$H(T) - H(298.15)$	$C_p^{ср}$	T, K	C_p	$H(T) - H(298.15)$	$C_p^{ср}$
δ-фаза, 300–1113 K				β-фаза, 1310–1410 K, $\Delta H_{\gamma-\beta} = 1.3 \pm 0.3$ кДж/моль			
298.15	66.04	0	66.04	1310	124.95	86.007	85.00
300	66.19	0.122	66.12	1330	136.20	88.613	85.88
400	71.95	7.0565	69.28	1350	151.43	91.482	86.97
500	75.68	14.448	71.58	1370	171.95	94.705	88.36
600	78.66	22.168	73.44	1390	199.40	98.406	90.13
700	81.47	30.175	75.09	1410	235.88	102.744	92.40
800	84.50	38.471	76.66	α-фаза, 1410–1691 K			
900	88.09	47.092	78.24	1410	109.00	102.742	92.40
1000	92.23	56.099	79.93	1500	111.69	112.673	93.75
1100	97.14	65.562	81.76	1600	114.48	123.992	95.24
1113	97.83	66.830	82.02	1691	117.40	134.551	96.60
γ-фаза, 1113–1310 K				Жидкая фаза, 1691–1900 K, $\Delta H_{пл} = 30.78 \pm 1.00$ кДж/моль			
1150	95.04	69.127	81.15	1691	92.00	165.33	118.70
1200	96.66	73.920	81.96	1700	92.00	166.16	118.53
1250	98.30	78.794	82.78	1800	92.00	175.40	116.79
1300	99.93	83.750	83.59	1900	92.00	184.64	115.26
1310	100.25	84.750	83.76				

Таблица 3. Сравнение наших данных с литературными

$T_{\varepsilon \leftrightarrow \delta}$, K	$T_{\delta \leftrightarrow \gamma}$, K	$T_{\gamma \leftrightarrow \beta}$, K	$\Delta H_{\gamma \leftrightarrow \beta}$, кДж/моль	$T_{\beta \leftrightarrow \alpha}$, K	$T_{пл}$, K	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	Ссылка
863	1113	1313	–	1443	1693	–	[4]
–	–	–	–	1424 ± 10	1691 ± 3	30.0 ± 1.5	[3, 8]
923 ± 2*	1113**	1310 ± 6	1.3 ± 0.3	1410 ± 15	1691***	30.8 ± 1.0	Наши данные

* Необратимый переход упорядоченной структуры CaF_2 в неупорядоченную при нагревании.
** Экстраполяция температурной кривой C_p до 1113 K [4].
*** По рекомендации [8].

ям равны $\Delta H = 30.78 \pm 1.00$ кДж/моль и $\Delta S = 18.2 \pm$ ± 0.6 Дж/(моль K), а теплоемкость расплава $C_p =$ = 92 ± 6 Дж/(моль K). Теплота плавления CaF_2 отличается от данных [8] на 2.5% и от [3] на 3.5%, а теплоемкость расплава на 6.6 и 7.5% соответственно. Отклонение опытных данных по энтальпии от сглаживающих кривых не превышает 1%, кроме двух измерений в β-фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

В табл. 3 сравниваются результаты, полученные в данной работе, с литературными данными.

При измерении теплоемкости в области температур 650–980 K обнаружена упорядоченная структура CaF_2, которая имеет более высокую теплоемкость, чем неупорядоченная структура, и максимум – при 923 K. При нагревании упорядоченная структура необратимо переходит при 980 K в неупорядоченную структуру, которая имеет полиморфные переходы при 1113, 1310 и 1410 K. Переход при 1310 K можно отнести к фазовому переходу первого рода с теплотой 1.3 кДж/моль. Переходы при 923, 1410 и, вероятно, 1113 K имеют λ-образную форму зависимости теплоемкости от температуры, характерную для фазовых переходов второго рода. Трактовка наблюдаемых аномалий CaF_2 неоднозначна. Как было отмечено выше, полиморфное превращение, обнаруженное в [3] при 1424 K (по нашим измерениям, 1410 K) было отнесено к фазовому переходу первого рода. В [8] оно отнесено к фазовому переходу второго рода, при котором происходит преобразование кубической решетки CaF_2 в разупорядоченную модификацию тетрагональной сингонии.

В работе [18] λ-образную форму политермы теплоемкости в веществах со структурой флюорита (CaF_2, SrF_2, BaF_2, $SrCl_2$) связывают с фазовыми переходами второго рода. В [19] эти превращения предложено называть диффузными или размытыми. Из анализа политерм кинетических и термодинамических свойств в [20] сделан вывод, что во фторидах имеет место процесс непрерывного разупорядочения анионной подрешетки вплоть до температуры плавления. В процессе разупорядочения происходит образование антифренкелевских пар дефектов: положительная анионная вакансия и отрицательный анион в междоузлии [20–22]. Это подтверждается наличием униполярной анионной проводимости в CaF_2 [20–22]. При определенных температурах процесс разупорядочения сопровождается полиморфными переходами.

Данные по теплоемкости при полиморфных переходах второго рода могут быть использованы [23] для расчета энергии образования и концентрации упомянутых дефектов по формуле:

$$\Delta C_p = AE^2(RT^2)^{-1}\exp(-E/2RT), \qquad (15)$$

где E – энергия образования пары квазичастиц, T – температура, K; A и R – постоянные величины. Уравнения (1), (3) и (9) построены с учетом формулы (15). Из уравнения (1) для теплоемкости упорядоченной структуры CaF_2 следует, что энергия образования антифренкелевской пары дефектов для полиморфного перехода $\varepsilon \longrightarrow \delta$ при 923 K равна E = 1.8 эВ/пара, а концентрация пар равна c = 0.5 %. Для обратимых полиморфных переходов неупорядоченных структур: $\delta \longleftrightarrow \gamma$ при 1113 K из уравнения (3) получено E = 1.3 эВ/пара и c = 1%, а для $\beta \longleftrightarrow \alpha$ при 1410 K из уравнения (9) имеем E = 5.8 эВ/пара и c = 1.4%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ляшенко В.С.* // Металлургия. 1935. Т. 10. № 11. С. 85.
2. *Крестовников Л.А., Каретников Г.А.* // Легкие металлы. 1935. Т. 4. № 1. С. 16.
3. *Naylor B.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 150.
4. *Berak J., Szuszkiewiez W.* // Roczniki Chemii. Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1977. V. 51. P. 2463.
5. *Володкович Л.М., Петров Г.С., Вечер Р.А. и др.* Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь, 1983. С. 54.
6. *Люстерник В.Е., Пелецкий В.Э., Бакунов В.С. и др.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 9. С. 2037.
7. *Люстерник В.Е., Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э.* // ТВТ. 1999.Т. 37. № 2. С. 226.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Спр. под ред. В.П. Глушко. Т. 3. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1981.
9. *Todd S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 4115.
10. *Anderson S., Backstrom G.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1987. V. 20. P. 5951.
11. *Арсеев И.В., Чеховской В.Я., Тарасов В.Д.* // ТВТ. 1999. Т. 37. № 5. С. 790.
12. *Чеховской В.Я., Тарасов В.Д., Арсеев И.В.* // Там же. 2001. Т. 39. С. 450.
13. *Гомельский К.З., Лугинина В.Ф., Сенникова В.Н.* Таблицы стандартных справочных данных. Стали 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т. Удельная энтальпия и удельная теплоемкость в диапазоне температур 400–1380 K при атмосферном давлении. ГСССД 32–82. М.: Изд-во. Стандартов, 1983.
14. *Фокин Л.Р., Чеховской В.Я., Бергман Г.А.* Таблица стандартных справочных данных. Молибден. Калорические свойства твердой фазы от 30 K до температуры плавления при атмосферном давлении. ГОСТ 195–87. М.: Госкомитет СССР по стандартам. 1988.
15. *Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Латыев Л.Н. и др.* Теплофизические свойства молибдена и его сплавов. М.: Металлургия, 1980.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. под ред. В.П. Глушко. Т. IV. М.: Наука, 1982.
17. *Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н.* Излучательные свойства твердых материалов. / Справочник. Под общ. ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974.
18. *Ефремова Р.М., Матизен Э.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1970. № 2. Вып. 1. С. 3.
19. *Dworkin A.S., Breding M.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1277.
20. *Воронин Б.М., Присяжный В.Д.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 2. С. 131.
21. *Ure R.W.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 6. P. 1363.
22. *Белослудов В.Р., Ефремова Р.М., Матизен Э.В.* // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
23. *Новиков И.И.* // ИФЖ. 1980. Т. 39. № 6. С. 1118.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 417–423

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8.41

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ГЕКСАДЕКАНА В СМЕСЯХ 1-АЛКАНОЛОВ С 1,4-ДИОКСАНОМ ИЛИ ДИГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПРИ 25°С

© 2004 г. Н. Л. Смирнова, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.

Измерены теплоты растворения гексадекана в смесях метанола, 1-бутанола и 1-октанола с 1,4-диоксаном или дигексиловым эфиром. Определены избыточные энтальпии (H^E) изученных бинарных смесей. Показано, что существуют линейные зависимости величин H^E изученных систем от числа атомов углерода в молекулах 1-алканолов. Получено уравнение для расчета теплот растворения гексадекана в системах спирт–диоксан и спирт–дигексиловый эфир, исходя из состава смеси и числа атомов углерода в молекуле спирта.

В работе [1] были определены теплоты растворения гексадекана в системах 1-алканол-ацетон (этилацетат, бутилацетат). Для исследования были выбраны три представителя ряда спиртов: метанол, 1-бутанол и 1-октанол. В настоящей работе ряд спиртов остался прежним, а в качестве апротонных растворителей взяты 1,4-диоксан (далее просто диоксан) и дигексиловый эфир.

Простые эфиры являются весьма интересным классом растворителей как с теоретической, так и с практической точек зрения. Они характеризуются низкими значениями плотности энергии когезии, что сближает их с алканами. Например, для дибутилового эфира и октана величина указанного параметра составляет соответственно 0.25 и 0.24 кДж/см^3. Высокую сольватирующую способность по отношению к алканам иллюстрирует тот факт, что стандартные теплоты растворения, например, циклогексана в дибутиловом эфире и гептане соответственно равны 0.84 ± 0.04 и 0.79 ± 0.00 кДж/моль [2].

В последнее время простые эфиры привлекают внимание [3, 4] в связи с эффективностью их применения в качестве добавок к бензину [5], а также при экстракционной перегонке азеотропных смесей [6]. Дибутиловый эфир было предложено использовать [7] как акцептор Н-связи дополнительно к четырем растворителям (1-октанол, октан или гексадекан, хлороформ и пропиленгликоля дипеларгонат), составляющим так называемый "критический квартет" [8, 9], для того чтобы обеспечить лучшую корреляцию коэффициентов распределения биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов, между водой и неводным растворителем с их (биологических веществ) способностью к прохождению через клеточные мембраны.

Следует отметить, что диоксан и простые эфиры имеют низкую диэлектрическую проницаемость, и по этому признаку их можно отнести к малополярным растворителям. Однако стандартные теплоты растворения алканов в диоксане и простых эфирах отличаются очень сильно. Так, для гексадекана в дибутиловом эфире эта величина составляет всего 1.80 кДж/моль [10], а для гексадекана в диоксане уже на порядок выше [11–13]. Таким образом, диоксан и простые эфиры находятся на разных концах шкалы сольватирующей способности растворителей по отношению к алканам.

Спирты и простые эфиры имеют общую формулу $C_nH_{2n+2}O$, однако эфиры, в отличие от спиртов, не способны к самоассоциации за счет водородных связей. Структура и межмолекулярные взаимодействия в смесях простых эфиров со спиртами изучены недостаточно полно. Авторы [14] показали, что энергии водородных связей, образованных между молекулами спирта и между молекулами спирта и простого эфира приблизительно одинаковы, причем при низких и высоких концентрациях спиртов могут образовываться различные типы ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интегральные теплоты растворения гексадекана в смесях спиртов с диоксаном или дигексиловым эфиром измеряли при 25°С на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и объемом реакционного сосуда 60 см^3. Термометрическая и тепловая чувствительности установки составляли соответственно 5×10^{-6} К/мм и 5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора [15]. Приборная погрешность измерений не превышала 0.6%. Определение теплового эффекта растворения проводили сравнительным методом. Тепловое значение ка-

Таблица 1. Энтальпии растворения (ΔH^m, кДж/моль) гексадекана в бинарных смесях при 25°C

m	ΔH^m	m	ΔH^m	m	ΔH^m
I		II		III	
$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.000$		$x_2 = 0.000$	
0.0570	13.27	0.0296	5.24	0.0133	3.02
0.1273	13.67	0.0625	5.24	0.0265	3.06
$x_2 = 0.268$		$x_2 = 0.200$		$x_2 = 0.200$	
0.0325	15.38	0.0123	7.27	0.0213	3.62
0.0689	15.88	0.0226	7.20	0.0372	3.67
$x_2 = 0.499$		$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.499$	
0.0306	16.95	0.0239	11.20	0.0202	6.69
0.0605	16.77	0.0348	11.50	0.0347	6.49
$x_2 = 0.715$		$x_2 = 0.800$		$x_2 = 0.799$	
0.0363	17.45	0.0160	14.76	0.0156	11.30
0.0704	17.20	0.0337	14.62	0.0334	11.50
		$x_2 = 1.000$			
		0.0228	17.88		
		0.0406	17.84		
I'		II'		III'	
$x_2 = 0.050$		$x_2 = 0.201$		$x_2 = 0.200$	
0.0522	7.54	0.0247	3.45	0.0306	2.47
0.0837	7.36	0.0508	3.49	0.0495	2.49
$x_2 = 0.201$		$x_2 = 0.500$		$x_2 = 0.501$	
0.0322	3.15	0.0310	2.22	0.0200	1.87
0.0690	3.07	0.0560	2.31	0.0367	1.88
$x_2 = 0.498$		$x_2 = 0.799$		$x_2 = 0.800$	
0.0190	2.59	0.0245	1.51	0.0279	1.37
0.0595	2.46	0.0559	1.50	0.0459	1.33
$x_2 = 0.808$		$x_2 = 1.000$			
0.0301	1.43	0.0098	0.99		
0.0608	1.38	0.0204	0.98		

Обозначения: I, II и III – смеси метанола, 1-бутанола и 1-октанола с диоксаном; I', II' и III' – с дигексиловым эфиром; x_2 – мольная доля апротонного растворителя, m – моляльность, моль/кг растворителя.

лориметра для начального состояния системы определяли градуировкой электрическим током.

Использованные в работе реактивы очищали по стандартным методикам [16]. Содержание воды в органических растворителях, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.03%. Смешанные растворители готовили гравиметрическим методом с точностью до 0.001 мол. доли. За стандартные значения энтальпий растворения приняты средние арифметические величины тепловых эффектов растворения ΔH^m, так как различие между интегральными энтальпиями растворения (табл. 1) находится в пределах погрешности эксперимента, которая, по нашим оценкам, составляет 2–3%.

Полученные нами энтальпии растворения гексадекана в индивидуальных растворителях согласуются с литературными данными (кДж/моль):

гексадекан в диоксане 17.86 (18.78 ± 0.12 [11], 17.70 ± 0.2 [12]); метаноле 13.50 (13.40 [10]); 1-октаноле 3.04 (3.18 [10]); 1-бутаноле 5.24 (5.24 [17]). Авторы [10] оценили неопределенность экспериментальных измерений в пределах 0.1–0.4 кДж/моль. Система метанол-диоксан изучалась нами ранее [13]. Результаты, полученные в настоящем исследовании, несколько отличаются от предыдущих. Так, величины энтальпии растворения гексадекана в диоксане различаются на 8%, при эквимолярном составе смеси различие составляет 4%, а в метаноле результаты совпадают. Указанные несоответствия, по нашему мнению, обусловлены качеством диоксана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Они были аппроксимированы уравнениями

$$\Delta H^\circ = A_0 + A_1 x_2 + A_2 x_1 x_2, \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ = B_0 + B_1 \Phi_2 + B_2 \Phi_1 \Phi_2, \quad (2)$$

где ΔH° – величина энтальпии растворения гексадекана в смеси для состояния бесконечно разбавленного раствора вещества; x_2 и Φ_2 – мольная и объемная доли эфира в смеси, коэффициенты которых приведены в табл. 2, 3. Сумма первого и второго слагаемых равна аддитивной величине энтальпии растворения, а третье слагаемое равно избыточной энтальпии растворения, которая описывается уравнением Редлиха–Кистера [18].

Из табл. 2, 3 видно, что переход от мольных к объемным долям приводит к улучшению описания. Для смесей метанола с диоксаном, а также 1-бутанола и 1-октанола с дигексиловым эфиром зависимости энтальпий растворения гексадекана от состава смеси в шкале объемных долей становятся аддитивными. А смесь метанол–дигексиловый эфир описывается квадратичным полиномом в шкале объемных долей в 3.5 раза точнее, чем квадратичным в шкале мольных долей. Аналогичная картина наблюдалась нами и в работе [1].

На рис. 1 представлены зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H^\circ$) гексадекана из метанола или 1-октанола в их смеси с апротонными растворителями. Величины $\Delta_{пер}H^\circ$ гексадекана в смесях метанол–диоксан, 1-октанол-диоксан и 1-октанол–дигексиловый эфир рассчитывались по уравнению (2) с коэффициентами из табл. 3. Энтальпии переноса гексадекана в смеси метанол–дигексиловый эфир рассчитывались с использованием уравнения (3), которое по форме аналогично предложенному в [19]:

$$\Delta H^\circ = 13.48 - 231.5 x_2/(x_1 + 19.02 x_2), \quad (3)$$
$$s = 0.31 \text{ кДж/моль}.$$

Здесь s – стандартное отклонение.

Таблица 2. Коэффициенты полинома (1) при 25°C (кДж/моль)

Смесь	A_0	A_1	A_2	s
I	13.40	4.47	3.92	0.26
II	4.99	12.60	–	0.32
III	3.20	14.32	–16.24	0.58
I'	10.63	–8.76	–20.12	2.67
II'	5.10	–3.99	–3.54	0.26
III'	3.02	–2.01	–0.56	0.04

Обозначения: x_2 – мольная доля апротонного растворителя, s – стандартное отклонение, кДж/моль; обозначения смесей см. табл. 1.

На рис. 1 для сравнения приведены также данные для систем, изученных в работе [1]. Величины $\Delta_{пер}H^\circ$ гексадекана в смесях метанола и 1-октанола с этилацетатом и бутилацетатом рассчи-

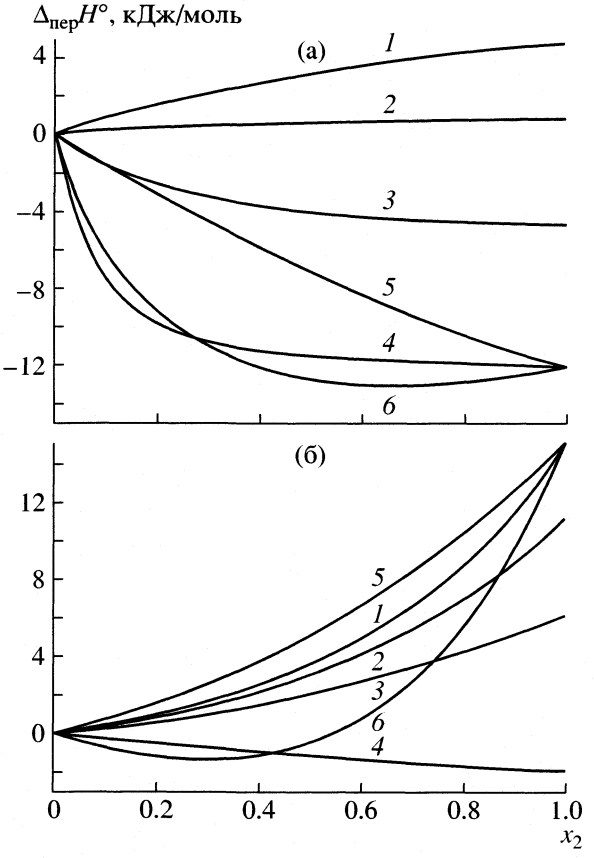


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса гексадекана из метанола (а) и 1-октанола (б) в их смеси с диоксаном (*1*), этилацетатом (*2*), бутилацетатом (*3*) и дигексиловым эфиром (*4*) от содержания в смеси апротонного растворителя. Линии *1*–*4* соответствуют значениям, рассчитанным по уравнению (*2*), за исключением смеси метанол–дигексиловый эфир (уравнение (*3*)); линии (*5*, *6*) соответствуют значениям, рассчитанным по уравнениям (*4*, *5*) (см. текст).

Таблица 3. Коэффициенты полинома (2) при 25°C (кДж/моль)

Смесь	B_0	B_1	B_2	s
I	13.42	4.58	–	0.28
II	5.08	12.61	–	0.27
III	2.91	14.94	–7.56	0.24
I'	13.15	–11.60	–13.13	0.75
II'	5.20	–4.14	–	0.09
III'	3.05	–2.01	–	0.04

Примечание. Для расчета объемной доли апротонного растворителя Φ_2 использовали следующие значения молярных объемов спиртов, см^3/моль: 40.7(метанол), 92.0(1-бутанол), 158.4(1-октанол). Значения молярных объемов апротонных растворителей приведены в тексте, обозначения смесей см. табл. 1.

тывались по уравнению (2) с коэффициентами из табл. 3 работы [1]. Использование на рис. 1 шкалы мольных долей обусловлено тем, что в этом случае зависимости более наглядны. Из рис. 1 следует, что при добавлении к метиловому спирту диоксана эндотермичность переноса гексадекана возрастает. Следовательно, диоксан уменьшает сольватирующую способность смешанного растворителя по отношению к алкану. Добавка этилацетата к метанолу практически не изменяет, а добавки бутилацетата и дигексилового эфира увеличивают способность смешанного растворителя сольватировать молекулы растворенного вещества. Что же касается октанольных систем, то смешение 1-октанола с исследуемыми апротонными растворителями, за исключением дигексилового эфира, приводит к уменьшению сольватирующей способности смесей. Интересно, что наблюдается корреляция между молярными объемами апротонных растворителей, см^3/моль (85.8 (диоксан); 98.5 (этилацетат); 132.5 (бутилацетат); 234.8 (дигексиловый эфир)) и сольватирующей способностью смешанного растворителя: чем больше величина молярного объема апротонного растворителя, тем большей сольватирующей способностью обладает бинарный растворитель на его основе. Необходимо отметить, что теплоты растворения гексадекана в смесях 1-бутанола с апротонными растворителями являются аддитивными по составу смешанного растворителя.

Проблема прогнозирования энтальпий растворения и сольватации алканов в смешанных растворителях изучена в значительно меньшей степени, чем в индивидуальных, между тем она заслуживает не меньшего внимания. Задача состоит в том, чтобы основываясь на свойствах бинарного растворителя, предсказать энтальпию растворения вещества в таком растворителе.

Авторы работы [20], исследовав ряд тройных систем, предложили уравнения, позволяющие рассчитать энтальпию растворения вещества в смешанном растворителе:

$$\Delta H^\circ = x_1\Delta H_1^\circ + x_2\Delta H_2^\circ - H^E, \quad (4)$$

$$\Delta H^\circ = \Phi_1\Delta H_1^\circ + \Phi_2\Delta H_2^\circ - V_3H^E/(x_1V_1 + x_2V_2). \quad (5)$$

Здесь ΔH°, ΔH_1°, ΔH_2° – энтальпии растворения соединения в смеси данного состава и ее компонентах при бесконечном разбавлении; H^E – избыточная энтальпия бинарного растворителя; V_1, V_2, V_3 – молярные объемы компонентов растворителя и растворяемого соединения.

В литературе отсутствуют данные об энтальпиях смешения изученных нами систем за исключением смеси метанол–диоксан [21]. Для остальных систем мы сами определили эти величины с использованием соотношения

$$H^E = x_1L_1 + x_2L_2. \quad (6)$$

Здесь L_1, L_2 – относительные парциальные молярные энтальпии компонентов. Эти величины определялись нами как теплоты растворения малого количества компонентов бинарной смеси в большом количестве смешанного растворителя. Указанные измерения проводились при 25°C для смесей метанола с дигексиловым эфиром, 1-бутанола с диоксаном и дигексиловым эфиром, 1-октанола с диоксаном и дигексиловым эфиром. Величины L_1, L_2 и H^E представлены в табл. 4. Значения H^E из табл. 4 и данные [21] для системы метанол–диоксан были аппроксимированы уравнением

$$H^E = b_0x_1x_2 + b_1x_1x_2^2, \quad (7)$$

коэффициенты которого приведены в табл. 5

Анализ полученных результатов показал, что из исследованных нами смесей, уравнениями (4), (5) могут описываться только две системы: метанол–дигексиловый эфир и 1-октанол–диоксан. На рис. 1 представлены величины $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$, указанных смесей, рассчитанные по уравнению (4) и уравнению (5). Как видно из рисунка, уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные данные для системы метанол–дигексиловый эфир, тогда как в случае применения уравнения (4) описание ухудшается. Для смеси 1-октанол–диоксан наблюдается противоположная картина.

В литературе имеется ряд работ, из анализа которых следует, что существует некая эмпирическая зависимость между избыточными свойствами бинарной смеси и числом атомов углерода в молекулах компонентов смеси или одного из компонентов в гомологическом ряду, причем в каж-

дом конкретном случае она имеет свою форму. Поскольку в изученных нами смесях имеются три представителя гомологического ряда спиртов, представляло интерес исследовать зависимости энтальпий смешения от числа атомов углерода в молекуле спирта (N_1) для наших систем.

Анализ величин избыточных энтальпий бинарных растворителей показал, что для изученных смесей наблюдаются линейные зависимости $H^E = f(N_1)$. На рис. 2 представлены зависимости $H^E = f(N_1)$ для исследованных смесей. Здесь же для сравнения представлены аналогичные зависимости для ацетона [1], нонана [21] и этилацетата [22]. Видно, что в смесях со спиртами ацетона, диоксана и этилацетата с увеличением длины углеводородного радикала спирта происходит увеличение эндотермичности смешения, что, по-видимому, обусловлено тем, что процесс разрушения связей спирт–спирт преобладает над процессом образования связей спирт–апротонный растворитель. В системах дигексиловый эфир–спирты наблюдается обратная картина, причем наклон зависимости для данной смеси аналогичен наклону зависимости для нонана. Это позволяет предположить, что в смесях дигексилового эфира со спиртами преобладают неспецифические взаимодействия между компонентами.

Величина избыточной энтальпии смешения характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий растворитель–растворитель в бинарных системах. В тройных же системах характеристикой межмолекулярных взаимодействий растворитель–растворитель–растворяемое соединение может считаться избыточная энтальпия растворения алкана в бинарном растворителе ($\Delta\Delta H^\circ$). На рис. 3 представлены зависимости величин $\Delta\Delta H^\circ$ гексадекана в смесях спиртов с изученными апротонными растворителями при эквимольном составе смеси от N_1. Здесь же для сравнения приведены данные [1] для смесей со спиртами этилацетата и бутилацетата. Величины $\Delta\Delta H^0$ рассчитывались по уравнению $\Delta\Delta H^\circ(x) = A_2 x_1 x_2$, где A_2 – коэффициент квадратичного полинома из табл. 2.

Так как метанол является наиболее сильным в ряду рассматриваемых спиртов протонодонором (характеризуется наибольшей величиной акцепторного числа *AN*), то в системах MeOH–апротонный растворитель (АР) специфические взаимодействия растворитель-растворитель должны быть более значимыми, чем в системах OcOH–АР. Следовательно, с увеличением длины углеводородного радикала спирта должно происходить уменьшение доли специфических и увеличение доли неспецифических взаимодействий между компонентами растворителя. Для систем BuOH–АР характерен баланс этих взаимодействий. Автор работы [23] считает, что эндо-эффекты переноса растворяемого соединения свидетельствуют о структурированности или об упрочнении структуры смешанного растворителя, а экзо-эффекты – о разрушении структуры. В этом смысле можно считать, что с увеличением размера углеводородного радикала спирта происходит уменьшение структурированности. Таким образом, метанольные сис-

Таблица 4. Относительные парциальные молярные энтальпии растворения компонентов (L_1 и L_2) и величины H^E, рассчитанные по уравнению (6) при 25°C для бинарных смесей растворителей (кДж/моль)

x_2	L_1	L_2	H^E
	I'		
0.00	0.00	6.49	0.00
0.26	0.32	1.87	0.71
0.53	1.02	1.25	1.14
0.80	1.35	0.74	0.86
1.00	4.20	0.00	0.00
	II		
0.00	0.00	8.51	0.00
0.26	0.86	4.05	1.70
0.50	1.95	1.93	1.95
0.75	4.44	0.82	1.81
1.00	8.20	0.00	0.00
	II'		
0.00	0.00	3.39	0.00
0.28	0.04	2.11	0.61
0.53	0.68	1.20	0.96
0.77	1.78	0.03	0.43
1.00	6.97	0.00	0.00
	III		
0.00	0.00	8.57	0.00
0.26	0.68	5.08	1.84
0.52	2.43	2.43	2.43
0.76	6.20	0.57	1.93
1.00	11.49	0.00	0.00
	III'		
0.00	0.00	3.85	0.00
0.26	0.07	1.93	0.56
0.51	0.52	1.02	0.78
0.76	1.48	0.47	0.71
1.00	6.55	0.00	0.00

Обозначения см. табл. 1.

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (7) при 25°С, (кДж/моль)

Смесь	b_0	b_1	s
I	3.93	–	0.06
II	8.55	–	0.13
III	8.90	1.97	0.04
I'	2.89	3.14	0.004
II'	3.36	–	0.09
III'	2.28	1.94	0.03

Обозначение: s – стандартное отклонение, кДж/моль; обозначения смесей см. табл. 1.

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитанные значения энтальпий растворения гексадекана в бинарных смесях для эквимольного состава (кДж/моль)

Смесь	А	Б	В
I	16.86	16.53	16.10
III	6.59	6.44	6.33
I'	2.53	1.91	1.45

Обозначения: А – экспериментальные значения, Б – Расчет по уравнению (2) для смесей I и III и по уравнению (3) для смеси I'; В – расчет по уравнению (8) или (9), обозначения смесей см. табл. 1.

темы наиболее структурированы, поэтому величины избыточных энтальпий растворения гексадекана в них положительны, а октанольные системы наименее структурированы, и величины $\Delta\Delta H°$ гексадекана в них отрицательны. Аномальное поведение в связи с изложенным обнаруживают смеси дигексилового эфира со спиртами, в которых деструктурированность растет в обратном направлении, наряду с тем, что в смеси метанола с дигексиловым эфиром в отличие от смеси диоксана с метанолом относительно большую роль играют неспецифические взаимодействия растворитель–растворитель.

Из рис. 3 видно, что на основании зависимостей $\Delta\Delta H° = f(N_1)$ сложно получить аналитическое выражение для энтальпии растворения алканов в изученных смесях. Необходимо было эти функции линеаризовать. Это было сделано как описано в работе [1]. В результате были получены соотношения для расчета энтальпий растворения гексадекана в смесях спирт–диоксан

$$\Delta H° = (-0.98 + 599\rho_1)x_1 + 17.86x_2 + \\ + [-1.47 + 99.5\rho_1(18.84 - 599\rho_1)]x_1x_2, \quad (8)$$

и спирт–дигексиловый эфир

$$\Delta H° = (-0.98 + 599\rho_1)x_1 + 0.99x_2 + \\ + [-0.36 + 108\rho_1(1.97 - 599\rho_1)]x_1x_2. \quad (9)$$

Здесь ρ_1 – молярная плотность спирта $\rho_1 = 1/V_1$, где V_1, см^3/моль $= 24.94 + 16.69N_1$ [1], N_1 – число атомов углерода в молекуле спирта.

В табл. 6 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (2), (3), (8), (9) значения энтальпий растворения гексадекана при эквимольном составе смешанного растворителя. Видно, что они хорошо согласуются между собой.

Таким образом, предложенный в литературе подход имеет ограниченную применимость для описания наших экспериментальных данных. Получено уравнение, позволяющее рассчитать энтальпии растворения гексадекана в смесях спирт–

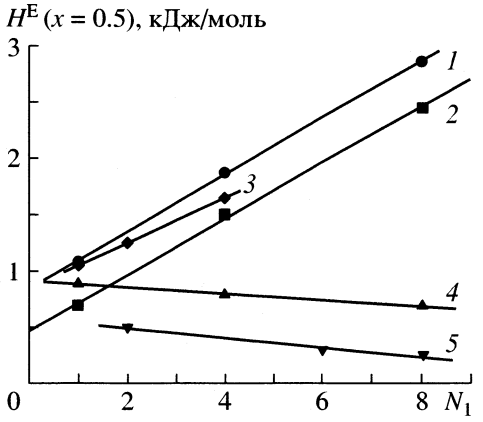


Рис. 2. Зависимости избыточных энтальпий смесей ацетона (*1*), 1,4-диоксана (*2*), этилацетата (*3*), дигексилового эфира (*4*) и нонана (*5*) со спиртами для эквимольного состава смеси от числа атомов углерода в молекулах спиртов.

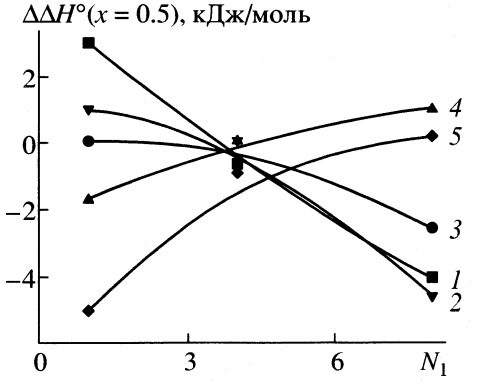


Рис. 3. Зависимости избыточных энтальпий растворения гексадекана в смесях ацетона (*1*), 1,4-диоксана (*2*), этилацетата (*3*), бутилацетата (*4*) и дигексилового эфира (*5*) со спиртами для эквимольного состава смеси от числа атомов углерода в молекулах спиртов.

диоксан и спирт–дигексиловый эфир на основании числа атомов углерода в молекуле спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поткина (Смирнова) Н.Л., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 11. С. 1775.
2. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 336.
3. *Bernazzani L., Carosi M., Ceccanti N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 4829.
4. *Lepori L., Matteoli E., Bernazzani L. et al.* // Ibid. 2000. V. 2. P. 4837.
5. *Rezanova E.N., Kammerer K., Lichtenthaler R.N.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P.124.
6. *Resa J.M., Gonzalez C., Bertolaza M.A., Ruiz A.* // Fluid. Phase Equilib. 1999. V. 156. P. 89.
7. *Pagliara A., Caron G., Lisa G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1997. V. 2. P. 2639.
8. *Pugh W.J., Roberts M.S., Hadgraft J.* // Int. J. Pharm. 1996. V. 138. P.149.
9. *Leahy D.E., Morris J.J., Taylor P.J., Wait A.R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1992. P. 723.
10. *Fuchs R., Stephenson W.K.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 349.
11. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 10. С. 2154.
12. *Куликов М.В., Кропотова М.Ю., Королев В.П.* // Там же. 1997. Т. 67. №12. С. 1953.
13. *Литова Н.А., Поткина (Смирнова) Н.Л., Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Там же. 1998. Т. 68. № 2. С. 239.
14. *Mandal H., Frood D.C., Habibullah M. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1989. V. 85. P. 3045.
15. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
16. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
17. *Поткина (Смирнова) Н.Л., Литова Н.А., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 2. С. 271.
18. *Перелыгин И.С., Киттис Л.Л., Чижик В.И. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. 380 с.
19. *Khossravi D., Connors K.A.* // J. Solut. Chem. 1993. V. 22. P. 321.
20. *Burchfield T.E., Bertrand G.L.* // Ibid. 1975. V. 4. P. 205.
21. *Белоусов В.П., Морачевский А.Р., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
22. *Nagata I., Nagashima M., Kazuta K.* // J. Chem. Eng. Jap. 1975. V. 8. P. 261.
23. *Patterson D.* // J. Solut. Chem. 1994. V. 23. P. 105.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 424–427

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.758:541.8:[669.112.227+669.046.542]

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В ГАММА-ЖЕЛЕЗЕ

© 2004 г. Л. А. Большов, В. Н. Суслов

Вологодский государственный технический университет

E-mail: bolshov@mail.vstu.edu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2003 г.

Использована модель парного взаимодействия между атомами углерода в аустените (потенциал взаимодействия не зависит от температуры, радиус взаимодействия отвечает двум ближайшим координационным сферам). Принят потенциал, определенный в литературе на основе интерпретации мессбауэровских спектров железа в аустените системы железо–углерод. В рамках указанной модели с помощью статистической теории малоконцентрированных сплавов рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядков при различных температурах и значение энтальпийного параметра первого порядка для растворов углерода в гамма-железе. Полученные значения термодинамических параметров взаимодействия использованы в расчетах растворимости углерода в гамма-железе в равновесии с графитом при температурах от 1011 до 1426 K. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

Термодинамика растворов углерода в гамма-железе экспериментально изучается с 40-х годов прошлого века [1]. Более полувека насчитывают попытки теоретической интерпретации экспериментальных данных [2]. Вполне надежными представляются экспериментальные данные [3, 4]. Однако в теории вопроса до сих пор нет достаточной ясности. Существующие подходы можно разделить на три группы, которые условно назовем предварительными, промежуточными и современными подходами. Предварительные подходы [2, 5], а также модели блокирования октаэдрических междоузлий внедренными атомами углерода имеют дело с физическими моделями, которые с сегодняшних позиций представляются недостаточно обоснованными. Промежуточные подходы используют правдоподобные физические модели, но не вполне удовлетворительно учитывают корреляционные эффекты. К таким подходам относятся применение квазихимического приближения [6–8] и метода моментов Кирквуда [9–11] к растворам углерода в аустените. В последнем случае разложение энергии Гиббса раствора в ряд по степеням обратной температуры сходится недостаточно быстро. К промежуточным подходам следует также отнести теорию центрального атома [12]. Современные подходы включают применение метода Монте-Карло [13]. Конкуренцию этому методу в рассматриваемом вопросе может составить статистическая теория малоконцентрированных сплавов [14–18]. Метод Монте-Карло в настоящее время находит широкое применение [19, 20], но подход статистической теории малоконцентрированных сплавов мог бы иметь здесь такие неоспоримые преимущества как простота и наглядность [17, 18]. Этот подход рассматривает совокупность атомов углерода в аустените как неидеальный решеточный газ и применяет к нему результаты, полученные методом группового разложения в теории неидеальных газов [21, 22].

Существующие теории термодинамической активности углерода в аустените системы железо–углерод (исключая предварительные подходы) основаны на модели парного взаимодействия между атомами углерода. Но радиус этого взаимодействия в различных работах принимается различным. Во многих работах он считается минимальным, т.е. равным радиусу ближайшей координационной сферы. Модель парного взаимодействия минимального радиуса использована в работах [6–9, 12–15]. В [5] указывается на роль взаимодействия между атомами углерода во второй координационной сфере. Автором [23] признается существенным взаимодействие между атомами углерода в четырех координационных сферах. В работах [10] и [11] метод моментов Кирквуда применяется к моделям, учитывающим взаимодействие между атомами углерода в двух и трех координационных сферах соответственно. В [20] предлагается учитывать это взаимодействие в 10 координационных сферах. Модель взаимодействия между атомами углерода в аустените, в которой к взаимодействию в двух координационных сферах добавляется взаимодействие, "размазанное" по большому числу координационных сфер, рассматривается в [16]. Последнее взаимодействие не влияет на ближний порядок в растворе, но существенно меняет термодинамические

функции. Теория деформационного взаимодействия [24] и электронная теория сплавов [25] указывают на то, что радиус взаимодействия между атомами компонента внедрения в твердых растворах может быть весьма значительным. Однако применительно к растворам углерода в аустените эта точка зрения пока не находит однозначного подтверждения.

В [26] экспериментально изучен мессбауэровский спектр железа в аустените состава $FeC_{0.087}$. Теоретическая интерпретация [17, 19, 26] этих данных свидетельствует в пользу модели парного взаимодействия между атомами углерода в аустените в двух ближайших координационных сферах. При этом удалось прийти к весьма правдоподобной гипотезе о значениях потенциала этого взаимодействия. Найденный таким образом потенциал применен в рамках решеточной модели к жидким растворам углерода в железе [18], причем было принято, что потенциал взаимодействия не зависит от температуры. Используя статистическую теорию малоконцентрированных сплавов, удалось рассчитать термодинамические параметры взаимодействия углерод–углерод первого, второго и третьего порядков и энтальпийный параметр первого порядка, а также растворимость графита в жидком железе при температурах от 1426 до 1873 K. Удалось получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по всем рассчитанным величинам, для которых сопоставление было возможным.

В настоящей работе использована модель парного взаимодействия между атомами углерода в аустените. Радиус взаимодействия отвечает двум ближайшим координационным сферам. Предполагается, что потенциал взаимодействия не зависит от температуры. Значения потенциала берутся теми же, что и в работе [18]. Таким образом, принят потенциал, определенный в [17, 19, 26] на основе интерпретации мессбауэровского спектра железа в аустените состава $FeC_{0.087}$. В работах [19, 26] для интерпретации спектра использовано моделирование ближнего порядка в аустените методом Монте-Карло. В [17] использована теория ближнего порядка в малоконцентрированных бинарных растворах внедрения, развитая в рамках статистической теории малоконцентрированных сплавов [15, 16]. В рамках сформулированной выше модели с помощью статистической теории малоконцентрированных сплавов нами рассчитаны значения термодинамических параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков для растворов углерода в гамма-железе при температурах 1011, 1100, 1200, 1300 и 1426 K и значение энтальпийного параметра первого порядка в этих растворах при 1300 K. Полученные значения термодинамических параметров взаимодействия использованы в расчетах растворимости углерода в гамма-железе в равновесии с графитом при указанных температурах, начиная с температуры эвтектоида (феррит–аустенит–графит) 1011 K и заканчивая температурой эвтектики (аустенит–расплав–графит) 1426 K. Расчетные значения растворимости углерода сопоставлены с положением точек на линии равновесия аустенита с графитом диаграммы состояния системы железо–углерод [12]. Такая проверка адекватности модели – основная цель настоящей работы.

Рассмотрим растворы углерода в гамма-железе. Пусть c – концентрация углерода, выраженная в мольных долях; γ_C – коэффициент активности углерода в растворе, соответствующий этому способу выражения концентрации. В качестве стандартного состояния выберем графит. Запишем основное разложение термодинамики малоконцентрированных бинарных сплавов [12] применительно к рассматриваемым растворам:

$$\ln\gamma_C = \ln\gamma_C^\circ + \varepsilon_C^C c + \rho_C^C c^2 + \xi_C^C c^3 + \ldots, \qquad (1)$$

где γ_C° – значение коэффициента активности углерода в бесконечно разбавленном растворе; ε_C^C, ρ_C^C и ξ_C^C – термодинамические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядков соответственно. Аналогичное разложение запишем для парциальной избыточной энтальпии углерода в растворе H_C^E:

$$H_C^E = \Delta H_C^\circ + \eta_C^C c + \ldots,$$

где ΔH_C° – энтальпия растворения графита в гамма-железе при образовании бесконечно разбавленного раствора, η_C^C – энтальпийный параметр первого порядка [12]. Под малоконцентрированными растворами углерода в гамма-железе понимаются растворы, для которых сходится разложение (1). Пусть L – растворимость углерода в гамма-железе в равновесии с графитом, выраженная в мольных долях. Допустим, что при $c = L$ раствор углерода в гамма-железе является малоконцентрированным. Тогда в приближении третьей степени по концентрации имеем уравнение для расчета растворимости углерода в гамма-железе [18]:

$$\varepsilon_C^C L + \rho_C^C L^2 + \xi_C^C L^3 + \ln\gamma_C^\circ + \ln L = 0. \qquad (2)$$

Пусть h_i – потенциал взаимодействия между атомами углерода, находящимися в октаэдрических междоузлиях гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки аустенита. Эти междоузлия сами образуют пространственную ГЦК-решетку. Пусть i – номер координационной сферы в этой решетке. Введем величины

$$\varepsilon_i = 1 - \exp(-h_i/k_B T), \qquad (3)$$

Теоретические значения термодинамических параметров взаимодействия и сопоставление результатов расчета растворимости углерода в гамма-железе в равновесии с графитом с данными эксперимента (в скобках)

T, K	ε_C^C	ρ_C^C	ξ_C^C	L
1011	9.54	17.97	12.43	0.031 (0.031)
1100	9.09	16.34	12.40	0.043 (0.044)
1200	8.64	14.83	12.19	0.057 (0.058)
1300	8.24	13.60	11.88	0.072 (0.072)
1426	7.80	12.32	11.43	0.090 (0.090)

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для рассматриваемой модели парного взаимодействия между атомами углерода в аустените в двух ближайших координационных сферах ($i = 1, 2$), потенциал которого не зависит от температуры, статистическая теория малоконцентрированных сплавов приводит к формулам [18]:

$$\varepsilon_C^C = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2, \quad (4)$$

$$\rho_C^C = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2 + 18\varepsilon_1^2 + 9\varepsilon_2^2 + 24\varepsilon_1^3 + 36\varepsilon_1^2\varepsilon_2, \quad (5)$$

$$\begin{aligned}\xi_C^C = {} & \frac{8}{3} + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2 + 24\varepsilon_1^2 + 12\varepsilon_2^2 + 40\varepsilon_1^3 + \\ & + 44\varepsilon_2^3 - 72\varepsilon_1^2\varepsilon_2 + 60\varepsilon_1^4 - 12\varepsilon_2^4 - 96\varepsilon_1^3\varepsilon_2 - \\ & - 264\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2 + 144\varepsilon_1^5 + 264\varepsilon_1^4\varepsilon_2 + 48\varepsilon_1^3\varepsilon_2^2 - \\ & - 8\varepsilon_1^6 - 48\varepsilon_1^5\varepsilon_2 - 12\varepsilon_2^4\varepsilon_2^5,\end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}\eta_C^C = {} & -RT[12(1-\varepsilon_1)\ln(1-\varepsilon_1) + \\ & + 6(1-\varepsilon_2)\ln(1-\varepsilon_2)],\end{aligned} \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Согласно [17, 19, 26], значения потенциала взаимодействия между атомами углерода в аустените следующие: $N_A h_1 = 3.5$ кДж/моль; $N_A h_2 = 7.2$ кДж/моль (N_A – число Авогадро). Эти значения использовали в формуле (3), найденные значения ε_1 и ε_2 подставляли далее в формулы (4)–(7).

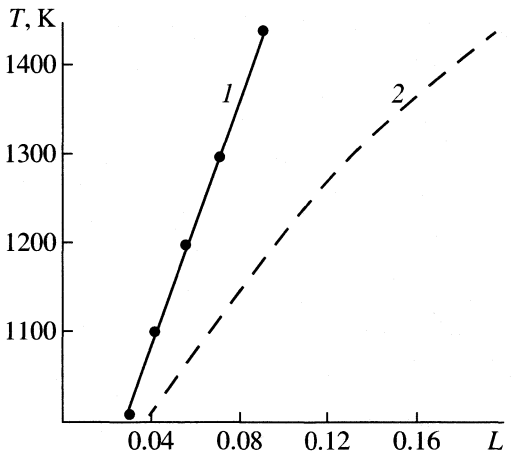
Начальное значение коэффициента активности углерода γ_C° находили по эмпирической формуле [12, с. 439]:

$$\ln\gamma_C^\circ = 5300/T - 2.1.$$

Растворимость углерода в гамме-железе L вычисляли путем численного решения уравнения (2). При этом использовали расчетные значения термодинамических параметров взаимодействия ε_C^C и ρ_C^C из таблицы. Членом третьей степени в уравнении (2) можно пренебречь, так как при использовании расчетных значений параметра ξ_C^C (таблица) он оказывается достаточно малым. Это оправдывает предположение о малоконцентрированности растворов углерода в аустените.

В таблице приведены результаты расчетов термодинамических параметров взаимодействия по формулам (4)–(6) и сопоставление расчетных значений растворимости углерода в гамма-железе с данными диаграммы состояния системы железо–углерод [12, с. 200]. Значения параметров ε_C^C и ρ_C^C, представляющие собой оценку [14–17], полученную на основе экспериментальных данных [4] для 1426 K, составляют $\varepsilon_C^C = 8.4 \pm 1.5$, $\rho_C^C = 9 \pm 15$. Теоретические значения этих параметров $\varepsilon_C^C = 7.80$ и $\rho_C^C = 12.32$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Экспериментальное значение энтальпийного параметра при 1300 K по данным [3] составляет $\eta_C^C = 74.1$ кДж/моль. Теоретический расчет по формуле (7) приводит к значению $\eta_C^C = 52.6$ кДж/моль. Возможно, что различие находится в пределах погрешности термодинамического эксперимента. Экспериментальные значения растворимости графита в аустените L, приводимые в [2, с. 170 и 12, с. 440], свидетельствуют о том, что экспериментальная погрешность определения величины L не превосходит 0.004. Данные таблицы показывают, что наши теоретические расчеты растворимости углерода в гамма-железе удовлетворительно воспроизводят соответствующую линию на диаграмме состояния системы железо–углерод. Более наглядно это показано на рисунке. На рисунке также приведена линия растворимости графита в аустените, рассчитанная в приближении теории бесконечно разбавленных растворов по формуле $L = 1/\gamma_C^\circ$. Отчетливое различие в положении этих линий показывает, что учет взаимодействия между атомами углерода в аустените имеет существенное значение в термодинамике системы железо–углерод. Подчеркнем, что в наших расчетах не использовано никаких подгоночных параметров.

Расчеты, воспроизводящие линию растворимости графита в гамма-железе на диаграмме состояния, предпринимались и раньше [2, 12], причем достигалось согласие расчетных и экспериментальных значений растворимости графита практически такое же. Однако это достигалось либо с использованием эмпирических улучшений расчетных формул (никоим образом не вытекающих из теории, как сделано в работе [2]), либо с использованием дополнительных подгоночных параметров [12]. Поэтому сравнение результатов настоящей работы с результатами предыдущих расчетов не имело бы смысла.



Линия растворимости графита в аустените на диаграмме состояния системы железо–углерод; *1* – эксперимент, *2* – расчет по формуле $L = 1/\gamma_C^e$, точки – результат решения уравнения (2).

Приведенные сопоставления расчетных и экспериментальных величин могут быть истолкованы в пользу адекватности предложенных в данной работе физической модели и теоретического подхода. Простота и наглядность этого подхода по сравнению с методом Монте-Карло очевидны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
2. *Темкин М.И., Шварцман Л.А.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 6. С. 755.
3. *Ban-ya S., Elliott J.F., Chipman J.* // Metallurgical Transactions. 1970. V. 1. № 3. P. 1313.
4. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected values of thermodynamic properties of binary alloys. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973. 1435 p.
5. *Томилин И.А.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 2. С. 384.
6. *McLellan R.B., Dunn W.W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 11. P. 2631.
7. *Dunn W.W., McLellan R.B.* // Metallurg. Trans. 1970. V. 1. № 5. P. 1263.
8. *McLellan R.B., Dunn W.W.* // Scripta Metallurgica. 1970. V. 4. № 5. P. 321.
9. *Alex K., McLellan R.B.* // Acta Metallurgica. 1971. V. 19. № 5. P. 439.
10. *Alex K., McLellan R.B.* // Ibid. 1972. V. 20. № 1. P. 11.
11. *Alex K., McLellan R.B.* // Ibid. 1973. V. 21. № 2. P. 107.
12. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 504 с.
13. *Murch G.E., Thorn R.J.* // Acta Metallurgica. 1979. V. 27. № 2. P. 201.
14. *Большов Л.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 63.
15. *Большов Л.А.* Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1991. 496 с.
16. *Большов Л.А., Большов А.Л.* // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 2. С. 41.
17. *Большов Л.А., Суслов В.Н.* // Там же. 2002. Т. 94. № 1. С. 10.
18. *Большов Л.А., Суслов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1744.
19. *Sozinov A.L., Balanyuk A.G., Gavriljuk V.G.* // Acta Materialia.1997. V. 45. № 1. P. 225.
20. *Блантер М.С.* // Металловедение и термическая обработка. 1999. № 8. С. 41.
21. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 554 с.
22. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ч.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
23. *Machlin E.S.* // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1968. V. 242. № 9. P. 1845.
24. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
25. *Вакс В.Г., Зейн Н.Е., Зиненко В.И., Орлов В.Г.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 6(12). С. 2030.
26. *Oda K., Fujimura H., Ino H.* // J. Phys. Condensed Matter. 1994. V. 6. № 3. P. 679.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 428–431

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:546.669'711'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОДОРОДОМ $LuMn_2O_5$

© 2004 г. В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: statik@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 11.02.2003 г.

На вакуумной циркуляционной установке статическим методом (700–995°C) с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия при диссоциации $LuMn_2O_5$. Установлено, что диссоциация $LuMn_2O_5$ протекает в три стадии: первая – отвечает низкокислородной границе области гомогенности $LuMn_2O_5$, с выделением кислорода и образованием $LuMnO_3$ и Mn_3O_4; вторая стадия – образование MnO из Mn_3O_4 с выделением кислорода; на третьей происходит распад $LuMnO_3$ на Lu_2O_3 и MnO с выделением кислорода. Получены температурные зависимости равновесного давления для фазового равновесия на первой стадии и изменения энергии Гиббса. На основе экспериментальных данных вычислены стандартные изменения термодинамических функций при образовании $LuMn_2O_5$ из элементов.

Отмечаемый в последнее время повышенный интерес исследователей к оксидам систем редкоземельный элемент – марганец – кислород требует знания (количественного описания) фазовых равновесий в этих системах при изменяющихся температуре и давлении кислорода. Одним из инструментов исследования таких равновесий является изучение статики процессов термической диссоциации и восстановления бинарных оксидов рассматриваемых систем [1]. При диссоциации процесс распада оксида идет без участия посредника, т.е. при давлении кислорода, обеспечиваемого форвакуумным насосом (в нашем случае стадии 1 и 2), если же необходимо достигнуть более низких давлений кислорода, применяется газ-восстановитель (стадия 3). Цель настоящей работы – количественное описание гетерогенных равновесий между газовой и кристаллическими фазами, возникающими при термической диссоциации и восстановлении водородом оксида $LuMn_2O_5$, в температурной области от 700 до 995°C, с целью построения элементов диаграммы состояния системы Lu–Mn–O в координатах "состав – температура – давление кислорода" (*p–T–x*-диаграмма).

Объект исследования $LuMn_2O_5$ получен керамическим синтезом на воздухе при 900°C из оксидов Lu_2O_3 марки "ж." и Mn_2O_3 квалификации "ос.ч." Подробности синтеза описаны в [2]. Полученный таким образом гомогенный оксид $LuMn_2O_5$ обладает орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа (далее пр.гр.) *Pbam* [3]) с параметрами элементарной ячейки a = = 0.7165(3) , b = 0.8387(3), c = 0.5636(3) нм.

Последовательность фазовых равновесий при удалении из $LuMn_2O_5$ фиксированных порций кислорода изучена статическим методом с использованием вакуумной циркуляционной установки [1] с последующим рентгенофазовым анализом закаленных кристаллических продуктов диссоциации, выполненном на дифрактометре DPOH-2.0 в GuK_α-излучении. Использованная экспериментальная установка обеспечила поддержание температуры с точностью ±3 K, определение парциального давления кислорода (Па) – $\lg p_{O_2} \pm 0.1$, количества кислорода, удаленного из исходного образца (m) – ±1.0 ат. %.

Удаление кислорода из $LuMn_2O_5$ протекает в три стадии, различающихся как характером изменения парциального давления кислорода, так и природой кристаллических фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой в заданном интервале температур (700–995°C). Между этими стадиями присутствуют этапы, в которых при изменении давления кислорода не меняется фазовый состав образца, но возможно изменение кислородной нестехиометрии образовавшихся соединений. Поскольку чувствительность нашей методики не позволяет определить количественные характеристики этих этапов, мы о них не упоминаем. Данные получены при переменных температуре и давлении кислорода, а следовательно менялся и химический состав участвующих в равновесии фаз (хотя и незначительно). Так как изменение

состава (кислородной нестехиометрии и др.) при точности использованных нами методик определить невозможно, то все твердые фазы принимались нами как фазы постоянного состава. Поэтому уравнения реакций, термодинамические расчеты приведены нами без учета этих изменений, а фазы на диаграммах представлены в виде линий и точек.

Первая стадия отвечает реакции на низкокислородной границе области гомогенности $LuMn_2O_5$. Рентгенографически при этом фиксируются три твердые фазы: исходный оксид $LuMn_2O_5$, $LuMnO_3$ (гексагональная кристаллическая структура, пр.гр. Pb_3cm) и β-Mn_3O_4 (гаусманит, пр.гр. $J4/amd$ [1]). Таким образом, стадия соответствует моновариантному равновесию окислительно-восстановительной реакции

$$LuMn_2O_5 = LuMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + 1/3O_2, \quad (1)$$

где $x = 2.5m/100$ (m – количество удаленного из $LuMn_2O_5$ кислорода, ат. %) и занимает интервал значений величин m от 0 до 13.3 ат. % удаленного кислорода. Фазовый состав системы Lu–Mn–O и равновесное давление кислорода на этой стадии в изотермических условиях остаются неизменными, причем изменение температуры не затрагивает фазового состава системы, но приводит к изменению равновесного давления кислорода, которое представлено линией b на рис. 1 и описывается уравнением

$$\lg p_{O_2} = 24.18 - 25118/T \pm 0.1. \quad (2)$$

Вторая стадия соответствует равновесию с газовой фазой оксидов $LuMnO_3$, β-Mn_3O_4 и MnO (кристаллическая структура NaCl, пр.гр. $Fm3m$ [1]), характеризуется неизменностью фазового состава системы и равновесного давления кислорода при заданной температуре и описывается известной реакцией диссоциации

$$Mn_3O_4 = 3MnO + (1/2)O_2. \quad (3)$$

Температурная зависимость давления кислорода для реакции (3) согласно [4] выражается зависимостью

$$\lg p_{O_2} = 16.63 - 23257/T. \quad (4)$$

А ее протяженность соответствует интервалу $13.3 < m < 20.0$ ат. % удаленного кислорода.

На третьей стадии неизменно рентгенографически фиксируются $LuMnO_3$, MnO и Lu_2O_3, т.е.

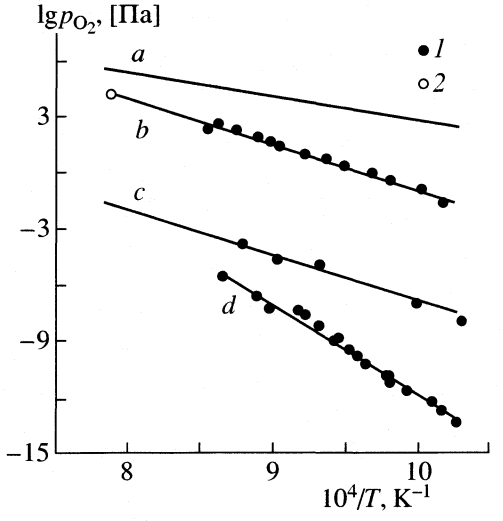


Рис. 1. Температурные зависимости равновесного давления кислорода для моновариантных равновесий в системе Lu–Mn–O : *1* – результаты настоящего исследования, *2* – температура термической диссоциации $LuMn_2O_5$ на воздухе (995 ± 5°C [2]); линии – температурные зависимости p_{O2} для диссоциации: *a* – Mn_2O_3, *b* – $LuMn_2O_5$, *c* – Mn_3O_4; *d* – $LuMnO_3$.

стадия представляет собой моновариантное равновесие

$$LuMnO_3 = (1/2)Lu_2O_3 + MnO + 1/4O_2. \quad (5)$$

Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (5) приведена на рис. 1 (линия d) и представляется в виде

$$\lg p_{O_2} = 37.7 - 49554/T \pm 0.1. \quad (6)$$

Стадия завершается при $m = 30.0$ ат. % образованием простых оксидов Lu_2O_3 и MnO. Дальнейшее снижение давления кислорода в системе вплоть до соответствующего давлению в водороде (в 1 атм) осушенного при температуре жидкого азота ($\lg p_{O_2} = -15$) не приводит к изменению фазового состава закаленных кристаллических продуктов термической диссоциации $LuMn_2O_5$.

Итак, процесс термической диссоциации $LuMn_2O_5$ является трехстадийным и сопровождается образованием фаз постоянного состава в следующей последовательности:

$$LuMn_2O_5 \longrightarrow LuMnO_3 + Mn_3O_4 + O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow LuMnO_3 + MnO + O_2 \longrightarrow Lu_2O_3 + MnO + O_2.$$

Полученные данные следует рассматривать по классификации [5] как предварительные и целесообразно изучать рассмотренные равновесия более точными методами [1], дающими возможность оценить кислородную нестехиометрию ок-

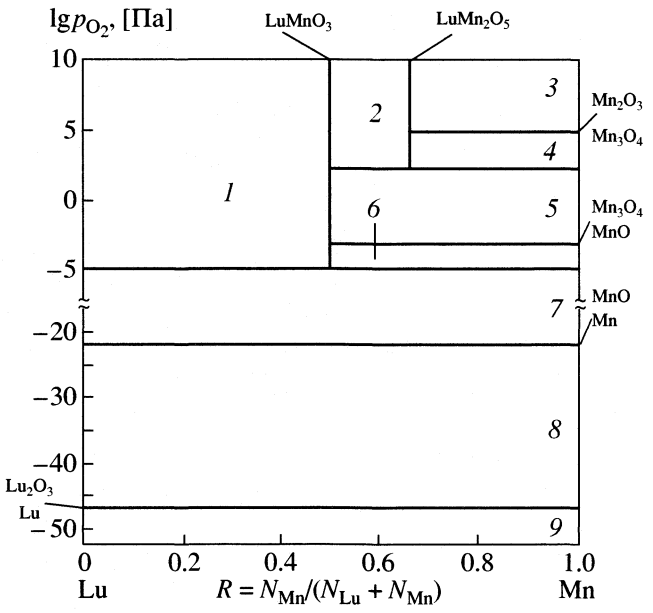


Рис. 2. Фрагмент изотермического разреза диаграммы состояния системы Lu–Mn–O при 900°C. Стрелками указаны давления кислорода для моновариантных равновесий в системах Lu–O [3] и Mn–O [4]. Обозначения см. текст.

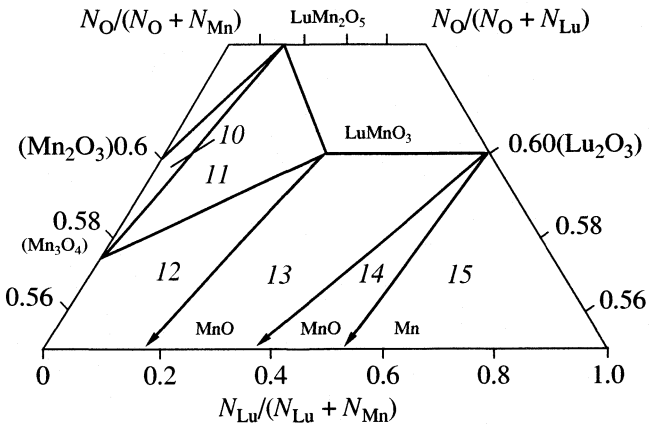


Рис. 3. Фрагмент проекции *p–T–x*-диаграммы состояния системы Lu–Mn–O на треугольник Гиббса, когда компонентами системы выбраны лютеций, марганец и кислород. Обозначения см. текст.

сидов $LuMn_2O_5$ и $LuMnO_3$ в зависимости от температуры и давления кислорода.

Рассматриваемые экспериментальные результаты удобно представить в виде фрагментов диаграммы состояния системы Lu–Mn–O на различные координатные плоскости. Так рис. 1 представляет собой диаграмму давление кислорода – температура. Помимо результатов настоящей работы он содержит данные [2] о температуре термической диссоциации $LuMn_2O_5$ на воздухе (995 ± ± 5°C) и данные [4] о равновесиях между Mn_2O_3 и Mn_3O_4

$$\lg p_{O_2} = 14.31 - 11846.56/T \qquad (7)$$

и между Mn_3O_4 и MnO, которые описываются уравнением (5).

На рис. 2 приведен фрагмент изотермического разреза при 900°C диаграммы состояния, построенный на основе результатов настоящего экспериментального исследования: область *1* описывает сосуществование с газовой фазой Lu_2O_3 + + $LuMnO_3$, *2* – $LuMnO_3$ + $LuMn_2O_5$, *3* – $LuMn_2O_5$ + + Mn_2O_3, в области *4* сосуществуют $LuMn_2O_5$ + + Mn_3O_4, в *5* – $LuMnO_3$ + Mn_3O_4, *6* – $LuMnO_3$ + MnO, *7* – Lu_2O_3 + + MnO, *8* – Lu_2O_3 + Mn, *9* – Lu + Mn.

Сопоставление между собой рис. 1 и 2, а также с субсолидусной фазовой диаграммой системы Lu–Mn–O на воздухе [2] позволило построить фрагмент проекции диаграммы состояния этой системы на треугольник Дж. Гиббса, когда в качестве компонентов системы выбраны составляющие ее химические элементы, т.е. лютеций, марганец и кислород (рис. 3). При построении диаграммы на рис. 3 использованы также данные [1, 3, 4] о равновесиях в бинарных системах Lu–O и Mn–O. Область *10* описывает сосуществование $LuMn_2O_5 + Mn_2O_3 + Mn_3O_4$, *11* – $Mn_3O_4 + LuMn_2O_5 +$ + $LuMnO_3$, *12* – $LuMnO_3 + Mn_3O_4 + MnO$, *13* – $LuMnO_3 + Lu_2O_3 + MnO$, *14* – $Lu_2O_3 + MnO + Mn$ и *15* – $Lu_2O_3 + Mn + Lu$.

Полученные экспериментальные результаты также дают возможность рассчитать изменения термодинамических функций реакций диссоциации $LuMn_2O_5$ и $LuMnO_3$. Для (1) изменение энергии Гиббса (кДж/моль) выражается уравнением

$$\Delta G_T^\circ = 157.9 - 0.12T \pm 1.57. \qquad (8)$$

В соответствии с этим $\Delta H_T^\circ = 157.9 \pm 12.2$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = -120.5 \pm 0.1$ Дж/(моль K). Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/моль) для (5) может быть описана уравнением

$$\Delta G_T^\circ = 236.1 - 0.155T \pm 3.6 \qquad (9)$$

и значит для этой реакции $\Delta H_T^\circ = 236.1 \pm$ ± 47.1 кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = -155.5 \pm 0.1$ Дж/(моль K).

Используя полученные значения ΔH_T° и ΔS_T° для реакций (1) и (5) и значения термодинамических функций для простых оксидов [3] нами также вычислены стандартные изменения энтальпии и энтропии $LuMn_2O_5$ и $LuMnO_3$ образования их из элементов. Для $LuMn_2O_5$ величина $\Delta H_T^\circ = -2179.9$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 524.5$ Дж/(моль K) при 700–995°C и для

$LuMnO_3$ значение $\Delta H_T^\circ = -1559.5$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ =$ $= 284.9$ Дж/(моль K) при 700–880°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-0332335а) и Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (код проекта № 00-15-97338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398с.
2. *Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
3. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974, 364 с.
5. *Воронин Г.Ф.* // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И.Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 432–438

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192:620.181

ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

© 2004 г. А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.

На примере флюидов со сферически-симметричными потенциалами межмолекулярного взаимодействия типа Леннард-Джонса и Букингема рассмотрены возможности теории интегральных уравнений для частичных функций распределения при описании фазовых переходов жидкость–пар, жидкость–твердое тело. Предложен вариант замыкания уравнения Орнштейна–Цернике и разработан замкнутый метод расчета условий равновесия жидкость–пар для однокомпонентных систем. Проведены расчеты фазовых диаграмм и различных термодинамических характеристик на линиях насыщения. Показана высокая точность предлагаемого метода.

Задача описания условий фазовых равновесий – основная при анализе и расчете многих процессов тепломассообмена. Термодинамическое рассмотрение этой задачи позволяет установить общие условия равновесного сосуществования различных фазовых состояний вещества. Например, для однокомпонентной двухфазной системы, находящейся при заданной температуре T, эти условия имеют вид:

$$\mu'(T, \rho') = \mu''(T, \rho''), \quad P'(T, \rho') = P''(T, \rho''), \quad (1)$$

где μ – химический потенциал, P –давление, T – температура, $\rho = N/V$ – числовая плотность; N – число частиц; V – объем фазы; одним и двумя штрихами обозначены равновесные фазы. Однако для конкретного рассматриваемого вещества термодинамика не позволяет определить значения величин, входящих в уравнения (1). Поэтому на практике изучение фазовых переходов, как правило, осуществляется экспериментальными методами с последующей аппроксимацией и экстраполяцией экспериментальных данных функциональными зависимостями, полученными на основе различных полуэмпирических теорий.

Задача расчета условий равновесия фаз может быть решена методами молекулярно-статистической теории, в рамках которой любые термодинамические величины определяются, если известны потенциалы межмолекулярного взаимодействия вещества. Как правило, для этих целей используют методы молекулярной динамики и Монте-Карло [1–3]. Они относятся к методам численного эксперимента, так как для определения равновесных свойств здесь рассматривается поведение системы N взаимодействующих частиц, составляющих данное вещество. Для того чтобы макросвойства моделируемой системы были близки к реальной, число частиц N должно быть достаточно велико, что делает методы численного эксперимента трудоемкими в вычислительном плане.

Несоизмеримо меньшими вычислительными затратами при расчетах различных термодинамических характеристик флюидов обладает теория интегральных уравнений для частичных функций распределения. Если полная потенциальная энергия молекул может быть представлена в виде суммы парных межмолекулярных взаимодействий, то в рамках этой теории, входящие в уравнения величины определяются как [4]:

$$P = \frac{\rho}{\Theta} - \frac{2}{3}\pi\rho^2\int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^3 dr, \quad (2)$$

$$\mu^* = 4\pi\rho\int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \varphi(r) g(r; \lambda) r^2 dr, \quad (3)$$

где μ^* – избыточный химический потенциал, отсчитанный от химического потенциала идеального газа при единичном давлении, $g(r)$ – радиальная функция распределения (РФР), $\varphi(r)$ – потенциал межмолекулярного взаимодействия, λ – параметр включения взаимодействия Кирквуда, $\Theta = 1/k_B T$, k_B – константа Больцмана. Выражения (2), (3) записаны для случая сферически-симметричных потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Основным уравнением для расчета РФР является интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho\int_V c(r_{13}) h(r_{23}) dr_3, \quad (4)$$

здесь $h(r)$ – полная корреляционная функция, $c(r)$ – прямая корреляционная функция; нижние индексы означают условные номера частиц. Функции, входящие в уравнение ОЦ, имеют следующую связь с РФР и потенциалом межмолекулярного взаимодействия:

$$h(r) = g(r) - 1 = \exp(-\Theta\varphi(r) + \omega(r)) - 1,$$
$$c(r) = h(r) - \omega(r) + B(r),$$

где $\omega(r)$ – термический потенциал; $B(r)$ – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

Таким образом, условия термодинамического равновесия фаз (1) вместе с соотношениями (2), (3) и интегральным уравнением ОЦ (4) в принципе представляют замкнутую систему уравнений, позволяющую рассчитывать условия фазовых переходов на основе данных по межмолекулярным потенциалам взаимодействия. Однако принципиальная возможность расчета условий фазовых переходов в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения не означает отсутствие проблем, которые необходимо решить для обеспечения требуемой точности получаемых результатов. Поэтому в данной работе предлагаются варианты решения этих проблем с целью получения замкнутого расчетного алгоритма для описания фазовых переходов на основе теории интегральных уравнений для частичных функций распределения на примере флюидов со сферически-симметричными потенциалами межмолекулярного взаимодействия типа Леннард-Джонса и Букингема.

РАВНОВЕСИЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ

Общая вычислительная схема расчета параметров фазового равновесия пар–жидкость может быть представлена следующим образом: для заданной температуры необходимо решить систему уравнений (1) относительно плотностей, соответствующих равновесным паровой и жидкой фазам. Система уравнений (1) является нелинейной, поэтому в качестве эффективного метода его решения в работе использовался метод Ньютона–Рафсона, в рамках которого для некоторых заданных значений плотностей фаз ρ_i' и ρ_i'' следующие приближения находятся из решения системы линейных уравнений:

$$\begin{aligned} &F_1(T, \rho_i', \rho_i'') + \frac{\partial F_1(T, \rho_i', \rho_i'')}{\partial \rho_i'}\Delta\rho_{i+1}' + \\ &+ \frac{\partial F_1(T, \rho_i', \rho_i'')}{\partial \rho_i''}\Delta\rho_{i+1}'' = 0, \\ &F_2(T, \rho_i', \rho_i'') + \frac{\partial F_2(T, \rho_i', \rho_i'')}{\partial \rho_i'}\Delta\rho_{i+1}' + \\ &+ \frac{\partial F_2(T, \rho_i', \rho_i'')}{\partial \rho_i''}\Delta\rho_{i+1}'' = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta\rho_{i+1} = \rho_{i+1} - \rho_i$, $F_1(T, \rho_i', \rho_i'') = \mu'(T, \rho_i') - \mu''(T, \rho_i'')$, $F_2(T, \rho_i', \rho_i'') = P'(T, \rho_i') - P'(T, \rho_i'')$; нижние индексы обозначают номер приближения. Решение считалось найденным, если удовлетворялись следующие соотношения:

$$\xi_1 > \frac{|\Delta\rho_{i+1}'|}{\rho_i'} + \frac{|\Delta\rho_{i+1}''|}{\rho_i''},$$
$$\xi_2 > \frac{|F_1(T, \rho_{i+1}', \rho_{i+1}'')|}{\min(|\mu'(T, \rho_{i+1}')|, |\mu''(T, \rho_{i+1}'')|)} + \frac{|F_2(T, \rho_{i+1}', \rho_{i+1}'')|}{\min(|P'(T, \rho_{i+1}')|, |P''(T, \rho_{i+1}'')|)}.$$

Данная вычислительная схема обладает быстрой, но не глобальной сходимостью и требует рассчитывать на каждой итерации не только значения химического потенциала и давления, но и их производные по плотности.

Постановка подобной задачи требует преодолеть две основные проблемы. Первая связана с определением химического потенциала (3). Известно, что величина химического потенциала определяется многочастичными взаимодействиями и не может быть представлена как среднее значение какой-либо бинарной динамической функции системы. Этот факт находит свое отражение в выражении (3) необходимостью знать зависимость РФР от параметра включения взаимодействия. Определение такой зависимости – трудоемкая задача, что делает выражение (3) малопригодным в общей вычислительной схеме поиска условий парожидкостного равновесия. Поэтому в данной работе химический потенциал рассчитывался по аппроксимирующему выражение (3) соотношению [5]:

$$\Theta\mu^* = -4\pi\rho\int_0^\infty \left(h(r) - \omega(r) - \frac{1}{2}h(r)\left(\omega(r) + \frac{1}{3}B(r)\right)\right)r^2 dr. \quad (6)$$

Соотношение (6) теоретически соответствует формуле (3), но в отличие от нее позволяет определить химический потенциал через решение ОЦ, полученное лишь для одного рассматриваемого состояния системы. Несмотря на то, что соотношение (6) является приближенным, оно обеспечивает высокую точность рассчитываемых значений химического потенциала во всей газо-жидкофазной области [6, 7]. На основе выражений (2), (6) нетрудно получить соотношения для расчета соответствующих производных по плотности:

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{1}{\Theta} - \frac{2}{3}\pi\rho\int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr}\left(2g(r) + \rho\frac{\partial g(r)}{\partial \rho}\right)r^3 dr, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial \rho}\Theta = \frac{\mu^*}{\rho}\Theta - 4\pi\rho\int_0^\infty \frac{\partial\left(h(r) - \omega(r) - \frac{1}{2}h(r)\left(\omega(r) + \frac{1}{2}B_2(r)\right)\right)}{\partial \rho}r^2 dr. \quad (8)$$

Значения производных функций по плотности, входящих в выражения (7), (8), рассчитываются из продифференцированного по плотности уравнения ОЦ:

$$\frac{\partial h(r_{12})}{\partial \rho} = \frac{\partial c(r_{12})}{\partial \rho} + \int_V c(r_{13})h(r_{23})dr_3 + \rho\int_V\left(\frac{\partial c(r_{13})}{\partial \rho}h(r_{23}) + c(r_{13})\frac{\partial h(r_{23})}{\partial \rho}\right)dr_3. \quad (9)$$

Второй проблемой, которую необходимо решить для адекватного описания фазовых равновесий, является проблема замыкания уравнения ОЦ. Уравнение ОЦ содержит две неизвестные функции (ω и B), поэтому необходимо иметь дополнительное замыкающее соотношение, устанавливающее связь между ними. Необходимо заметить, что значения давления и химического потенциала, а следовательно, и точность рассчитываемых условий фазового перехода сильно зависят от вида замыкания. Определение точного вида замыкания уравнения ОЦ – на сегодняшний день невыполнимая задача, поэтому на практике, как правило, используют интуитивно построенные аппроксимации бридж-функции.

В настоящие время известно большое количество замыканий к уравнению ОЦ, каждое из которых имеет свою область применения по термодинамическим параметрам состояния. Наиболее удачными оказались замыкания [8, 9], содержащие подстроечный параметр и обеспечивающие высокую точность рассчитываемых термодинамических характеристик во всей однофазной области газожидкостных состояний. В настоящей работе за основу было выбрано замыкание [9]:

$$B(r) = -\alpha(\omega(r) - \varphi_2(r))^2, \quad (10)$$

где α – параметр, φ_2 – часть притяжения потенциала межмолекулярного взаимодействия, которая обычно записывается в виде

$$\varphi_2(r) = \begin{cases}\Theta\varphi(r_m) & \text{при } r < r_m,\\ \Theta\varphi(r) & \text{при } r \geq r_m,\end{cases}$$

где r_m – координата первого минимума потенциала. Выбор замыкания определялся соображениями высокой точности рассчитываемых на его основе термодинамических характеристик, простой структурой выражения (10), позволяющей производить физически обоснованные его модификации, а также имеющейся некоторой теоретической обоснованностью выражения (6) в случае замыкания (10) [6].

Значение параметра α обычно находится из условия термодинамической согласованности решения ОЦ по одному или нескольким дифференциальным соотношением Максвелла. Наиболее часто используется соотношение, связывающее вириальное давление и изотермическую сжимаемость:

$$\rho\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \chi_c^{-1}, \quad (11)$$

где

$$\chi_c^{-1} = \frac{\rho}{\Theta}\left(1 - 4\pi\rho\int_0^\infty c(r)r^2 dr\right),$$

как наиболее чувствительное к виду замыкания. В отличие от расчетов в однофазной области использовать замыкание с параметром типа (10) в общей схеме поиска условий фазового равновесия неудобно, так как дополнительно к искомым величинам необходимо подбирать значения параметров в замыкании, соответствующих равновесным фазам. Поэтому в работе проводились исследования по модификации данного замыкания с целью получения аппроксимации бридж-функции, не имеющей параметров подгонки и обеспечивающей высокую точность расчета условий парожидкостного равновесия.

Аппроксимация (10) является обобщением замыкания Мартынова–Саркисова (МС) [10], где $B = -\frac{1}{2}\omega^2$, на случай флюидов, межмолекулярный потенциал которых содержит притягивающую часть. В этом случае φ_2 может рассматриваться как возмущающая часть потенциала средней силы относительно систем, взаимодействующих только

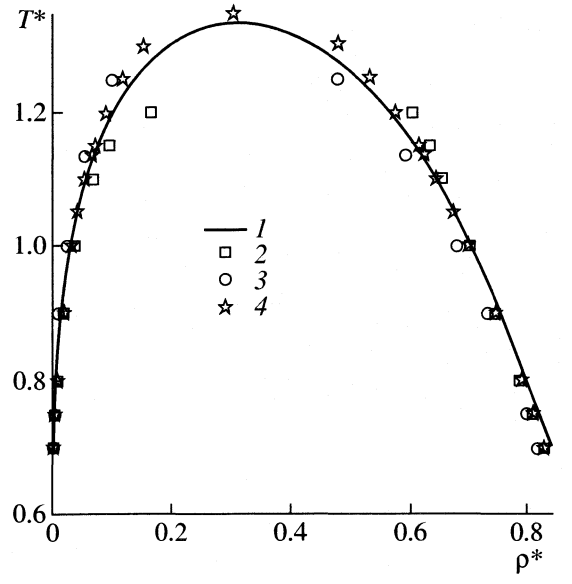


Рис. 1. Диаграмма равновесия жидкость–пар леннард-джонсового флюида; *1* – данные численного эксперимента [2, 3], *2* – замыкание (12), *3* – замыкание (13), *4* – замыкание (14) с $\alpha = 1.33$.

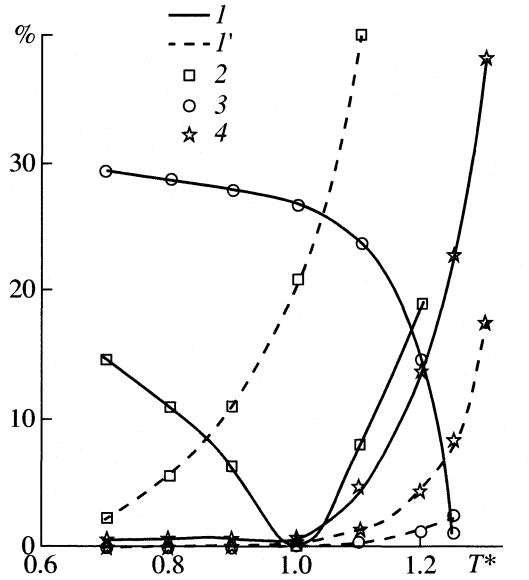


Рис. 2. Термодинамическая рассогласованность решений по соотношению (11) для леннард-джонсового флюида на линиях кипения и конденсации; *1* – жидкая фаза, *1'* – паровая фаза, *2–4* – см. рис. 1.

силами отталкивания. Так как замыкание МС обеспечивает высокую точность рассчитываемых термодинамических характеристик флюидов с межмолекулярным потенциалом отталкивания, то в первом приближении можно положить значение параметра α в (10) равным 1/2, тогда

$$B(r) = -\frac{1}{2}(\omega(r) - \varphi_2(r))^2. \qquad (12)$$

В [11] показано, что для широкой области плотностей и температур значение параметра в замыкании (12) действительно близко к 1/2. Однако существенным недостатком выражения (12) является его неправильная асимптотика для малых плотностей (где $\omega \longrightarrow 0$): $B \longrightarrow 0$. Данный недостаток можно исправить, если завести зависимость от плотности в возмущающую часть (12), например, как было предложено в [12]:

$$B(r) = -\frac{1}{2}(\omega(r) - \rho^*\varphi_2(r))^2, \qquad (13)$$

где ρ^* – безразмерная плотность, обычно определяемая как $\rho^* = \rho\sigma^3$, а σ – эффективный диаметр молекулы, значение которого находится из условия $\varphi(\sigma) = 0$.

На основе замыканий (12), (13) были проведены расчеты условий фазового равновесия жидкость–пар для флюидов с межмолекулярным потенциалом Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6),$$

где ε – глубина потенциальной ямы. Общая расчетная схема представлена выше уравнениями (5). Значение критериев точности решения были: $\xi_1 = 0.01$ и $\xi_2 = 0.01$. Решение уравнение ОЦ находилось методом Лабика–Малиевского [13] на интервале, который задавался числом точек $m = 2^{10}$ с шагом $\Delta r/\sigma = 0.0125$. При представлении результатов использовались следующие обозначения $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$, $T^* = k_B T/\varepsilon$, $\chi_c^* = \chi_c\varepsilon/\sigma^3$.

Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что замыкания (12), (13) неудовлетворительно описывают экспериментальные зависимости линий кипения и конденсации. Однако результаты, полученные с использованием замыкания (13), имеют качественно лучшее совпадение с экспериментом. Для получения лучших количественных результатов предлагается изменить зависимость от плотности возмущающей части замыкания (12) следующим образом:

$$B(r) = -\frac{1}{2}(\omega(r) - \alpha\rho^*\varphi_2(r))^2. \qquad (14)$$

Значение параметра α находилось из условия согласованности решения в жидкой фазе по соотношению (11). Проведенные расчеты показали, что в большей области температурного интервала от тройной до критической точки значение параметра в замыкании (14) получается близким к 1.33. Это наглядно подтверждается приведенными на рис. 2 температурными зависимостями расхождений рассчитанных значений изотермической сжимаемости от производной давления по плотности в процентах для равновесных паровой и жидкой фаз. Данные кривые позволяют судить о термодинамической согласованности по выра-

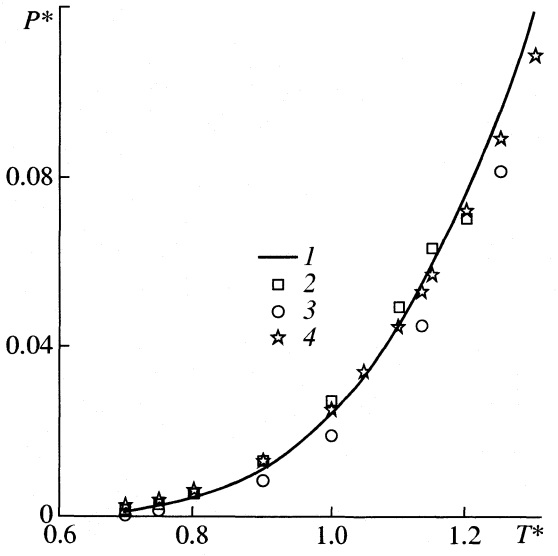


Рис. 3. Давление насыщения леннард-джонсового флюида; *1* – данные численного эксперимента [15]; *2*–*4* – см. рис. 1.

жению (11) решений, получаемых с различными замыканиями. Видно, что в интервале температур от тройной точки до температуры 1.2 (на 10% ниже критической точки) лучшую термодинамическую согласованность имеет замыкание (14). Из рис. 1 видно, что в данном температурном интервале замыкание (14) обеспечивает высокую точность расчета парожидкостного равновесия. Увеличение ошибки расчета и термодинамической рассогласованности решений при приближении к критической точке в большей степени связано с возникновением дальнодействующих корреляций, которые не описываются в рамках используемого в работе метода решения уравнения ОЦ. Это подтверждается искажениями РФР в данной области. Для получения корректного решения уравнения ОЦ в околокритической области необходимо привлекать специальные методы [14].

Важной термодинамической характеристикой в условиях равновесия фаз является давление насыщения. На большей части фазовой диаграммы эта величина имеет значения, близкие к нулю, что предъявляет особые требования к точности расчета. На рис. 3 приведены результаты рассчитанных значений давлений насыщения с замыканиями (12)–(14). Видно, что, наибольшую точность имеют значения, определенные с замыканием (14).

В таблице приведены значения химического потенциала, изотермической сжимаемости и давления на линии насыщения, рассчитанные с замыканиями (12)–(14) в сравнении с данными численного эксперимента [2]. Видно, что лучшее совпадение с экспериментом также имеют данные, полученные с замыканием (14).

Таким образом, предлагаемое замыкание (14) с фиксированным значением параметра позволяет с высокой точностью описывать условия фазового равновесия жидкость–пар, а также рассчитывать различные термодинамические характеристики на линии насыщения. Кроме того, предлагаемое в работе замыкание обеспечивает высокую точность расчета различных характеристик и в однофазной области, что позволяет считать его универсальным.

Интересным представляется проверка переносимости полученных результатов на межмолекулярные взаимодействия других типов. Нами проведены расчеты равновесия пар–жидкость для флюидов с межмолекулярным потенциалом взаимодействия Букингема [1]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \dfrac{\varepsilon}{1-6/\beta}\left[\dfrac{6}{\beta}\exp\left(\beta\left(1-\dfrac{r}{r_m}\right)\right)-\left(\dfrac{r_m}{r}\right)^6\right], \\ \text{при } r \geq r_{\max}, \\ \infty \text{ при } r < r_{\max}, \end{cases}$$

где β – параметр, величина которого влияет на крутизну отталкивательной ветви потенциала; $r_{\max}$ – точка максимума потенциала, которая расположена внутри твердой сердцевины молекулы. Значения $r_{\max}$ и σ для потенциала Букингема находятся численным методом.

Термодинамические характеристики леннард-джонсового флюида на линии кипения

T^*	P^*	χ_c^*	$-\bar{\mu}$	P^*	χ_c^*	$-\bar{\mu}$	P^*	χ_c^*	$-\bar{\mu}$	P^*	χ_c^*	$-\bar{\mu}$
	[2]			замыкание (14)			замыкание (13)			замыкание (12)		
0.75	0.00261	0.091	5.69	0.0039	0.1	5.31	0.0019	0.16	6.01	0.00313	0.11	5.51
1	0.025	0.28	3.823	0.0258	0.243	3.803	0.0194	0.419	4.05	0.0275	0.211	3.719
1.15	0.0597	0.6	3.2	0.0573	0.52	3.23	0.0489	1.08	3.352	0.0633	0.335	3.101
1.25	0.097	2.3	2.882	0.089	1.14	2.93	0.0819	4.22	2.99	–	–	–

Примечание. $\bar{\mu}(\rho, T) = \mu^*(\rho, T) + \ln\rho$.

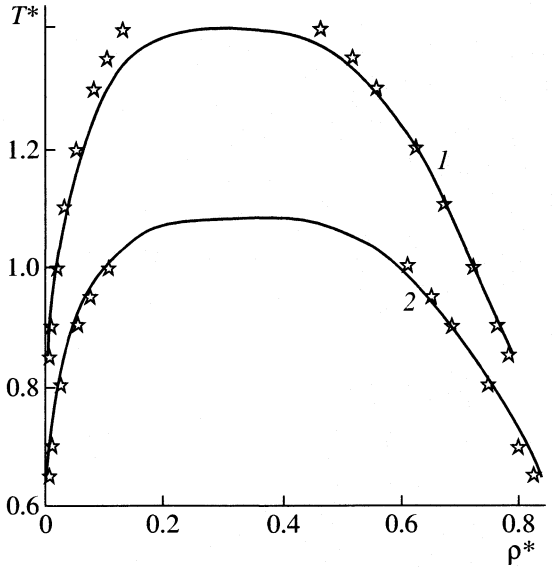


Рис. 4. Диаграмма равновесия жидкость–пар флюида с межмолекулярным потенциалом Букингема; линии – данные численного эксперимента [1] с $\beta = 12$ (*1*) и 18 (*2*), точки – расчет с замыканием (14) с $\alpha = 1.33$ (*1*) и 1.27 (*2*).

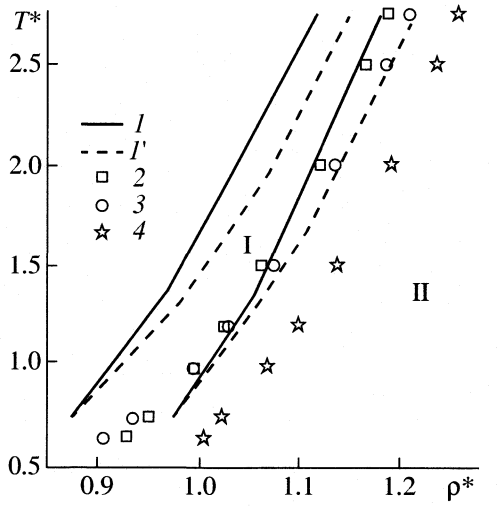


Рис. 5. Диаграмма равновесия жидкость–твердое тело леннард-джонсового флюида; *1* и *1'* – данные численного эксперимента [16] и [17] соответственно; *2–4* – см. рис. 1; I – двухфазная область, II – твердое тело.

Проведенные авторами расчеты парожидкостного равновесия для значений $\beta = 12$ и 18 показали, что тип межмолекулярного взаимодействия влияет на значения параметра в замыкании (14), однако, как и прежде, оказывается возможным описание значительной области фазовой диаграммы (исключая околокритическую область) с фиксированным значением параметра, найденным из условия термодинамического согласования по выражению (11). Для $\beta = 12$ и 18 значение α оказалось равным 1.27 и 1.33 соответственно. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Видно хорошее воспроизведение данных численного эксперимента.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Вычислительная схема, рассмотренная выше, непригодна для расчета условий фазовых переходов жидкость–твердое. Это связано с тем, что уравнение ОЦ имеет решение только в области термодинамических состояний, где вещество представляет собой флюид, т.е. его молекулы имеют возможность перемещаться относительно друг друга. В твердом состоянии положение всех молекул фиксировано в узлах кристаллической решетки, и функция распределения в этом случае будет иметь вид δ-функции. Данное обстоятельство позволило предположить [9], что фазовый переход жидкость–твердое при данной температуре должен соответствовать плотности, при которой пропадает решение уравнения ОЦ.

Таким образом, алгоритм поиска условий фазового перехода жидкость–твердое тело для заданной температуры может быть осуществлен методом простого перебора по плотности. Результаты подобных расчетов представлены на рис. 5. Видно, что в этом случае замыкания (12), (13) позволяют получать линию плавления с хорошей точностью. Замыкание (14) с $\alpha = 1.33$ завышает значения плотности плавления в среднем на 10%. Необходимо заметить, что такой результат не объясняется лучшей термодинамической согласованностью замыканий (12), (13) по сравнению с (14). Так, на линии плавления рассогласованность этих замыканий составляет ~15–20%. Поэтому окончательный вывод о точности описания фазового перехода жидкость–твердое тело с использованием различных замыканий можно будет сделать только на основе термодинамических условий равновесия (1) между этими фазами.

Как показали проведенные расчеты, теория интегральных уравнений позволяет с хорошей точностью описывать условия фазовых переходов только на основании данных по межмолекулярным потенциалам взаимодействия. С учетом того, что при этом вычислительные затраты оказываются на порядки меньше по сравнению с методами численного эксперимента, данная теория оказывается весьма перспективной при изучении различных аспектов явлений фазовых переходов, предсказании поведения не изученных или мало изученных экспериментально систем. Кроме того, существенное достоинство теории интегральных уравнений в том, что рассчитав условия фа-

зового равновесия, несложно определить весь спектр необходимых для практики равновесных свойств: энтальпию, теплоту парообразования, теплоемкость и т.д. Это оказывается особенно важно при рассмотрении многокомпонентных систем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Errington J.R., Panagiotopoulos A.Z.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1093.
2. *Vrabec J., Hasse H.* // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 3375.
3. *Lotfi A., Vrabec J., Fischer J.* // Mol. Phys. 1992. V. 76 (6). P. 1319.
4. *Фишер И.З.* // Статистическая теория жидкостей. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961.
5. *Martynov G.A.* // Mol. Phys. 1981. V. 42. № 2. P. 329.
6. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 830.
7. *Дьяконов Г.С., Клинов А.В., Дьяконов С.Г.* // ТОХТ. 1998. Т. 32. № 4. С. 470.
8. *Zerah G., Hansen J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2236.
9. *Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
10. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
11. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 41.
12. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н.* // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 329.
13. *Labik S., Malijevksy A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
14. *Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 611.
15. *Vrabec J., Lotfi A., Fischer J.* // Fluid Phase Equilibria. 1993. V. 89. P. 383.
16. *Hansen J.-P.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 221.
17. *Agrawal R., Kofke D.A.* // Mol. Phys. 1995. V. 85. P. 43.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 439–445

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.2

ТВЕРДОФАЗНЫЙ РАСПАД И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В КАРБИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. А. И. Гусев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail:gusev@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 09.04.2003 г.

Рассмотрено применение субрегулярного приближения для анализа поверхностной сегрегации из распадающихся твердых растворов. Рассчитаны фазовые диаграммы псевдобинарных систем $M^{(1)}C$–$M^{(2)}C$, образуемых кубическими карбидами циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала, и установлено, что в них имеются области твердофазного распада. Показано, что наличие твердофазного распада является необходимым условием возможности поверхностной сегрегации в этих системах. Предложен метод оценки энергии границ раздела фаз, на которые распадается твердый раствор. На примере твердых растворов системы $ZrC_{0.82}$–$NbC_{0.83}$ показано, что учет энергии границ раздела в энергии смешения Гиббса позволяет определить состав твердых растворов, в которых возможна поверхностная сегрегация.

Недавно при изучении карбидных твердых растворов $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_{y'})_x$ с $x \geq 0.95$, образующихся в псевдобинарной системе ZrC_y–$NbC_{y'}$, была обнаружена спонтанная поверхностная сегрегация карбида ZrC [1–3]. В изученной системе сегрегация монокристаллического ZrC может использоваться для модификации и упрочнения (существенного повышения твердости) поверхности. Ранее подобное явление поверхностной сегрегации в карбидных твердых растворах никто не наблюдал, хотя оно нередко встречается в различных системах: например, в металлических сплавах Au–Ni [4], Zr–Nb [5], в оксидных системах CaO–MgO [6], Ca–$Y_3Al_5O_{12}$, Ca–M–$Y_3Al_5O_{12}$ (M = Sr, Nd, Cr) [7]. По-видимому, отсутствие сведений о поверхностной сегрегации в других разбавленных твердых растворах $(M^{(1)}C_y)_{1-x}(M^{(2)}C_{y'})_x$ ($M^{(1)}$, $M^{(2)}$ = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) кубических карбидов связано с малой изученностью фазовых равновесий в области малых концентраций одного из карбидов.

Необходимое условие сегрегации – наличие области твердофазного распада [3]. Иначе говоря, поверхностная сегрегация одного из компонентов твердого раствора возможна, если его содержание превышает предел растворимости [3, 7]. Это позволяет определить псевдобинарные карбидные системы, которые могут быть объектами поиска поверхностной сегрегации. С этой целью были рассчитаны фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем $M^{(1)}C$–$M^{(2)}C$, образованных кубическими (со структурой $B1$) карбидами переходных металлов IV, V групп ($M^{(1)}$, $M^{(2)}$ = Zr, Hf, V, Nb, Ta).

Фазовые диаграммы рассчитывали в модели субрегулярных растворов, учитывающей зависимость энергий взаимообмена в разных фазах от состава и температуры. Особенности модели и ее применение для расчета фазовых равновесий подробно описаны в [1, 8, 9].

При постоянном давлении энергию Гиббса j-й фазы в многокомпонентной системе можно записать в виде

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + \\ + RT\sum_i x_i \ln x_i + G_j^{e}(\{x_i\}, T), \quad (1)$$

где x_i – концентрация i-го компонента в j-й фазе, ΔG_j $(x_i = 1, T)$ – энергии Гиббса компонентов системы, $G_j^{e}(\{x_i\}, T)$ – избыточная энергия смешения j-й фазы (теплота смешения).

В модели субрегулярных растворов степень отклонения системы от идеальности определяется величиной избыточной энергии смешения

$$G_j^{e} = B_j(\{x_i\}, T)\prod x_i^{(j)},$$

где $B_j(\{x_i\}, T)$ – энергия взаимообмена в j-й фазе (энергетический параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в j-й фазе и являющийся функцией состава и температуры). По физическому смыслу энергия взаимообмена B в моделях регулярных или субрегулярных растворов представляет собой разность энергий парных взаимодействий разноименных (ε_{AB}) и одноименных (ε_{AA} и ε_{BB}) атомов, т.е. $B = N_A[2\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$.

Для бинарной системы в субрегулярном приближении

$$G_j^e = x_A x_B B_j(x, T) \equiv x(1-x)B_j(x, T).$$

В регулярном приближении энергия взаимообмена B_j = const, т.е. не равна нулю и является постоянной, не зависящей от состава и температуры величиной, поэтому $G_j^e = x_A x_B B_j \equiv x(1-x)B_j$.

Рассмотрим бинарную систему с концентрацией второго компонента, равной x. Согласно [8, 9], в системах на основе карбидов, нитридов, боридов энергия взаимообмена $B_j(x) = B_{0j} + xB_{1j}$. Энергия взаимообмена жидкой фазы $B_l(x)$ является суммой параметра электронного взаимодействия e_0 и параметра внутреннего давления e_p. Энергия взаимообмена твердой фазы включает в себя, помимо параметров e_0 и e_p, параметр электронного взаимодействия в твердой фазе e_1 и параметр упругих искажений кристаллической решетки e_2, т.е. $B_s(x) = e_0 + e_p + e_1 + e_2$. Представив энергию Гиббса всех фаз системы в форме (1) с учетом явного вида энергий взаимообмена каждой фазы и решая систему уравнений, описывающих условия равновесия фаз, можно найти положения ликвидуса и солидуса для рассматриваемой системы. Формулы для расчета параметров e_0, e_p, e_1 и e_2 приведены в [8, 9].

В субрегулярном приближении избыточная энергия смешения твердой фазы имеет вид $G_s^e = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s})$, а энергия смешения Гиббса твердой фазы $G_s(x)$ равна

$$G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (2)$$

При достаточно высокой температуре кривая энергия Гиббса имеет один минимум, что соответствует однофазному состоянию системы, т.е. неограниченной взаимной растворимости компонентов. Если при понижении температуры на кривой $G_s(x)$ появляется второй минимум, то это означает, что гомогенный твердый раствор распадается на две отличающиеся по составу фазы. Условия равновесия фаз 1 и 2, на которые распадается твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G_1(x)/\partial x = \partial G_2(x)/\partial x. \quad (3)$$

После преобразований системы (3) условия равновесия можно записать в виде

$$RT\ln(1-x_1) + x_1^2(B_{0s} + x_1B_{1s}) - x_1^2(1-x_1)B_{1s} = RT\ln(1-x_2) + x_2^2(B_{0s} + x_2B_{1s}) - x_2^2(1-x_2)B_{1s}, \quad (4)$$

$$RT\ln x_1 + (1-x_1)^2(B_{0s} + x_1B_{1s}) + x_1(1-x_1)^2B_{1s} = RT\ln x_2 + (1-x_2)^2(B_{0s} + x_2B_{1s}) + x_2(1-x_2)^2B_{1s}, \quad (5)$$

где x_1 и x_2 – содержание второго компонента в фазах 1 и 2, на которые распадается твердый раствор. Решение системы уравнений (4) и (5) дает положение границ области распада.

Условиями критической смешиваемости являются равенства нулю второй и третьей производных энергии смешения Гиббса по составу

$$\partial G^2(x)/\partial x^2 = 0, \quad \partial G^3(x)/\partial x^3 = 0, \quad (6)$$

откуда можно найти максимальную температуру распада твердого раствора, т.е. температуру T^{max}, выше которой компоненты образуют неограниченные твердые растворы, а ниже которой появляется область несмешиваемости. Эти же уравнения позволяют определить состав твердого раствора x_{max}, соответствующий вершине купола распада.

Выполненный расчет фазовых диаграмм систем $M^{(1)}C$–$M^{(2)}C$, образованных кубическими (со структурой $B1$) карбидами переходных металлов IV, V групп ($M^{(1)}$, $M^{(2)}$ = Zr, Hf, V, Nb, Ta), показал, что при равновесных условиях в псевдобинарных системах $VC_{0.88}$–NbC, $VC_{0.88}$–TaC, $ZrC_{0.98}$–TaC, HfC–TaC, $ZrC_{0.82}$–$NbC_{0.83}$, HfC–NbC (рис. 1) в определенном интервале температур существует неограниченная взаимная растворимость компонентов, а при более низкой температуре имеются области твердофазного распада. Ограниченные экспериментальные данные по положению фазовых границ есть только для систем $VC_{0.88}$–NbC и $VC_{0.88}$–TaC, в которых авторами [10, 11] были обнаружены области твердофазного распада. Наличие в рассмотренных карбидных системах областей твердофазного распада означает, что для них при $T < T^{max}$ выполняется необходимое условие сегрегации. Достаточные условия поверхностной сегрегации связаны с энергией сегрегации и с диффузией.

Обсудим это более подробно. Диффузионный распад твердых растворов может осуществляться двумя механизми [12]. Первый из них – спинодальный распад, который происходит во всем объеме раствора без образования зародышей новой фазы и при непрерывном (без скачка) уменьшении энергии Гиббса системы. Второй механизм – флуктуационное зарождение фаз и последующий их рост. Как показано в [3], первый механизм распада карбидных твердых растворов не реализуется, так как при ≤1500 K диффузионная подвижность атомов внутри кристалла слишком мала для пространственного разделения фаз с разным содержанием карбидов. При флуктуационном зародышеобразовании рост зерен новой фазы в поверхностном слое облегчен благодаря положительной роли энергии границ раздела [12], поэтому сегрегация одной из фаз на поверх-

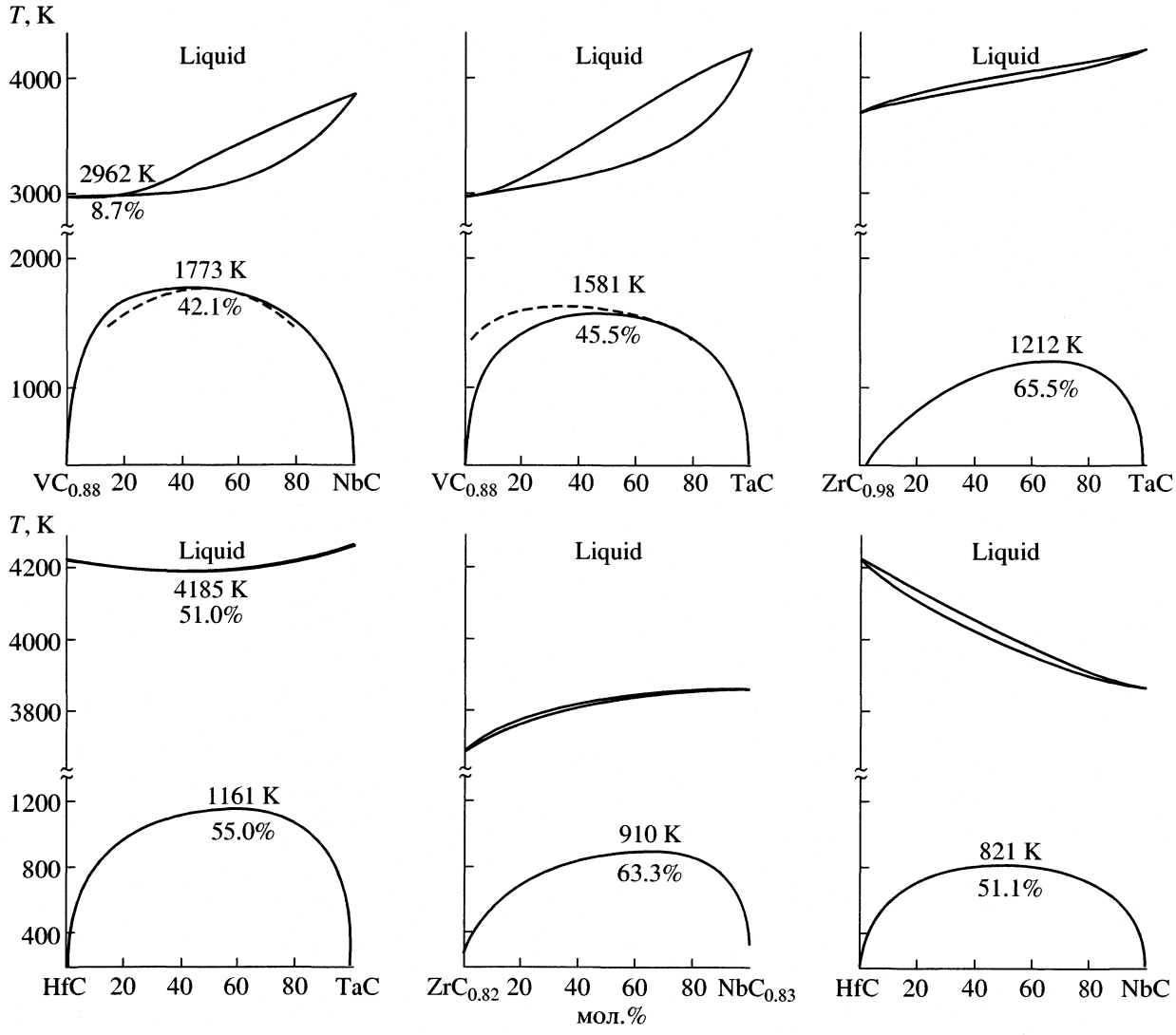


Рис. 1. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем $VC_{0.88}$–NbC, $VC_{0.88}$–TaC, $ZrC_{0.98}$–TaC, HfC–TaC, $ZrC_{0.82}$–$NbC_{0.83}$, HfC–NbC. Сплошная линия – расчет, штриховая – данные [10, 11] для систем, содержащих карбид ванадия.

ности становится возможной даже при относительно низкой температуре.

В моделях [4, 6, 13] равновесного состояния поверхности сильно разбавленных твердых растворов, основанных на регулярном приближении, предполагается, что в твердом теле в условиях равновесия сосуществуют объемная и поверхностная фазы. Иначе говоря, предполагается, что сегрегация на поверхности уже существует, и поэтому модель равновесного состояния только описывает факт сегрегации, но не предсказывает ее.

Согласно [4, 6], энергия сегрегации равна

$$\Delta H_{seg} = \Delta H_{int} + \Delta H_{bin} + \Delta H_{def}$$

и включает в себя энергию границ раздела ΔH_{int} энергию парных межатомных взаимодействий ΔH_{bin} и деформационную энергию ΔH_{def}. Все вклады и энергия сегрегации как их суперпозиция не зависят от состава твердого раствора и температуры, что не соответствует реальности. Включение в энергию сегрегации вкладов ΔH_{bin} и ΔH_{def} фактически является попыткой учесть возможность твердофазного распада, т.е. необходимое условие сегрегации. Но в модели субрегулярных растворов вклады, имеющие такой же физический смысл (параметр электронного взаимодействия e_1 и параметр упругих искажений решетки e_2), уже являются составляющими энергии взаимообмена и всей энергии Гиббса системы. Более того, эти энергетические вклады, как и остальные, – функции состава и температуры. В итоге единственным вкладом, который в субрегулярном приближении необходимо дополнительно учесть, является энергия границ раздела.

В [4, 6] энергия границ раздела определяется как

$$\Delta H_{int} = (\gamma_A - \gamma_B) S_B N_A, \quad (7)$$

где $\gamma_{A,B}$ – удельные (на единицу площади) энергии границ раздела растворенного вещества A и растворителя B; S_B – площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу растворителя B; N_A – число Авогадро. Однако энергия границ раздела ΔH_{int}, определяемая выражением (7),– постоянная величина, не зависящая ни от состава твердого раствора, ни от размера частиц выделяющейся фазы. Это очень грубое приближение. В связи с этим рассмотрим, как можно учесть зависимость ΔH_{int} от состава твердого раствора.

Распад твердого раствора приводит к появлению границ раздела, что вносит дополнительный положительный вклад в энергию Гиббса системы. Сегрегация какой-либо фазы на поверхности уменьшает площадь границ раздела и сопровождается понижением энергии, т.е. переходом системы в более устойчивое состояние. Представим энергию границ раздела как

$$\Delta H_{int} = |(\gamma_A - \gamma_B)|(2x - 1)S(x), \quad (8)$$

где $\gamma_{A,B}$ – удельные поверхностные энергии компонентов A и B бинарного твердого раствора A–B (для однозначности рассуждений примем, что $\gamma_B > \gamma_A$); $x \equiv x_B$ – относительное (в молярных долях) содержание второго компонента, т.е. компонента B с большей удельной поверхностной энергией; $S(x)$ – площадь поверхности раздела двух фаз, приходящаяся на моль твердого раствора. Сегрегировать на поверхности может только компонент с меньшей удельной поверхностной энергией, с одной стороны, и только примесный компонент, т.е. компонент с меньшим содержанием в твердом растворе, с другой стороны. Для учета этих физических ограничений вводится нормирующий множитель $(2x - 1)$, который определяет знак энергии границ раздела как вклада в энергию Гиббса системы. Если содержание компонента A больше, чем содержание компонента B (т.е. $x < 0.5$), то сегрегация примесного компонента B невозможна, так как его удельная поверхностная энергия больше. Действительно, при $x < 0.5$ величина $|(\gamma_A - \gamma_B)|(2x - 1) < 0$, и отрицательный вклад ΔH_{int} понижает энергию Гиббса; сегрегация компонента B невозможна, так как будет вести к увеличению энергии Гиббса. Напротив, когда компонент A является примесным, и его содержание меньше, чем компонента B (т.е. $x > 0.5$), то $|(\gamma_A - \gamma_B)|(2x - 1) > 0$, и наличие положительного вклада ΔH_{int} переводит систему в менее устойчивое состояние с большей энергией Гиббса. В этих условиях сегрегация примесного компонента A термодинамически возможна, так как сопровождается понижением энергии Гиббса.

Определим площадь поверхности раздела двух фаз в кубическом твердом растворе $A_{1-x}B_x$, период решетки которого меняется в зависимости от состава по правилу Вегарда, т.е. $a(x) = a_A(1 + kx)$, где $k = (a_B - a_A)/a_A$. Если объемная концентрация второй фазы B в твердом растворе $A_{1-x}B_x$ равна c, то молярный объем

$$V(c) = N_A[a(x)]^3/4 = N_A a_A^3(1 + kx)^3/4.$$

С другой стороны,

$$V(c) = N_A[(1 - c)V_A + cV_B],$$

где $V_A = a_A^3/4$ и $V_B = a_B^3/4$. Учитывая это, объемную концентрацию c можно представить как

$$c = [(1 + kx)^3 - 1]/[(1 + k)^3 - 1].$$

Пусть частицы двух фаз заполняют пространство без свободных объемов между ними. В этом случае кристалл можно представить как совокупность частиц в форме многогранников Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца. Если объем одной частицы v, то общее число частиц, приходящееся на молярный объем $V(c)$, равно $N = V(c)/v$. Если частица имеет z граней и площадь каждой грани равна s, то число соприкосновений соседних частиц по граням

$$n = zc(1 - c)N = zc(1 - c)V(c)/v,$$

а площадь поверхности границ раздела равна

$$S = sn = zc(1 - c)V(c)s/v.$$

Для обсуждаемых карбидных твердых растворов с замещением атомов металла следует рассматривать ячейку Вигнера–Зейтца в металлической гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешетке. Ячейка Вигнера–Зейтца в ГЦК-решетке является правильным ромбододекаэдром [9] с числом граней $z = 12$, причем центры ячеек совпадают с узлами кристаллической решетки. Если характерный размер частицы (расстояние между центрами соседних частиц) в форме ромбододекаэдра равен D, то $s = (\sqrt{2}/4)D^2$, $v = (\sqrt{2}/2)D^3$ и $s/v = 1/2D$. Учитывая это, $z = 12$, $V(c) = N_A a_A^3(1 + kx)^3/4$ и выраженную через x объемную концентрацию c второй фазы, получим площадь поверхности границ раздела в распадающемся твердом растворе $A_{1-x}B_x$ как функцию от состава x:

$$S(x) = \frac{3}{2} N_A a_A^3 \frac{(1 + kx)^3}{D} \times \left\{\frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1}\right\}\left\{1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1}\right\}. \quad (9)$$

Если полагать, что средний размер частиц не зависит от состава твердого раствора, то энергия границ раздела ΔH_{int} равна

$$\Delta H_{int}(x) = \frac{3}{2}N_A a_A^3|\gamma_A - \gamma_B|(2x-1)\frac{(1+kx)^3}{D}\times \times\left\{\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}\left\{1-\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}. \quad (10)$$

Учесть зависимость размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора можно следующим образом. Минимальный размер выделяющейся частицы примесного компонента $D_{min} = (\sqrt{2}/2)a$, т.е. $D_{minB}(x=0) = (\sqrt{2}/2)a_B$ и $D_{minA}(x=1) = (\sqrt{2}/2)a_A$. Рассмотрим область концентраций $0.5 \le x \le 1$, в которой компонент А является примесным. В области $0.5 \le x \le 1$ при уменьшении x от 1 до x_b (увеличении содержания примесного компонента А от 0 до $(1-x) \le (1-x_b)$) размер выделяющихся частиц D_A растет до некоторой предельной величины, а при дальнейшем уменьшении x от x_b до 0.5 размер остается неизменным. Тогда изменение размера выделяющихся частиц в зависимости от состава твердого раствора в интервале $0 \le (1-x) \le 0.5$ (или, что то же самое, $0.5 \le x \le 1.0$) в первом приближении можно представить как

$$D_A(x) = D_{minA}\{[1+m(1-x)][1-f_H(x-x_b)] + [1+m(1-x_b)]f_H(x-x_b)\}, \quad (11)$$

где x_b = const – граничное содержание второго компонента, которому соответствует предельный размер частиц выделяющейся фазы; функция Хевисайда

$$f_H(x-x_b) = \begin{cases}1, & \text{если } x \le x_b,\\ 0, & \text{если } x > x_b.\end{cases}$$

Аналогично для интервала $0 \le x \le 0.5$, в котором компонент В является примесным, можно получить симметричное выражение для размера D_B частиц фазы В:

$$D_B(x) = D_{minB}\{[1+mx][1-f_H(1-x-x_b)] + [1+m(1-x_b)]f_H(1-x-x_b)\},$$
$$f_H[(1-x)-x_b] = \begin{cases}1, & \text{если } (1-x) \le x_b,\\ 0, & \text{если } (1-x) > x_b.\end{cases} \quad (12)$$

Поскольку в области концентраций $x < 0.5$ примесным является компонент В, а при $x > 0.5$ – компонент А, то общее выражение для зависимости размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора можно записать как

$$D(x) = D_A(x)[1-f_H(x-0.5)] + D_B(x)f_H(x-0.5) \equiv \equiv D_{min(A,B)}f_D(x), \quad (13)$$

где $D_A(x)$ и $D_B(x)$ определяются выражениями (11) и (12),

$$f_H(x-0.5) = \begin{cases}1, & \text{если } x \le 0.5\\ 0, & \text{если } x > 0.5.\end{cases}$$

Легко видеть, что при использовании зависимостей (11)–(13) выполняются все условия нормировки: при $x \longrightarrow 0$ выделяются частицы фазы В размером $D_B(x \longrightarrow 0) \longrightarrow D_{minB}$ и при $x \longrightarrow 1$ выделяются частицы фазы А размером $D_A(x \longrightarrow 1) \longrightarrow D_{minA}$. С учетом зависимости размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора энергия границ раздела двух фаз имеет вид

$$\Delta H_{int}(x) = \frac{3}{2}N_A a_A^3|\gamma_A - \gamma_B|(2x-1)\frac{(1+kx)^3}{D(x)}\times \times\left\{\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}\left\{1-\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}, \quad (14)$$

где $D(x)$ определяется выражением (13). Вводя в (10) или (14) изменение периода решетки от температуры, получим энергию границ раздела как функцию состава и температуры $\Delta H_{int}(x, T)$.

Для анализа зависимости энергии границ раздела от состава x твердого раствора $A_{1-x}B_x$ удобно представить $\Delta H_{int}(x)$ как безразмерную величину $\Delta H^*_{int}(x)$:

$$\Delta H^*_{int}(x) = 2\Delta H_{int}(x)D_{min}/(3N_A a_A^3|\gamma_A - \gamma_B|) = = (2x-1)\frac{(1+kx)^3}{f_D(x)}\times \times\left\{\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}\left\{1-\frac{(1+kx)^3-1}{(1+k)^3-1}\right\}, \quad (15)$$

В (15) $f_D(x) \equiv 1$, когда размер частиц D = const и не зависит от x. Зависимость $\Delta H^*_{int}(x)$ показана на рис. 2. Если размер выделяющихся частиц не зависит от состава твердого раствора, то $\Delta H^*_{int} < 0$ при $x < 0.5$ и $\Delta H^*_{int} > 0$ при $x > 0.5$. Наибольшее значение ΔH^*_{int} достигается при $x \approx 0.8$. Поверхностная сегрегация выделяющейся примесной фазы приводит к уменьшению ее содержания в составе твердого раствора и термодинамически возможна, если такое изменение состава твердого раствора сопровождается понижением энергии Гиббса. Из рис. 2 видно, что данное условие выполняется

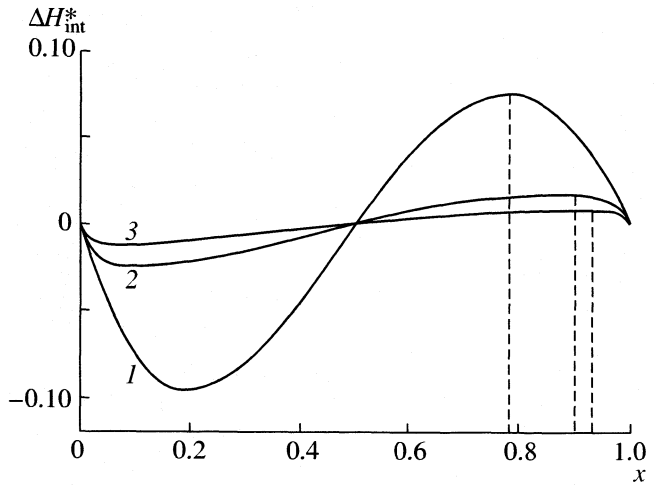


Рис. 2. Модельная энергия границ раздела $\Delta H^*_{int}(x) = 2\Delta H_{int}(x)D_{min}/(3N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|)$ как функция состава x твердого раствора $A_{1-x}B_x$ (расчет выполнен для $k = -0.078$); размер частиц выделяющейся фазы не зависит от состава: $D = D_{min} = \text{const}$ (*1*), зависимость $D(x)$ описывается функцией (13) с $y_b = 0.8$, $m = 20$ (*2*) и 50 (*3*). Сегрегация компонента А возможна только в области справа от пунктира, где уменьшение содержания компонента А в твердом растворе сопровождается понижением энергии границ раздела.

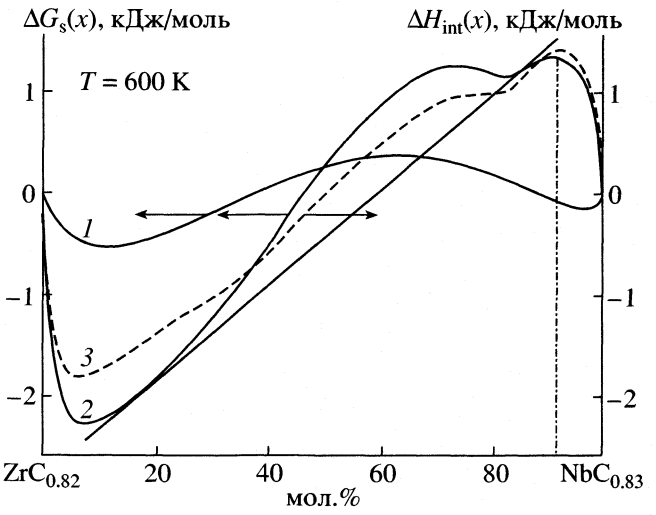


Рис. 3. Изотермы энергии смешения Гиббса (*1*, *2*) $G_s(x)$ и энергии границ раздела (*3*) твердых растворов системы $ZrC_{0.82}$–$NbC_{0.83}$ при 600 K; *1* – без учета, *2* – с учетом $\Delta H_{int}(x)$. Поверхностная сегрегация карбида $ZrC_{0.82}$ возможна в области справа от штрихпунктирной линии (при содержании карбида ниобия более 91.5 мол. %). В этой области уменьшение содержания $ZrC_{0.82}$ в твердом растворе сопровождается понижением энергии смешения Гиббса. Касательная к линии *2* определяет состав фаз, на которые, с учетом поверхностной сегрегации, распадается твердый раствор.

только для области $0.8 \le x < 1.0$. Это означает, что сегрегирующим компонентом может быть только компонент А, имеющий меньшую удельную поверхностную энергию. В реальных системах поверхностная сегрегация наблюдается в более узкой области $0.95–0.98 \le x < 1.0$. Учет зависимости размера частиц от состава твердого раствора заметно сужает область сегрегации (кривые *2* и *3* на рис. 2). Это подтверждает правильность предположения о наличии зависимости $D(x)$. Увеличение размера частиц выделяющейся фазы (рост величины m) сопровождается уменьшением абсолютной величины ΔH^*_{int} и сужением концентрационного интервала, в котором возможна поверхностная сегрегация.

С учетом энергии границ раздела $\Delta H_{int}(x)$ (14) энергия смешения Гиббса имеет вид

$$G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + \\ + \Delta H_{int}(x) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (16)$$

Значения удельной поверхностной энергии γ [14] и периода решетки a [9] карбидов MC_y, использованные для расчета энергии границ раздела (14) и энергии смешения (16) карбидных твердых растворов, приведены в таблице. Необходимые для этого же расчета энергии взаимообмена $B_s(x, T)$ карбидных твердых растворов взяты из [1, 9, 15].

На рис. 3 как пример показаны рассчитанные для T = 600 K концентрационные зависимости энергии границ раздела $\Delta H_{int}(x)$ (14) и энергии смешения $G_s(x)$ (16) распадающихся карбидных твердых растворов системы $ZrC_{0.82}$–$NbC_{0.83}$. Величина $D(x)$ найдена с использованием значений $y_b = 0.8$ и $m = 50$. Для сравнения дана изотерма свободной энергии смешения, рассчитанная без учета энергии $\Delta H_{int}(x)$. Как видно из рис. 3, при учете $\Delta H_{int}(x)$ на кривой энергии смешения помимо двух локальных минимумов, свидетельствующих о распаде твердого раствора на две фазы, появляется локальный максимум в области малого содержания карбида циркония. В случае поверхностной

Перид решетки (a), нм [9]) и удельная поверхностная энергия (γ, Дж/м^2 [14]) карбидов MC_y, использованные для расчета энергии границ раздела $\Delta H_{int}(x)$ твердых растворов

MC_y	a	γ	MC_y	a	γ	MC_y	a	γ	MC_y	a	γ
$TiC_{1.0}$	0.43260	2.22	$ZrC_{0.82}$	0.47011	2.13	$VC_{0.88}$	0.41660	2.44	$NbC_{0.83}$	0.44509	2.60
$ZrC_{0.98}$	0.46967	2.13	$HfC_{1.0}$	0.46410	2.29	$NbC_{1.0}$	0.44695	2.60	$TaC_{1.0}$	0.44560	2.73

сегрегации карбида циркония его содержание в твердом растворе уменьшается и энергия $G_s(x)$ понижается, т.е. система переходит в термодинамически устойчивое состояние. Из расчета следует, что поверхностная сегрегация возможна, если относительное молярное содержание карбида $ZrC_{0.82}$ составляет ≤0.085 (или содержание карбида ниобия $x \geq 0.915$). Это достаточно близко к экспериментальным данным [1–3], согласно которым, поверхностная сегрегация карбида циркония из твердого раствора наблюдалась при $x \leq 0.95$.

Аналогичные расчеты были выполнены для твердых растворов систем $VC_{0.88}$–NbC, $VC_{0.88}$–TaC, $ZrC_{0.98}$–TaC, HfC–TaC, HfC–NbC, в которых имеются области твердофазного распада и где возможна поверхностная сегрегация. Согласно полученным оценкам, в системах $VC_{0.88}$–NbC и $VC_{0.88}$–TaC сегрегирующим компонентом является карбид ванадия, в системе $ZrC_{0.98}$–TaC – карбид циркония, а в системах HfC–TaC и HfC–NbC на поверхности может сегрегировать карбид гафния.

Автор благодарен А.А. Рempелю за полезные советы по оценке площади поверхности раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рempель С.В., Гусев А.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1533.
2. *Рempель С.В., Гусев А.И.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 10. С. 1205.
3. *Рempель С.В., Гусев А.И.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 66.
4. *Wynblatt P., Ku R.C.* // Surf. Sci. 1977. V. 65. № 2. P. 511.
5. *Бурибаев И., Талипов Н., Нурманов Н.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2340.
6. *McCune R.C., Wynblatt P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 2. P. 111.
7. *Brown K.R., Bonnel D.A.* // Surf. Sci. 1998. V. 414. № 3. P. 341.
8. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
9. *Гусев А.И., Рempель А.А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
10. *Kieffer R., Nowothy H., Neckel A. et al.* // Monatsh. Chem. 1968. V. 99. № 3. P. 1020.
11. *Kieffer R.* // J. Inst. Metals. 1969. V. 97. № 6. P. 164.
12. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* // УФН. 1987. Т. 151. № 1. С. 67.
13. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. N.Y.: Wiley & Sons, 1966. P. 158.
14. *Warren R.* // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 10. P. 2489.
15. *Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.A.* Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds: Transition metal carbides, nitrides and oxides. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 2001. 607 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 446–452

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.15:541(64+515)

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИКАТИОНОВ РЯДА ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ АНТИМУТАГЕННУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2004 г. В. А. Александрова*, С. И. Кузина**, И. А. Шилова**, А. И. Михайлов**

Российская академия наук

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

***Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

E-mail: alfaim@icp.ac.ru (Kuzina S.I.)

Поступила в редакцию 26.11.2002 г.

Методом ЭПР исследован радиолиз антимутагенов на основе поликатионов ряда диаллилдиметиламмония. Показано, что усиление антимутагенной активности тройного сополимера (диаллилдиметиламмонийхлорид + акриловая кислота + гидразид галловой кислоты) по сравнению с двойным сополимером (диаллилдиметиламмонийхлорид + акриловая кислота) может быть связано не только со способностью тройного сополимера более эффективно ингибировать радикальные процессы, но и предотвращать разрушение полимерных цепей анионогенных звеньев, состоящих из акриловой кислоты.

В связи с глобальным радиационным загрязнением окружающей среды поиск веществ, способных защитить биологические объекты от мутагенных воздействий ионизирующей радиации является в настоящее время весьма актуальным. Одним из перспективных подходов к решению этой проблемы является создание полимерных защитных веществ на основе поликатионов. В подобных системах возможно сочетание таких ценных фармакологических свойств как пролонгированный характер действия, концентрация протектора вблизи мишени (вследствие электростатической адсорбции положительно заряженного полимера на отрицательно заряженной мембране клетки), а также широкий спектр полезной биологической активности, характерной для поликатионов (противоопухолевой, иммуностимулирующей и др.).

В [1, 2] на примере синтетических поликатионов ряда диаллилдиметиламмонийхлорида показано, что сочетание поликатионной природы полимерной матрицы и антирадикальной активности структурного фрагмента, включенного в боковую цепь макромолекулы, приводит к значительному усилению антимутагенной эффективности полимера. Исходным полимером для создания эффективных защитных систем выбран двойной сополимер (ДСП) N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ДАДМАХ) и акриловой кислоты (АК) состава 30 : 70 мол. %, для которого характерно сочетание умеренной антимутагенной эффективности в широком интервале используемых концентраций с относительно невысокой токсичностью и способностью защищать кроветворные функции костного мозга при действии γ-излучения [3]. В качестве веществ, усиливающих антирадикальную активность макромолекулы, использованы производные 2.6-ди(*трет*-бутил)фенола и галловой кислоты (ГК), способные образовывать относительно устойчивые радикалы феноксильного или семихинонного типов, обрывающие цепи свободнорадикальных реакций при γ-облучении.

Введение фрагментов ГК в небольшом количестве (1–2 мол. %) в структуру двойного сополимера ДАДМАХ и АК состава 30 : 70 мол. % приводит к значительному усилению антимутагенного эффекта модифицированного ДСП (93% по сравнению с исходным ДСП – 52%). Помимо этого, подобное модифицирование ДСП способствует созданию полимерной системы с выраженной антиокислительной активностью (в отличие от низкомолекулярных производных ГК, для которых в аналогичных условиях отмечен явный прооксидантный эффект [4]). Усиление антимутагенного эффекта при модифицировании ДСП (с использованием ГК) может быть обусловлено способностью такой системы ингибировать (в некоторой степени) развитие свободнорадикальных процессов, ответственных за мутагенез. Для проверки правильности этого предположения в настоящей работе методом ЭПР проведено исследование свободных радикалов, образующихся при низкотемпературном (77 K) радиолизе модифицированного ДСП, который можно рассматривать как тройной

сополимер (ТСП) ДАДМАХ, АК и непредельного производного гидразида ГК (ГГК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тройного сополимера (ТСП) осуществляли путем проведения полимераналогичных превращений сополимера ДАДМАХ и АК состава 30 : 70 мол. % с участием карбоксильной группы ДСП и аминогруппы ГГК в присутствии дициклогексилкарбодиимида. Более подробно условия синтеза ТСП, а также ДСП, полученного сополимеризацией ДАДМАХ и АК, и синтеза ГГК, методы их очистки, доказательство структуры и состава, приведены в [5]. Галловую кислоту марки "ч." перекристаллизовывали из воды, контролируя чистоту продукта по температуре плавления ($t_{пл}$ = 235°C).

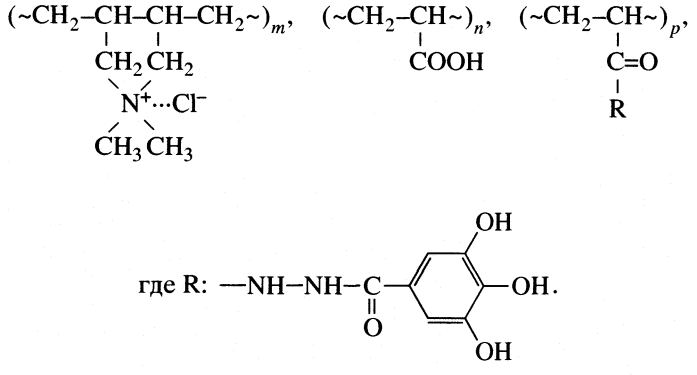
Гамма-радиолиз вакуумированных образцов полимеров и мономеров (навески 0.05–0.1 г) проводили при 77 K в вакууме в ампулах из бессигнального стекла СК-4б на установке "Гамма-ток 100" (источник излучения ^{60}Co). Для разогрева облученных образцов выше 77 K использовали термостат, охлаждаемый парами жидкого азота до заданной температуры.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3-х см диапазона ЭПР-21 при 77 K и мощности СВЧ поля ~10^{-4} Вт. Концентрацию радикалов определяли стандартным методом по спектрам ЭПР, используя в качестве эталона образец стабильного нитроксильного радикала с известным числом спинов. Абсолютная ошибка измерений, включая регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла ±15%, что обычно для метода ЭПР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании радиолиза ТСП основное внимание уделено количественным характеристикам процесса и природе образующихся парамагнитных центров (ПМЦ), т.е. радикальным и ион-радикальным интермедиатам. В качестве основного параметра выбран радиационно-химический выход образования ПМЦ (G_R), который определяли из кинетических кривых по начальной скорости накопления ПМЦ при 77 K. Применение низких температур (77 K) позволило учитывать практически все промежуточные частицы, индуцированные радиолизом, а при нагреве облученных (при 77 K) образцов до температуры ~20°C (и выше) можно было проследить за термическими превращениями радикалов и определить их реакционную способность и термостабильность.

Синтезированный ТСП состава $m : n : p$ = 30 : : 68 : 2 мол. % – сложная система, включающая звенья катионогенные (m), синтезированные из ДАДМАХ, анионогенные (n) – из АК и звенья p, содержащие ГГК:



С целью получения более полной информации о природе радикальных интермедиатов и оценки вклада каждого структурного фрагмента в общий радиационный выход радикалообразования исследован низкотемпературный радиолиз модельных систем, входящих в состав ТСП. В качестве моделей взяты: гомополимер поли(диаллилдиметиламмонийхлорид) (ПДАДМАХ), ДСП ДАДМАХ и АК (состава 30 : 70 мол. %), а также вещества, используемые для модификации ДСП, а именно ГГК и ГК.

Гомополимер ПДАДМАХ (или поликатион, ПК)

Накопление ПМЦ при низкотемпературном радиолизе ПДАДМАХ в вакууме происходит с радиационным выходом $G_R \cong 4.3$ на 100 эВ поглощенной энергии. Спектры ЭПР γ-облученного гомополимера при различных температурах приведены на рис. 1, спектры *1–3*. При 77 K спектр *1* представляет собой хорошо разрешенный квинтиплет с близким к биномиальному соотношением интенсивностей линий и расщеплением $\Delta H \approx$ ≈ 1.5 мТ. Однако по сравнению со спектрами, полученными при радиолизе водных растворов

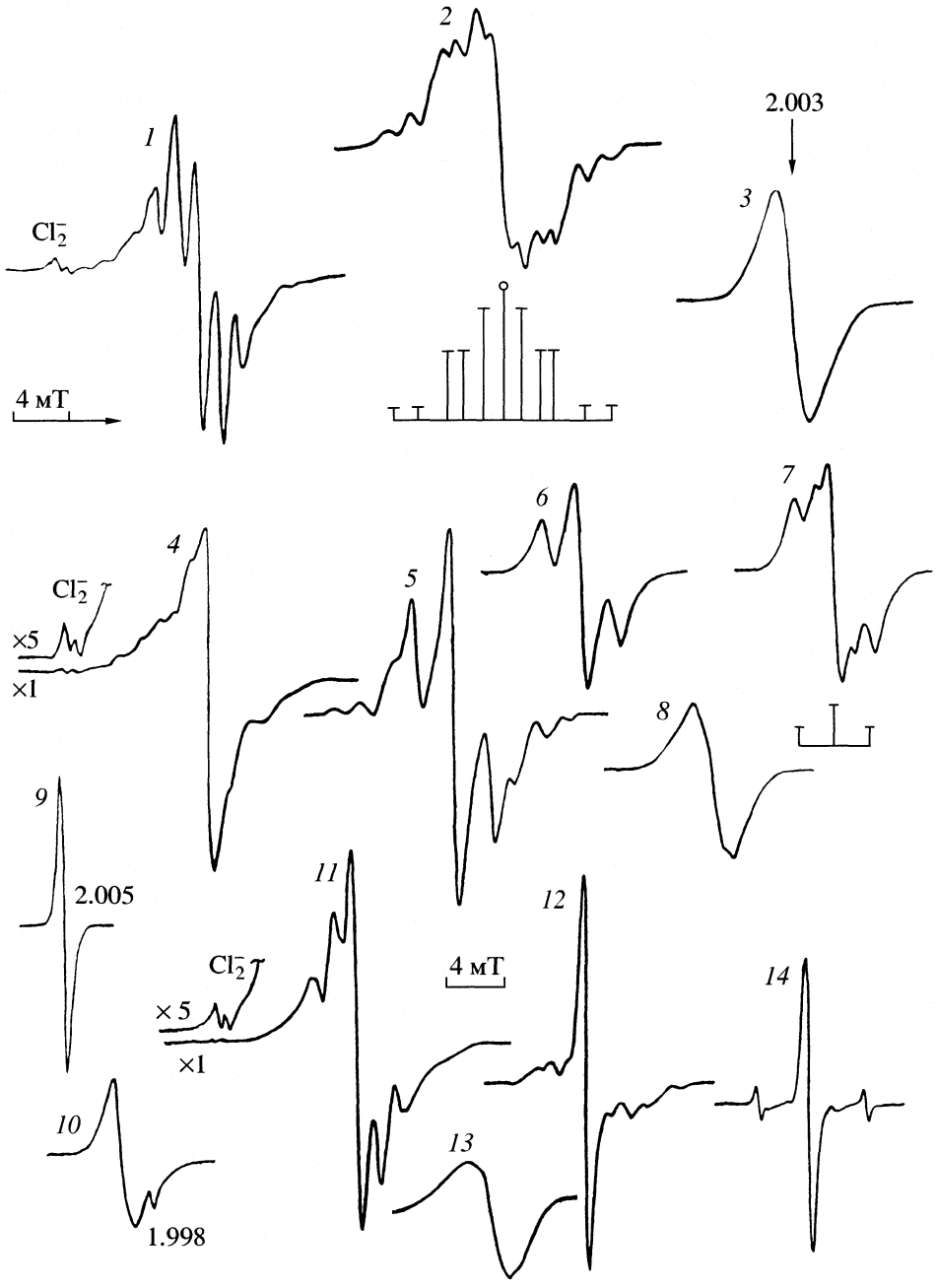
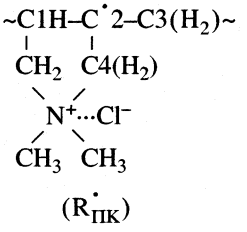


Рис. 1. Спектры ЭПР: гомополимера ПДАДМАХ, облученного при 77 (*1*) и разогретого до 300 (*2*) и 390 K (*3*); двойного сополимера ДАДМАХ и АК, облученного при 77 (*4*) и разогретого до 300 (*5*), 330 (*6*), 405 (*7*) и 430 K (*8*); гидразида галловой кислоты, облученного при 77 и разогретого до 300 (*9*) и 370 K (*10*); тройного сополимера ДАДМАХ, АК и ГГК, облученного при 77 (*11*) и разогретого до 300 (*12*) и 405 K (*13*); (*14*) – спектр ЭПР галловой кислоты после γ-облучения при 77 K и повышения температуры до 300 K. Условия радиолиза: доза 50 кГр, вакуум, 77 K. Регистрация спектров при 77 K (*1*, *4*, *11*) и 300 K.

ПДАДМАХ [6], в твердом поликатионе спектры разрешены менее четко. Со стороны низких полей в спектре видны компоненты сигнала ион-радикалов Cl_2^-, накопление которых происходит с радиационным выходом $G_{ион} \approx 0.35$ (1/100 эВ).

При повышении температуры облученных образцов линии Cl_2^- исчезают в области 255 K. При этом спектр приобретает форму квинтета (ΔH от 3.8 до 4.0 мТ) дублетов (ΔH от 1.9 до 2.0 мТ) с узкой синглетной линией в центре (ΔH = 1.0 мТ), и эта суперпозиция сигналов сохраняется до температуры ~20°C (спектр *2*). По величине констант сверхтонкого расщепления спектр *2* (рис. 1) соответствует сигналу ПМЦ, которые, согласно [6],

образуются при диссоциации C2–H-связи в пирролидиний-цикле:



Соотношение интенсивностей пятикомпонентного спектра 2 близко к биномиальному, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона в радикале $R^{\bullet}_{ПК}$ с четырьмя эквивалентными β-протонами: три протона на атомах C1–C3 и один – на C4, которые дают спектральное расщепление ΔH от 3.8 до 4.0 мТ. Дополнительное расщепление каждой линии на две (с ΔH от 1.9 до 2.0 мТ) обязано взаимодействию неспаренного электрона с оставшимся на C4 β-протоном.

Биномиальное соотношение интенсивностей линий квинтиплета указывает также на то, что спектр *2* (рис. 1) является индивидуальным спектром и принадлежит одному сорту радикальных частиц ($R^{\bullet}_{ПК}$). Малоинтенсивная синглетная линия в центре спектра (с ΔH = 1.0 мТ и g = 2.003) по своим параметрам соответствует сигналам полиеновых радикалов ($R^{\bullet}_{П}$), имеющих сопряженные C–C-связи. По-видимому, эти частицы в небольшом количестве (~2%) образуются при низких температурах за счет радиолитического отрыва водорода от C–H-групп и образования двойных связей в полимерной цепи.

Таким образом, общий спектр облученного при 77 K гомополимера состоит, по крайней мере, из трех сигналов: спектра радикала $R^{\bullet}_{ПК}$ (90%), сигнала Cl_2^- (~8%) и синглета $R^{\bullet}_{П}$ (~2%). При температуре ~20°C стабилизируются практически только радикалы $R^{\bullet}_{ПК}$ (рис. 1, спектр *2*); при температуре ~393 K спектр *2* превращается в изотропный синглет с $\Delta H \approx 3.0$ мТ (спектр *3*), который при 450 K сужается до ΔH = 2.0 мТ.

Появление синглета и его сужение свидетельствуют о протекании вторичных радикальных реакций, приводящих к появлению ненасыщенности в полимерной цепи, и стабилизации более устойчивых радикалов с сопряженными связями. Число (N) двойных связей в радикалах с сопряжением оценили по эффективной ширине синглетной линии (ΔH), связанной с N соотношением [7]: $N \geq 1 + [(\Delta H_0)/(\Delta H)]^2$; ΔH_0 = 2.25 мТ – константа сверхтонкого расщепления, соответствующая взаимодействию неспаренного p-электрона с ядром водорода на фрагменте C–H. При ΔH = 2.0 мТ количество двойных связей $N \geq 2$ и такая длина сопряжения соответствует аллильным радикалам. Следовательно, при нагреве облученного ПК, наряду с процессами гибели, часть радикалов $R^{\bullet}_{ПК}$ превращается в более стабильные аллильные радикалы $R^{\bullet}_{АЛЛ}$. Их количество при 450 K не превышает 5%, что следует из приведенной на рис. 2, *1* зависимости от температуры общей концентрации ПМЦ облученного гомополимера.

Необходимо отметить, что метильный радикал $CH_3^{\bullet}$ и радикальные центры на азоте по спектрам ЭПР незаметны, хотя образование Cl_2^- является свидетельством участия атома азота в генерации радикальных центров. В отличие от водных растворов ПДАДМАХ, где атомарный хлор, согласно [6], образуется по реакции Cl^- с катион-радикалами H_2O^+, а затем, присоединяя Cl^-, превращается в Cl_2^-, при радиолизе твердого ПДАДМАХ образование Cl_2^- является, очевидно, результатом реакций атомарного хлора и иона Cl^-:

$$Cl^- + \gamma \longrightarrow Cl^{\bullet} + e^-;$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \longrightarrow Cl_2^-.$$

Таким образом, радиационное воздействие на ПДАДМАХ приводит к диссоциации C–H-связей в пирролидиний-циклах и образованию алкильных радикалов $R^{\bullet}_{ПК}$ и ион-радикалов Cl_2^-. Основным направлением термических превращений $R^{\bullet}_{ПК}$ является отрыв водорода от C–H-групп и образование сопряжения в полимерной цепи.

Двойной сополимер (ДСП)

Накопление ПМЦ при низкотемпературном радиолизе двойного сополимера ДАДМАХ и АК происходит с радиационным выходом $G_R \approx 4.2$ (1/100 эВ) и $G_{ион} \approx 0.05$. Спектр ЭПР при 77K приведен на рис. 1, спектр *4*. После удаления сигнала

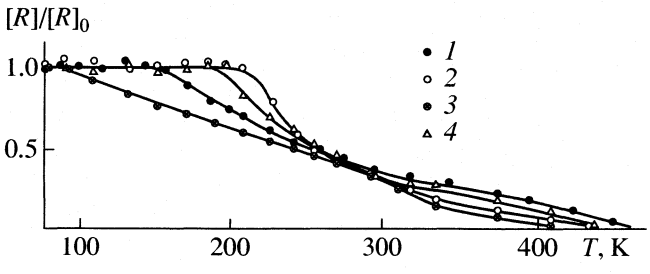
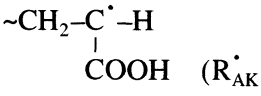


Рис. 2. Зависимости концентрации парамагнитных центров от температуры при разогреве облученных (дозой 50 кГр при 77 K) образцов гомополимера (*1*), двойного сополимера ДАДМАХ и АК (*2*), гидразида галловой кислоты (*3*) и тройного сополимера ДАДМАХ, АК и ГГК (*4*).

Cl_2^- (при ~255 K) и нагревания образца до температуры ~20°C общий спектр превращается в спектр *5*, в котором по СТС с ΔH = 3.8–4.0 мТ и ΔH = 1.9–2.0 мТ можно выделить сигнал радикалов $R^{\bullet}_{ПК}$. При ~330 K (60°C) спектр *5* превращается в триплет (ΔH от 2.6 до 2.7 мТ) с усиленным (по сравнению с биномиальным соотношением) центральным компонентом, что указывает на присутствие небольшой примеси синглета (рис. 1, спектр *6*). Последний выделяется более четко на фоне биномиального триплета при повышении температуры до 408 K (135°C) (спектр *7*) и, согласно ширине линии и величине *g*-фактора (ΔH = = 1.0 мТ, g = 2.003), может быть отнесен к полиеновым радикалам $R^{\bullet}_{П}$. При ~430 K спектр *7* трансформируется в несимметричную синглетную линию шириной $\Delta H \approx$ 3.0 мТ и g = 2.003 (рис. 1, спектр *8*), что свидетельствует о процессе образования двойных связей в полимерной цепи.

Триплетный спектр с расщеплением ΔH = 2.6–2.7 мТ по своим параметрам согласуется с триплетом концевых радикалов, наблюдаемых в АК при разогреве выше температуры ~20°C радиолизованных образцов [8], и при низкотемпературной радиационной полимеризации АК [9]:



$(R^{\bullet}_{АК})$.

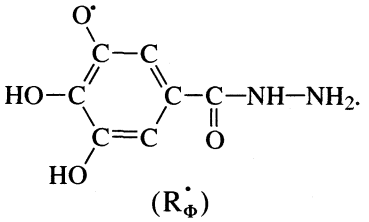
В равновесной конформации радикала $R^{\bullet}_{АК}$ один из β-протонов группы CH_2 не принимает участия в сверхтонком расщеплении и с неспаренным электроном взаимодействует один α- и один β-протоны, в результате чего в спектрах ЭПР регистрируется биномиальный триплет с ΔH = 2.6–2.7 мТ [9]. Поскольку элементы триплета заметны в центральной части спектра γ-облученного ДСП после исчезновения сигнала Cl_2^- (т.е. при ~255 K), то следует допустить, что образование $R^{\bullet}_{АК}$ происходит при низких температурах (возможно, даже при 77 K) вследствие разрыва полимерных цепей из АК. При температуре же ~20°C стабилизируются радикалы: $[R^{\bullet}_{ПК}] \approx 53\%$, $[R^{\bullet}_{АК}] \approx 45\%$, $[R^{\bullet}_{П}] \approx 2\%$. После гибели $R^{\bullet}_{ПК}$ радикалы $R^{\bullet}_{П}$ и $R^{\bullet}_{АК}$ сохраняются в облученных образцах до ~430 K (~200°C). Зависимость от температуры общей концентрации ПМЦ γ-облученного ДСП приведена на рис. 2, *2*.

Таким образом, при γ-облучении ДСП интенсивнее разрушаются звенья поликатиона, и в меньшей степени – акриловой кислоты, хотя в ДСП звеньев поликатиона в 2 раза меньше, чем АК. Триплет концевых радикалов $R^{\bullet}_{АК}$, заметный в общем спектре при ~255 K, свидетельствует о низкотемпературных разрывах полимерных цепей. Введение анионогенных звеньев АК практически никак не отражается на величине общего выхода G_R, но, по-видимому, подавляет ионную составляющую радиолиза, поскольку радиационный выход Cl_2^- снижается в ~7 раз.

Гидразид галловой кислоты (ГГК)

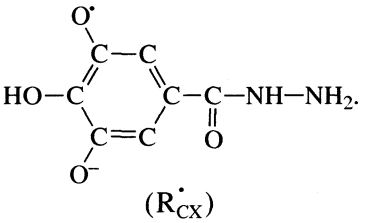
При низкотемпературном (77 K) радиолизе ГГК накопление ПМЦ происходит с радиационным выходом $G_R \approx 0.55$ (1/100 эВ). Спектр ЭПР – изотропный синглет шириной ΔH = 0.7 мТ и g = = 2.005 (рис. 1, спектр *9*), параметры которого соответствуют спектру радикалов с сопряженными связями. При повышении температуры облученных образцов интенсивность синглета медленно уменьшается (рис. 2, *3*), но форма сохраняется неизменной вплоть до температуры ~20°C.

ПМЦ в гидразиде галловой кислоты могут появляться вследствие разрыва O–H-связей и образования феноксильных радикалов:



$(R^{\bullet}_{Ф})$

Из-за делокализации спиновой плотности по цепи сопряжения, включающей бензольное кольцо и электронодонорную азотсодержащую группу, феноксильные радикалы ($R^{\bullet}_{Ф}$) в твердой фазе регистрируются в виде узких синглетных линий без признаков СТС [10]. В области 370 K, когда общая концентрация ПМЦ снижается до ~7%, синглетный спектр сужается до 0.5 мТ и на нем появляется компонент при g = 1.998 (рис. 1, спектр *10*). Главные значения *g*-тензора (g_x = 2.003; g_y = 2.001; g_z = 1.998) близки к магнитно-резонансным параметрам радикалов хинонного типа, причем по величине анизотропии $\Delta g_{xy} = g_x - g_y = 0.002$ полученный спектр соответствует ион-радикалам *м*-семихинона [11]:



$(R^{\bullet}_{СХ})$

По-видимому, образование семихинонных радикалов происходит при низких температурах, но более интенсивный и широкий синглет феноксильных

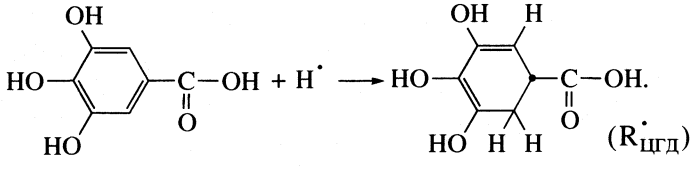
радикалов закрывает спектр семихинона. В облученных образцах $R^{\bullet}_{CX}$ сохраняются до ~470 K.

Таким образом, при радиолизе ГГК накопление радикалов менее эффективно, что связано с наличием ароматического кольца, способного рассеивать энергию возбуждения без химического разрушения вещества [12]. Образование устойчивых радикалов феноксильного и семихинонного типов свидетельствует о том, что гидразид галловой кислоты может быть эффективным ингибитором радикальных процессов.

Тройной сополимер (ТСП)

При низкотемпературном радиолизе тройного сополимера ДАДМАХ, АК и непредельного производного ГГК накопление ПМЦ происходит с радиационным выходом $G_R \approx 2.5$ и $G_{ион} \approx 0.07$ (1/100 эВ). Спектр ЭПР при 77 K – хорошо разрешенный квинтиплет с расщеплением $\Delta H = 1.5$ мТ и усиленным центральным компонентом (рис. 1, спектр *11*). После удаления Cl_2^- (при ~255 K) и повышения температуры до 300 K спектр приобретает вид, как на рис. 1, спектр *12*. Признаки СТС с расщеплением $\Delta H = 3.8$–4.0 мТ и $\Delta H = 1.9$–2.0 мТ свидетельствуют о присутствии радикальных центров $R^{\bullet}_{ПК}$, а интенсивная синглетная линия в центре спектра (с $\Delta H = 0.7$ мТ и $g = 2.003$) принадлежит, очевидно, радикалам, образующимся в звеньях гидразида галловой кислоты. Признаков триплетного сигнала от звеньев АК в общем спектре при температуре 255 K и выше незаметно. Следовательно, при температуре ~20°C стабилизируются радикалы $R^{\bullet}_{ПК}$ (~67%) и $R^{\bullet}_{Ф}$ (~33%). При нагреве облученного ТСП до 408 K (135°C) спектр 12 трансформируется в несимметричный синглет шириной $\Delta H \approx 3.0$ мТ (рис. 1, спектр *13*), принадлежащий, по-видимому, стабильным радикалам феноксильного или семихинонного типов. Концентрация этих частиц не превышает 2% от исходной. Зависимость от температуры общей концентрации ПМЦ γ-облученного ТСП приведена на рис. 2, *3*.

Таким образом, гидразид галловой кислоты, введенный в ТСП в количестве 2%, снижает радиационный выход ПМЦ, G_R, по сравнению с радиационным выходом для ДСП в ~1.7 раза и, соответственно, повышает радиационную устойчивость системы, что согласуется также с увеличением антимутагенной активности ТСП. При этом радиационная нагрузка на звенья пирролидиния в ряду гомополимер–ДСП–ТСП практически не снижается. Но самым существенным отличием радиолиза ТСП от радиолиза ДСП является отсутствие концевых радикальных центров в звеньях акриловой кислоты (а, следовательно, и разрывов полимерных цепей). Введение структурных фрагментов ГГК в боковую цепь полимера увеличивает стабильность анионогенных звеньев, хотя не оказывает влияния на процессы радиолиза катионогенной составляющей. Усиление антимутагенной активности ТСП (до 93%) по сравнению с активностью ДСП (53%) обусловлено, по-видимому, не только способностью ТСП более эффективно ингибировать радикальные процессы, но и предотвращать разрушение анионогенных звеньев за счет введения в боковую цепь ДСП структурных фрагментов ГК. В подтверждение этого следует отметить одну особенность звеньев, содержащих ГК, которая была отмечена нами при исследовании низкотемпературного радиолиза галловой кислоты. При γ-облучении ГК фенольные кольца способны захватывать атомы H с образованием (радиационный выход $G_R \approx 0.15$) устойчивых до температуры ~20°C радикалов циклогексадиенильного типа:



Характерный триплет с расщеплением $\Delta H =$ $= 4.0$ мТ радикала $R^{\bullet}_{ЦГД}$ приведен на рис. 1, спектр *14*. Усиленный центральный компонент спектра указывает на присутствие синглетных линий радикалов феноксильного и семихинонного типов. Можно полагать, что в водной среде (характерной для биологических систем) в присутствии ионов HO^-, H^+, Cl^-, радикалов и атомов $H^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$ звенья галловой кислоты будут связывать активные частицы H и Cl, образуя устойчивые радикалы, и, тем самым, повышать стабилизирующую способность ТСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова В.А., Котлярова Е.Б., Один А.П. и др.* // Радиобиология. 1995. Т. 35. Вып. 5. С. 746.

2. *Alexandrova V.A., Ryzkov D.V., Obukhova G.V. et al.* // Macromol.Symp. 1998. V. 130. P. 1.

3. *Шевченко В.А., Бахитова Л.М., Островская Л.А. и др.* // Патент 1808015. Бюлл. изобретений 1993. № 13.

4. *Alexandrova V.A., Domnina N.S., Odin A.P. et al.* // Int.Symp. New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation. Saint-Peterburg, 1997. P. 126.

5. *Один А.П.* Физико-химические основы получения антимутагенных полиэлектролитов ряда диметилдиаллиламмония: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1999 г.

6. *Александрова В.А., Белевский В.Н., Один А.П., Топчиев Д.А.* // Докл. АН. 1996. Т. 348. № 1. С. 51.

7. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение ЭПР в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 230 с.

8. *Милинчук В.К., Клиншонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.

9. *Большаков А.И., Кузина С.И., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 123.

10. *Кузина С.И., Демидов С.В., Денисов Н.Н., Михайлов А.И.* // Изв. АН. Сер.хим. 1999. № 2. С. 335.

11. *Брезгунов А.Ю., Дубинский А.А., Полуэктов О.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 65.

12. *Чарлсби А.* Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 350 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 453–457

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И АЛКАНОВ СИСТЕМОЙ H_2O_2–ДИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС Mn(IV)–УКСУСНАЯ КИСЛОТА

© 2004 г. Ю. Н. Козлов*, Д. Манделли**, К. Б. Войтиски**, Г. Б. Шульпин*

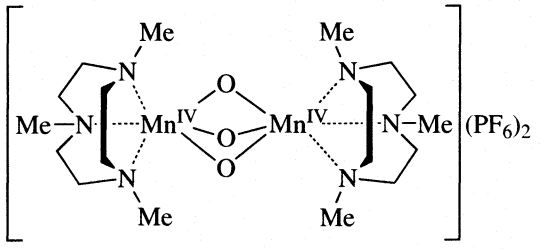
*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

**Католический университет, Кампинаса, штат Сан Паулу, Бразилия

Поступила в редакцию 14.07.2003 г.

Исследованы эпоксидирование децена-1 и гидропероксидирование циклогексана на воздухе системой, состоящей из пероксида водорода, димерного комплекса марганца(IV) $[LMn(O)_3MnL](PF_6)_2$, где L = 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан (как катализатора) и уксусной кислоты (как необходимого сокатализатора) в ацетонитриле при 25°C. Показано, что процессы окисления алкана и выделения кислорода, с одной стороны, и эпоксидирования олефина, с другой стороны, индуцируют различные промежуточные частицы. Предположено, что эпоксидирование протекает с участием оксо-гидроксипроизводного марганца $[LMn^{V}(=O)(O)_2(HO)Mn^{IV}L]^{2+}$, в то время как за окисление алкана и выделение кислорода ответствен ди(гидроперокси)комплекс марганца $[LMn^{III}(OOH)(O)_2(HOO)Mn^{IV}L]^{+}$.

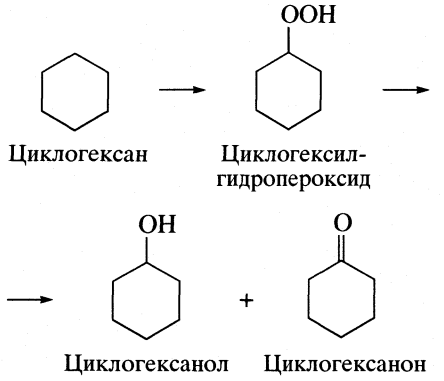
Ранее нами обнаружено, что биядерный комплекс (A) марганца(IV) с макроциклическим азотсодержащим лигандом 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном (L) $[LMn(O)_3MnL](PF_6)_2$



(A)

эффективно катализирует окисление насыщенных углеводородов, олефинов, вторичных спиртов и сульфидов пероксидом водорода в ацетонитриле при комнатной и более низких температурах [1–9] (см. также [10–12]). Обязательным является присутствие органической кислоты, в частности, уксусной.

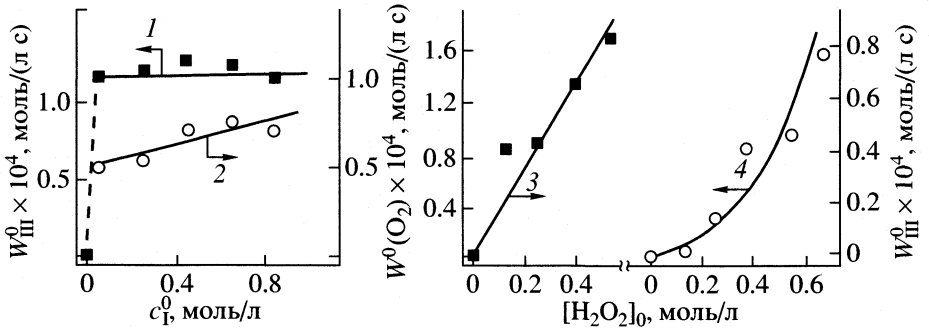
Окисление органических субстратов (оксигеназная активность) сопровождается "непродуктивным" разложением пероксида водорода с образованием молекулярного кислорода и воды (каталазная активность). Окисление алкана (RH, например, циклогексана CyH), приводит к образованию в основном алкилгидропероксида (ROOH), постепенно разлагающегося в ходе процесса, что дает соответствующие карбонильные соединения (кетон или альдегид) и спирт:



Задача данного исследования – изучение эпоксидирования олефинов (на примере децена-1) с целью выяснения механизма индуцирования процесса и его связи с механизмами окисления циклогексана и разложения пероксида водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса A описан в [13, 14]. Пероксид водорода вводили в реакцию в виде 30%-ного раствора в воде. Все эксперименты проводили в стеклянном термостатированном сосуде. Объем реакционного раствора был 5 мл, температура 25°C. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0.1 мл), которые обрабатывали избытком твердого трифенилфосфина для определения продуктов окисления алкана (см. [10–12]) либо твердым диоксидом марганца для удаления избытка пероксида

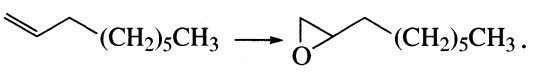


Эпоксидирование децена-1 (I), катализируемое комплексом А (5×10^{-5} моль/л) в присутствии CH_3COOH (0.25 моль/л). Зависимости от начальной концентрации децена-1 при $[H_2O_2]_0 = 0.65$ моль/л (*1*, *2*) и от начальной концентрации H_2O_2 при $c^0_1 = 0.25$ моль/л (*3*, *4*) начальной скорости эпоксидирования (*1*, *3*) и одновременного с эпоксидированием выделения O_2 (*2*, *4*).

водорода при определении продуктов превращения децена. Обработанные таким образом образцы анализировали методом газожидкостной хроматографии. Анализ проводили на приборе Hewlett-Packard Series 5890-II с армированным кварцем инжектором и кварцевой колонкой с Carbowax 20M (25 м × 0.2 мм; 0.2 мкм), газ-носитель–гелий. Калибровку хроматограмм проводили с использованием образцов соединений, являющихся продуктами окисления циклогексана. В экспериментах по определению скорости выделения молекулярного кислорода объем выделившегося газа измеряли газоволюмометрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее на основании данных по селективности и кинетике окисления алканов мы пришли к выводу [5], что частицей, индуцирующей окисление насыщенных углеводородов RH, является не гидроксильный радикал $HO^{\bullet}$. Было предположено, что окисление алканов связано с образованием димерного смешанно-валентного оксо-пероксокомплекса Mn(IV)Mn(V). В настоящей работе мы нашли, что обсуждаемая система эффективно не только окисляет насыщенные углеводороды, но и эпоксидирует олефины, в частности, децен-1 по схеме:



(децен-1) (эпоксид децена-1)

Наблюдаемые кинетические закономерности реакции эпоксидирования отличны от тех, что ранее мы нашли для случая гидропероксидирования циклогексана [5]. В связи с этим возникло предположение, что процессы окисления алкана и эпоксидирования олефина индуцируют различные промежуточные частицы, возникающие при каталитическом разложении пероксида водорода комплексом А в присутствии уксусной кислоты. С целью подтверждения этого предположения и предпринято настоящее исследование.

Линейная зависимость скорости окисления циклогексана CyH от его начальной концентрации [5] означает, что лишь малая доля возникающих в системе окисляющих частиц X взаимодействует с алканом. В то же время характер зависимости начальной скорости эпоксидирования децена-1 от его начальной концентрации (рисунок, кривая *1*) показывает, что уже при малой концентрации олефина все возникающие в системе частицы, способные эпоксидировать ненасыщенный субстрат, взаимодействуют с олефином. Если и в первом, и во втором случаях окисляющая частица одна и та же, то следует принять, что константа скорости взаимодействия X с олефином гораздо больше, чем с алканом. В соответствии с этим, следовало бы ожидать, что добавки олефина должны подавлять окисление циклогексана, а добавки алкана – слабо влиять на эпоксидирование децена-1.

Проведенные эксперименты по конкурирующему окислению децена-1 и циклогексана (таблица) показали, что в идентичных условиях, во-первых, скорость эпоксидирования децена-1 при его концентрации 0.15 моль/л в ~4 раза больше скорости образования циклогексилгидропероксида из циклогексана при $[CyH]_0 = 0.23$ моль/л. Во-вторых, добавки циклогексана практически не влияют на скорость эпоксидирования. Наконец, в-третьих (и это самое важное), добавки децена-1 при такой его концентрации, когда акцептируются все частицы, индуцирующие эпоксидирование, слабо влияют на скорость окисления циклогексана. Эти результаты указывают на то, что процессы окисления алкана и эпоксидирования олефина индуцируются различными частицами, возникающими в ходе каталитического разложения пероксида водорода димерным комплексом А.

Окисление децена (I), циклогексана (II) и их смеси пероксидом водорода, катализируемое комплексом A и уксусной кислотой

t, мин	I + II			I	II	
	III	IV	V	III	IV	V
2	0.009	0.002	0.0004	0.004	0.000	0.000
5	0.040	0.009	0.0010	0.060		
7	0.050	0.012	0.0015	0.066	0.022	0.003
10	0.082	0.019	0.0030	0.096	0.026	0.003
15	0.091	0.024	0.0045	0.090	0.031	0.005
20	0.102	0.029	0.0075	0.088	0.049	0.009
30	0.112	0.038	0.0100	0.102	0.057	0.013
60	0.093	0.040	0.0150	0.080	0.063	0.020
120	0.105	0.044	0.0200	0.087	0.069	0.023
$W^0 \times 10^6$	160	40		180	60	

Примечание. Во всех опытах $c_I^0 = 0.15$ моль/л, $c_{II}^0 = 0.23$ моль/л, [A] = 10^{-4} моль/л, [CH_3COOH] = 0.25 моль/л, [H_2O_2]$_0$ = 0.65 моль/л (30%-ный водный раствор), 25°C. Концентрации всех продуктов реакции измерялись после восстановления реакционного раствора трифенилфосфином; W^0 – начальная скорость реакции, определяемая по накоплению во времени эпоксида децена-1 (III) или суммы циклогексанола (IV) и циклогексанона(V), моль/(л с).

В пользу предположения о различной природе частиц, индуцирующих эпоксидирование олефина и окисление алкана, свидетельствуют и другие кинетические данные. Так, зависимость начальной скорости выделения кислорода и окисления циклогексана от [H_2O_2]$_0$ квадратична (см. [5]), в то время как скорость эпоксидирования пропорциональна концентрации H_2O_2 (рисунок, кривая *3*). При этом скорость выделения O_2 в присутствии децена-1 пропорциональна квадрату концентрации H_2O_2 (кривая *4*). Поскольку $W(O_2)$ практически не зависит от концентрации децена-1 (кривая *2*), следует полагать, что эпоксидирование и выделение кислорода представляют собой различные маршруты процесса, реализующиеся с участием различных активных частиц.

Влияние добавок уксусной кислоты на скорости выделения кислорода $W(O_2)$, образования циклогексилгидропероксида W(CyOOH) и образования эпоксида W_{III} одинаково, т.е. кислота влияет на общую для всех трех процессов начальную стадию формирования катализатора Cat из его предшественника, комплекса A:

$$A \underset{K_0}{\overset{CH_3COOH,\ H_2O_2}{\rightleftharpoons}} Cat. \qquad (0)$$

Принимая во внимание все полученные кинетические данные, можно предложить следующую кинетическую схему процесса эпоксидирования олефина и окисления алкана с участием четырех интермедиатов (Int):

$$Cat + H_2O_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Int_1, \qquad (1)$$

$$Int_1 \overset{K_2 = k_2/k_{-2}}{\rightleftharpoons} Int_2, \qquad (2)$$

$$Int_1 + H_2O_2 \overset{K_3}{\rightleftharpoons} Int_3, \qquad (3)$$

$$Int_3 \overset{K_4}{\rightleftharpoons} Int_4, \qquad (4)$$

$$Int_2 + I \xrightarrow{k_5} III, \qquad (5)$$

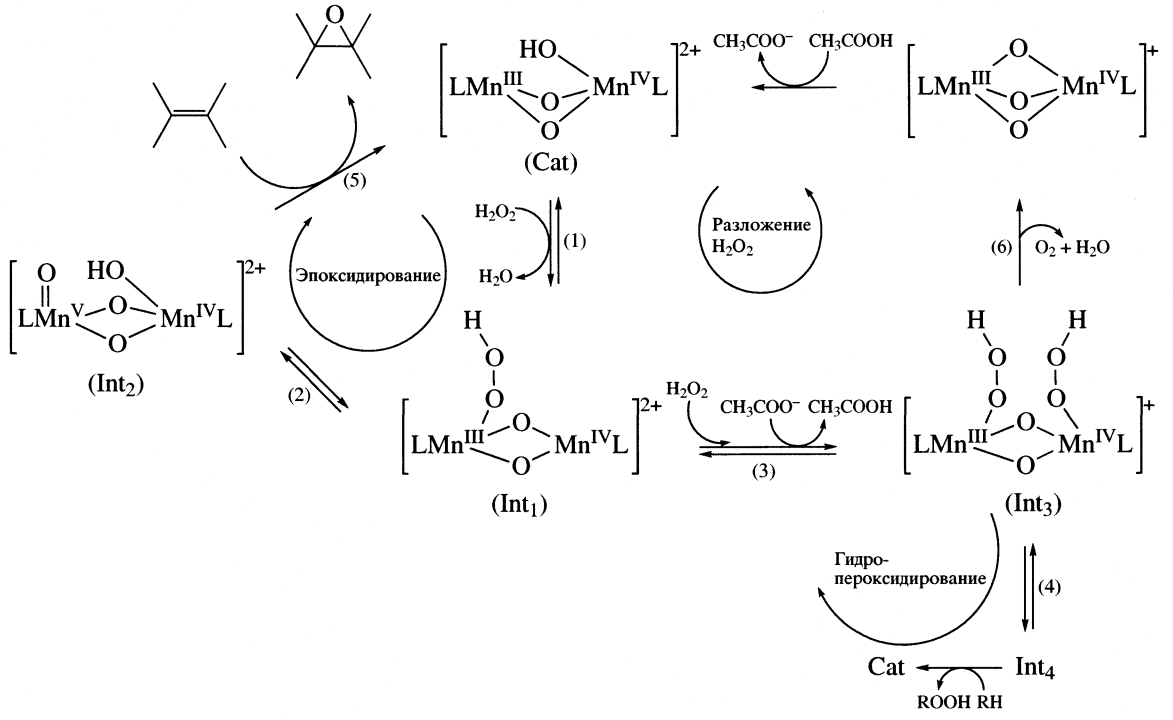
$$Int_3 \xrightarrow{k_6} O_2, \qquad (6)$$

$$Int_4 + CyH \xrightarrow{k_7} \ldots \xrightarrow{O_2} CyOOH. \qquad (7)$$

Данная схема предполагает, что возникающие в ходе последовательных превращений комплекса A интермедиаты проявляют различную реакционную способность в отношении алкана, с одной стороны, и олефина, с другой стороны. Как предполагалось ранее [5], каталитически активная частица Cat может возникать при взаимодействии исходной формы комплекса A с уксусной кислотой и молекулой H_2O_2, и таковой частицей может выступать $[LMn^{III}(O)_2(HO)Mn^{IV}L]^{2+}$. Взаимодействие этой частицы с молекулой пероксида водорода (1) может приводить к возникновению Int_1 – гидропероксидного производного биядерного комплекса $[LMn^{III}(OOH)(O)_2Mn^{IV}L]^{2+}$. Интермедиат Int_1 превращается в Int_2, например, в оксопроизводное Mn(V) $[LMn^{V}(=O)(O)_2(HO)Mn^{IV}L]^{2+}$. Интермедиат Int_2 способен легко реагировать с олефином, эпоксидируя его по реакции (5) (см. работы по механизму эпоксидирования олефинов высоковалентными производными переходных металлов [15–19]).

Экспериментально наблюдавшиеся первый порядок по H_2O_2 и нулевой порядок по олефину согласуются с таким предположением. В другом канале Int_1 реагирует еще с одной молекулой H_2O_2, что приводит в присутствии ацетат-иона к образованию дигидродипероксидного производного биядерного комплекса Int_3, например, $[LMn^{III}(OOH)(O)_2(HOO)Mn^{IV}L]^+$. Интермедиат Int_3 реагирует в свою очередь по двум каналам: либо распадается по каталазному механизму (6) с образованием дикислорода, либо превращается в интермедиат Int_4, активный в гидропероксидировании алкана (7), например, в гидропероксиоксопроизводное $[LMn^V(=O)(O)_2(HOO)Mn^{IV}L]^{2+}$. Второй порядок по H_2O_2 как в реакции выделения дикислорода, так и в гидропероксидировании алкана [5] согласуется с такой гипотезой.

Сложнее объяснить в рамках этой гипотезы то, что интермедиаты Int_2 и Int_4 проявляют селективность в отношении атаки на олефин и алкан соответственно. В частности не совсем понятно, почему Int_4 может проявлять слабую активность в реакции с олефином. Гипотетический цикл эпоксидирования олефина и одновременного выделения дикислорода, а также окисления циклогексана, представлен ниже:



В приведенной схеме предполагается, что интермедиат Int_2 образуется из Int_1 при формально внутримолекулярном переносе гидроксильного аниона от иона Mn(III) на соседний ион Mn(IV) с образованием оксо-Mn(V)-гидрокси-Mn(IV)-производного. Цикл для гидропероксидирования алкана обсуждался ранее [5], причем интермедиатам Cat, Int_1, Int_3 и Int_4 соответствуют промежуточные частицы **4**, **5**, **6** и **8** на схеме 2 из [5].

Анализ схемы (1)–(7) в квазистационарном приближении для Int_2 и квазиравновесных приближениях для Cat, Int_1, Int_3 и Int_4 с учетом условия

$$[\text{Cat}] \gg [\text{Int}_n], \text{ где } n = 1, 2, 3, 4,$$

позволяет получить при фиксированной концентрации уксусной кислоты (0.25 моль/л) следующие выражения для начальных скоростей эпоксидирования, выделения O_2 и образования CyOOH:

$$W^0_{\text{III}} = \frac{dc_{\text{III}}}{dt} = \frac{k_5 k_2 K_1 [\text{Cat}][\text{H}_2\text{O}_2]c_{\text{I}}}{k_{-2} + k_5 c_{\text{I}}}, \quad (8)$$

$$W^0(\text{O}_2) = d[\text{O}_2]/dt = k_6 K_3 K_1 [\text{Cat}][\text{H}_2\text{O}_2]^2, \quad (9)$$

$$W^0(\text{CyOOH}) = d[\text{CyOOH}]/dt = \\ = k_7 K_4 K_3 K_1 [\text{Cat}][\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{CyH}]. \quad (10)$$

Из данных рисунка следует, что $k_{-2} \ll k_5 c_{\text{I}}$ при $c_{\text{I}} > 0.05$ моль/л, и таким образом,

$$dc_{\text{III}}/dt = k_2 K_1 [\text{Cat}][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (11)$$

С учетом того, что согласно (0) концентрация Cat прямопропорциональна концентрации исходного катализатора, т.е. $[\text{Cat}] = \alpha[\text{A}]_0$, из (9)–(11) были рассчитаны эффективные константы скоро-

сти процессов эпоксидирования ($k_{III}^{эф} = k_2K_1\alpha = 2.8$–$3.7$ моль$^{-1}$ л с$^{-1}$) выделения O_2 ($k^{эф}(O_2) = k_6K_3K_1\alpha = 2.8$–$7.0$ моль$^{-2}$ л^2 с$^{-1}$) и образования CyOOH ($k^{эф}$(CyOOH) $= k_7K_4K_3K_1\alpha = 6.2$–$4.1$ моль$^{-3}$ л^3 с$^{-1}$).

В соответствии с полученными кинетическими выражениями, скорости всех процессов прямо пропорциональны концентрации катализатора A. Из (9)–(11) следует, что отношение скоростей процессов эпоксидирования и выделения O_2 (и/или образования CyOOH) обратно пропорционально концентрации пероксида, т.е.

$$W_{III}^0/W^0(O_2) \sim 1/[H_2O_2]. \qquad (12)$$

Это означает, что для более эффективного использования пероксида водорода в процессе эпоксидирования олефина следует этот окислитель вводить в реакцию в низких концентрациях (дробные добавки малых количеств). Для повышения относительной доли пероксида водорода, используемого в процессе окисления циклогексана, целесообразно процесс проводить при высокой концентрации окислителя, хотя при этом будет значительным и непродуктивный (каталазный) распад H_2O_2 до молекулярного кислорода и воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32015a), а также the State of São Paulo Research Foundation (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP), the Brazilian National Council on Scientific and Technological Development (Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico, CNPq,). Г.Б. Шульпин выражает благодарность CNPq (grant No. 300601/01-8), FAPESP (grant No. 2002/08495-4) и университетам Pontifícia Universidade Católica de Campinas и Universidade Estadual de Campinas (Бразилия) за поддержку его пребывания в этих университетах в качестве приглашенного профессора, во время которого была выполнена часть данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шульпин Г.Б., Линдсэй-Смит Дж.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2459.
2. *Lindsay-Smith J.R., Shul'pin G.B.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 4909.
3. *Shul'pin G.B., Süss-Fink G., Lindsay-Smith J.R.* // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 5345.
4. *Shul'pin G.B., Süss-Fink G., Shul'pina L.S.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 170. P. 17.
5. *Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Yu.N., Pechenkina I.G.* // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1238.
6. *Shul'pin G.B.* // Petrol. Chem. 2001. V. 41. P. 405.
7. *Mandelli D., Woitiski C.B., Schuchardt U., Shul'pin G.B.* // Chem. Natur. Comp. 2002. V. 38. P. 243.
8. *Nizova G.V., Bolm C., Ceccarelli S. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. P. 899.
9. *Süss-Fink G., Shul'pin G.B., Shul'pina L.S.* // Eur. Pat., Pat. USA. 2002. WO 2002088063 (to Lonza A.-G., Switzerland), priority: US 2001–286539; EP 2001–111776.
10. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht: Boston: London: Kluwer, 2000, Ch. X.
11. *Shul'pin G.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 39.
12. *Shul'pin G.B.* // Comp. Rend. Chim. 2003. V. 6. P. 163.
13. *Wieghardt K., Bossek U., Nuber B. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7398.
14. *Koek J.H., Russell S.W., van der Wolf L. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. P. 353.
15. *Wietzerbin K., Muller J.G., Jameton R.A. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 4123.
16. *Gross Z., Golubkova G., Simkovich L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. B. 39. S. 4045.
17. *Feichtinger D., Plattner D.A.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 591.
18. *Nam W., Kim I., Lim M.H. et al.* // Ibid. 2002. V. 8. P. 2067.
19. *Bryliakov K.P., Kholdeeva O.A., Vanina M.P., Talsi E.P.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 178. P. 47.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 458–461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.42.062:547.466

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГИСТИДИНА

© 2004 г. Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.05.2003 г.

Методом калориметрии определены термохимические характеристики растворения гистидина (His) в воде. Установлено, что процесс растворения His в выбранном диапазоне концентраций эндотермичен. Дан анализ концентрационной зависимости энтальпии растворения аминокислоты и показано, что с ростом концентрации гистидина эндотермичность процесса уменьшается.

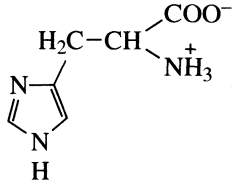
В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию взаимодействий в растворах биологически активных соединений [1–5]. Значительное место отведено рассмотрению взаимодействий растворенное вещество–растворитель и установлению роли сольватации в проявлении биологических функций молекул биосоединений. Аминокислоты относятся к важнейшим биологически активным соединениям. В литературе имеются некоторые общие сведения о термодинамических характеристиках аминокислот в растворах [1, 4, 6, 7]. Большой интерес представляет термодинамическое описание процесса растворения аминокислот, различающихся структурой и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций. В работах [6, 7] установлены закономерности в изменении энтальпии растворения цистеина (Cys) и фенилаланина (Phe) в воде от концентрации.

Настоящая работа продолжает исследования [6, 7] термохимических характеристик растворения аминокислот. В качестве объекта исследования выбрана гетероциклическая аминокислота гистидин (His), для которой впервые установлена концентрационная зависимость энтальпии образования растворов аминокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали аминокислоту фирмы "Reanal" (Венгрия) и бидистиллированную воду с удельной электропроводностью не более $1.4 \times \times 10^{-6}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Термохимические измерения образования водных растворов гистидина в диапазоне концентраций 0.5×10^{-3}–11.0×10^{-3} моль/кг проводили на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 при 298 K [8, 9]. Образец гистидина, взвешенный с точностью до ±0.0002 г, помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом 50.0 мл и оставляли термостатироваться в адиабатическом калориметре. Затем ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в воду. Момент установления равновесия в результате перераспределения молекул аминокислоты в растворе определяли по выходу термохимической кривой на нулевую линию. Ошибка калориметрических измерений не превышала 2%. Для оценки точности и надежности калориметрических исследований проводили серию измерений теплового эффекта растворения хлорида калия в воде при 298 K. Используя критерий Стьюдента с вероятностью 0.87, вычисляли истинное значение энтальпии растворения, которое лежит в интервале $\Delta_{solv}H_{ист} = \Delta_{solv}H_{эксп} \pm \pm 0.87$ кДж/моль.

Аминокислота в нейтральном водном растворе присутствовала в виде биполярного иона (pH 7.2):



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

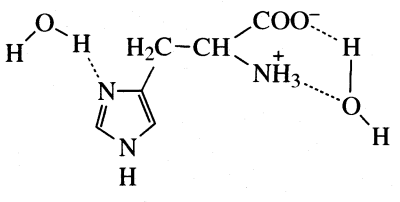
Термодинамический параметр растворения во всей области концентраций определяется суммой двух основных эффектов: эндотермического эффекта смещения молекул аминокислот от расстояния их в решетке молекулярного кристалла до среднего расстояния между ними в растворе данной концентрации и экзотермического эффекта гидратации, который является алгебраической суммой ряда эндо- и экзоэффектов [1]. Растворение гистидина в выбранном интервале концентраций протекает с поглощением тепла (таблица). Полученные результаты указывают, что энергетические затраты на разрушение кристаллической решетки аминокислоты и структуры воды при растворении гистидина не компенсируются

энергетическими эффектами экзотермических процессов гидратации.

На рис. 1 приведены термокинетические кривые растворения гистидина, представляющие энергию процесса (W) как функцию времени τ. Максимальная интенсивность термоэффекта для гистидина так же, как и для цистеина [6], наблюдается в начальный период растворения (2–4 мин), для фенилаланина [7] максимум теплопоглощения приходится на 10–12 мин. В выбранном диапазоне концентраций интенсивность теплопоглощения и скорость изменения теплового потока (v) процесса растворения гистидина линейно возрастают с ростом концентрации аминокислоты (рис. 2), тогда как для фенилаланина увеличение концентрации приводит к снижению скорости изменения теплового потока. Различия в термокинетических характеристиках растворения His и Phe могут быть обусловлены характером структурных изменений воды под влиянием бокового радикала аминокислоты, проявляющего в большей степени гидрофильный или гидрофобный характер гидратации.

При рассмотрении концентрационной зависимости энтальпии растворения ($\Delta_{solv}H$) гистидина (рис. 3) выявлено существование трех областей. Максимум эндотермичности процесса и незначительные (в пределах ошибки эксперимента) изменения в значениях $\Delta_{solv}H$ характерны для области концентраций 0.5×10^{-3}–1.5×10^{-3} моль/кг. Можно полагать, что в этом интервале концентраций воздействие аминокислоты на воду проявляется в меньшей степени [1, 10]. Следует отметить, что полученное значение энтальпии образования растворов гистидина в этой области концентраций в ~3.4 раза превышает величину $\Delta_{solv}H$ для фенилаланина. Бóльшая эндотермичность процесса растворения гистидина, а также характер зависимости термокинетических характеристик растворения от концентрации аминокислоты определяются особенностями его строения и размещением в структурной матрице растворителя.

Рассматривая процесс взаимодействия гистидина с молекулами воды необходимо учитывать многофункциональность молекулы аминокислоты. Гидрофильность молекулы His определяется участием азота имидазольного кольца и цвиттерионной группировки в образовании водородных связей с молекулами растворителя:



Локальная упорядоченность молекул воды вблизи активных групп гистидина оказывает

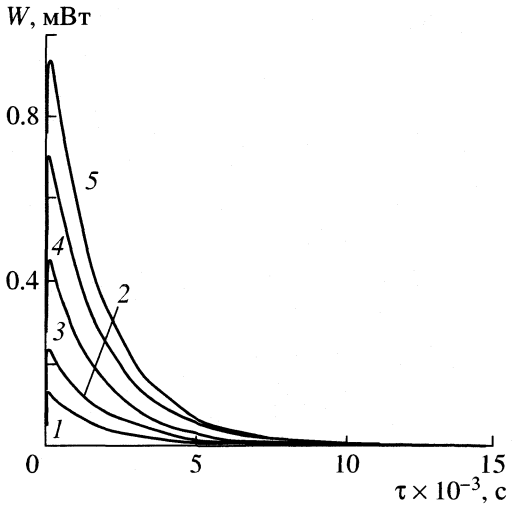


Рис. 1. Термокинетические кривые образования раствора гистидина с различными концентрациями: *1* – 1.0×10^{-3}; *2* – 2.6×10^{-3}; *3* – 5.1×10^{-3}; *4* – 7.9×10^{-3}; *5* – 10.9×10^{-3} моль/кг.

разрушающее влияние на структуру растворителя. Однако молекулы гистидина, внедряясь в структуру воды, компенсируют ее нарушения вновь образуемыми участками упорядоченности структуры растворителя под действием углеводородного радикала аминокислоты [11]. Таким образом, бóльшая эндотермичность растворения гистидина по сравнению с фенилаланином обусловлена соотношением гидрофобно-гидрофильных характеристик гидратации молекулы аминокислоты.

При концентрации сверх 1.5×10^{-3} моль/кг эндотермичность процесса растворения уменьшается, и зависимость $\Delta_{solv}H$ от концентрации близка к линейной, что может быть связано с увеличением числа водородных связей типа вода–вода в гидратной оболочке, окружающей молекулу гистидина [11]. Следует отметить, что наблюдаемое уменьшение эндотермичности с ростом концентрации аминокислоты проявляется в большей степени при образовании раствора фенилаланина [7]. Это также подтверждает меньшую гидрофобность His по сравнению с Phe.

Участок изотермы при концентрации более 3.5×10^{-3} моль/кг характеризуется незначительным изменением эндотермичности. После достижения максимальной стабилизации структуры растворителя под действием углеводородного радикала аминокислоты происходит переориентация молекул воды под влиянием активных групп гистидина и образование новых структурных единиц между растворителем и аминокислотой, что приводит к энергетическому динамическому равновесию в системе. При возрастании концентраций гистиди-

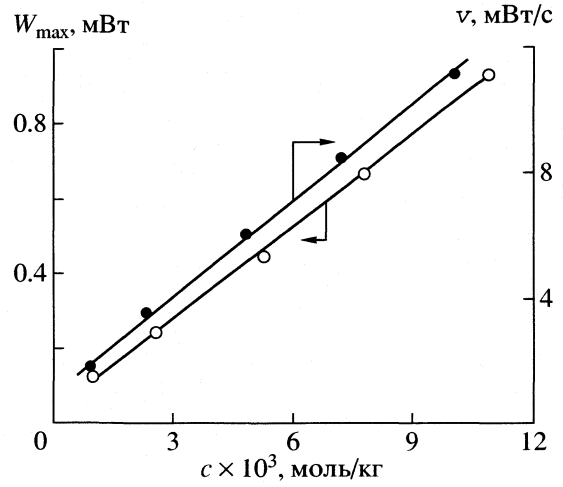


Рис. 2. Зависимости величины мгновенного теплового потока (W_{max}) и скорости изменения теплового потока (v) при растворении гистидина в воде от концентрации аминокислоты.

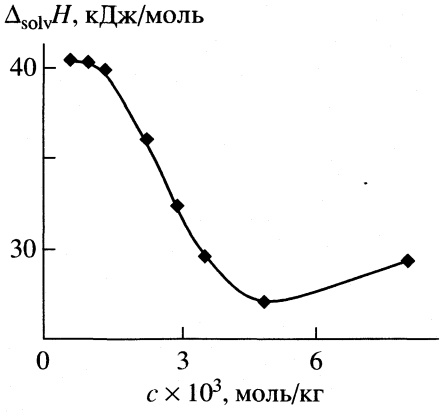
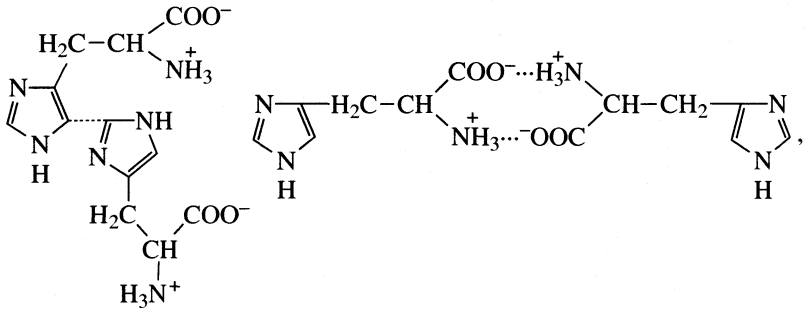


Рис. 3. Изотерма растворения гистидина в воде.

на возможно образование ассоциатов аминокислоты как в результате гидрофобного взаимодействия, так и за счет прямого парного взаимодействия цвиттер-ионов:



что также отразится на изменении характера концентрационной зависимости энтальпии растворения [3, 12].

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преобладающей роли гидрофобной гидратации при растворении гистидина. Бóльшая эндотермичность процесса растворения гистидина по сравнению с фенилаланином обусловлена проявлением суммы взаимодействий, связанных с перестройкой структуры воды под влиянием углеводородного радикала His, и гидрофильным эффектом гидратации, обусловленным участием в образовании водородной связи с молекулами воды цвиттер-ионной группировки и азота имидазольного кольца. Результаты калориметрических измерений позволяют сделать вывод, что в определенном диапазоне концентраций растворов аминокислот число упорядоченных областей растворителя растет пропорционально концентрации раствора. Затем, начиная с некоторой характерной для каждой аминокислоты концентрации, возрастание структурирования растворителя под действием углеводородного радикала замедляется.

Энтальпии растворения гистидина, кДж/моль

m, г	c, ммоль/кг	$\Delta_{solv}H$	W, %
0.0202	2.62	31.36	0.97
0.0372	4.72	27.65	1.35
0.0613	7.91	28.47	1.64

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Биохимическая термодинамика: Пер. с англ. / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир, 1982. 440 с.
3. *Абросимов В.К., Сибрина Г.И.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 60.

4. *Куликов О.В., Лапшев П.В.* // Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. № 4. С. 59.
5. *Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
6. *Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Перегудов Ю.С.* // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2269.
7. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С.* // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 1.
8. *Амелин В.Н., Лейкин Ю.А.* Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 102 с.
9. Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1985. 380 с.
10. *Райхард К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
11. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
12. *Spink Ch.H., Auker M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 462–466

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.011

АТОМ-АТОМНЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ СВОЙСТВ ФЛЮИДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2004 г. Г. Н. Саркисов

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино Московской области

Поступила в редакцию 11.02.2003 г.

Атом-атомное описание взаимодействий многоатомных молекул и соответствующая система интегральных уравнений для атом-атомных корреляционных функций (site–site Ornstein–Zernike (SSOZ)) применены для расчетов свойств флюидов двухатомных молекул в приближении Перкуса–Йевика и нового приближенного уравнения теории жидкостей, рассмотренного автором ранее для простых систем. Показано, что система SSOZ адекватно предсказывает все структурные особенности ближнего порядка. Расчеты проведены в закритической области для флюидов азота N_2 и фтора F_2. Дано сравнение с результатами численных экспериментов.

Обычное интегральное уравнение для корреляционных функций Орнштейна–Цернике (ОЦ) – одно из основных в теории простых жидкостей, для которых взаимодействие между частицами описывается сферически симметричными потенциальными функциями. Хотя теория и оперирует с приближенными уравнениями ОЦ, что связано с необходимостью нахождения адекватных аппроксимаций бридж-функционалов (или иными словами с необходимостью замыкания уравнения ОЦ), входящих в уравнение, с их помощью получены практически исчерпывающие и надежные результаты для простых систем, включая и описание окрестностей критической точки или окрестностей фазовых переходов [1, 2].

Непосредственное применение уравнений ОЦ к жидкостям, состоящих из многоатомных молекул, формально возможно. Для этого, однако, необходимо задание сложных, зависящих от угловых переменных, потенциальных функций взаимодействия между молекулами, которые, за редким исключением, неизвестны. По сути дела, единственной возможностью является атом-атомное (в общем случае центр–центр) описание молекул, в котором энергия взаимодействия между молекулами отождествляется с суммой сферически симметричных потенциалов взаимодействия между отдельными атомами (reference interaction site model (RISM)).

Для такого подхода была сформулирована система уравнений для атом-атомных корреляционных функций SSOZ (site site Ornstein–Zernike) [3], которая, однако, в отличие от простого уравнения ОЦ, уже не является строгой. Это следует из того, что вириальное разложение SSOZ системы уравнений отличается от соответствующих точных вириальных разложений. Строгие, но весьма громоздкие уравнения (CSL) были получены в работе [4]. Отметим, что здесь, как и в случае обычного уравнения ОЦ, необходимо ввести те или иные замыкания, точный вид которых неизвестен. Таким образом, и SSOZ- и CSL-системы уравнений становятся приближенными, адекватность которых часто необходимо подтверждать в численных экспериментах или иными способами. Более того, во многих случаях точность SSOZ-приближений оказывается выше точности CSL-уравнений [5].

Результаты, проливающие свет на эту проблему весьма немногочисленны. Несомненным достоинством RISM-описания, как в том, так и в другом случае, является то, что набор атом-атомных корреляционных функций полностью и адекватно описывает структуру жидкости, отражая, по крайней мере, качественно, все тонкости структурной организации ближнего порядка [5]. И не менее важно то принципиальное обстоятельство, что между атом-атомными корреляционными функциями и многими термодинамическими параметрами жидкости может быть установлена однозначная связь, указывающая на фундаментальный характер атом-атомного описания. В данной работе мы рассмотрим и сравним атом-атомные модели взаимодействий для молекул азота N_2 и фтора F_2, применяя SSOZ-систему уравнений с классическим замыканием Перкуса–Йевика (Percus–Yevick (PY)) и новым замыканием, апробированном в моделях простых жидкостей [6, 7].

ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Обычное интегральное уравнение ОЦ имеет вид

$$\gamma(r_{12}) = h(r_{12}) - C(r_{12}) = \rho\int C(r_{13})h(r_{23})d\mathbf{r}_3, \quad (1)$$

где парная (total) корреляционная функция записывается как

$$h(r) = g(r) - 1 = \exp[-\varphi(r)/kT + \omega(r)] - 1. \quad (2)$$

Здесь $g(r)$ – радиальная корреляционная функция, $\omega(r)$ – термический потенциал (непрямая часть потенциала средней силы), $\varphi(r)$ – сферически симметричный потенциал взаимодействия между частицами, $\rho = N/V$ – плотность. Прямая корреляционная функция $C(r) = h(r) - \omega(r) + B(r)$ содержит в себе бридж-функционал $B(r)$, для определения которого используются те или иные аппроксимации (замыкания). Приближение PY имеет вид

$$B = -[\exp\omega - 1 - \omega] = \ln(1+\gamma) - \gamma, \quad \gamma = \exp\omega - 1. \quad (3)$$

Мы используем здесь также замыкание [7]

$$B = \text{sign}|(1+2s)|^{1/2} - s - 1, \quad (4)$$

где sign означает знак выражения в скобках, $s(r) = \gamma(r) - \rho\varphi_2(r)/kT$,

$$\varphi_2 = \varphi(r_{\min}) \text{ при } r \le r_{\min}, \quad \varphi_2 = \varphi(r) \text{ при } r \ge r_{\min}, \quad (5)$$

$r_{\min}$ – точка, в которой потенциал, в данном случае потенциал Леннард-Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

достигает своего минимального значения. В фурье-переменных уравнение ОЦ (1) имеет алгебраический вид

$$\hat{h}(k) = \hat{C}(k)[1 - \rho\hat{C}(k)]^{-1}.$$

Все изложенное имеет место и для системы уравнений SSOZ, которая для нашего случая двухатомной молекулы с одинаковыми атомами принимает в фурье-переменных весьма похожую на (1) матричную форму

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{W}\hat{\mathbf{C}}\mathbf{W} + \hat{\mathbf{H}}\rho\hat{\mathbf{C}}\mathbf{W} = \mathbf{W}\hat{\mathbf{C}}\mathbf{W}(\mathbf{I} - \rho\hat{\mathbf{C}}\mathbf{W})^{-1}. \quad (6)$$

Здесь $\hat{\mathbf{H}}$ и $\hat{\mathbf{C}}$ – матрицы, составленные из соответствующих фурье-образов атом-атомных корреляционных функций. Структурная матрица $\mathbf{W}$:

$$W_{\alpha_1\alpha_2}(k) = \delta_{\alpha_1\alpha_2} + (1 - \delta_{\alpha_1\alpha_2})[\sin(kR_{\alpha_1\alpha_2})/(kR_{\alpha_1\alpha_2})] \quad (7)$$

задает фиксированное положение атомов 1 и 2 в молекуле α, $R_{\alpha_1\alpha_2}$ – расстояние между атомами, $\mathbf{I}$ – единичная матрица. Многие термодинамические параметры легко выражаются через атом-атомные корреляционные функции. Так, например, в приближении $\varphi(r_{12}, \Theta_1, \Theta_2) = \sum_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$ избыточная энергия есть [8]

$$E^* = 2\pi N\rho\sum_{\alpha\beta}\int_0^\infty \varphi_{\alpha\beta}g_{\alpha\beta}r^2dr. \quad (8)$$

Избыточный химический потенциал может быть найден из выражения [7]

$$\frac{\mu^*}{kT} = -4\pi\rho\sum_{\alpha\beta}\int_0^\infty\left[h_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha\beta} - \frac{h_{\alpha\beta}}{2}\left(\omega_{\alpha\beta} + \frac{B_{\alpha\beta}}{3}\right)\right]r^2dr. \quad (9)$$

Изотермическая сжимаемость $\chi = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial p)_T$ может быть определена двумя разными, но эквивалентными способами [8, 9]

$$\chi^{*-1} = \frac{\chi^{-1}}{\rho kT} = \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T = 1 - 4\pi\rho\sum_{\alpha\beta}\int_0^\infty C_{\alpha\beta}r^2dr \quad (10)$$

или

$$\chi^* = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty h_{\alpha\beta}r^2dr. \quad (11)$$

В последнем случае величина изотермической сжимаемости не зависит от индексов α и β. В отличие от одноатомной системы здесь давление в общем случае не выражается непосредственно через корреляционные функции. Для закритической области оно может быть найдено, например, интегрированием сжимаемости. Отметим, однако, что недостатком системы SSOZ-уравнений является как раз не очень высокая точность определения давления [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существующие расчеты свойств жидких систем двухатомных молекул на основе метода SSOZ весьма разрозненны и не полны. Отметим, например, что двухатомные модели молекул азота N_2 и фтора F_2 отличаются лишь расстоянием между центрами $R^*_{NN} = 0.3292\sigma$, $R^*_{FF} = 0.505\sigma$, однако, как будет видно, это казалось бы небольшое различие приводит к совершенно различным атом-атомным корреляционным функциям (структуре). В данном отношении метод SSOZ существенно превосходит свои возможности в количественном предсказании термодинамических параметров. Это обусловлено тем, что значения вычисляемых с помощью корреляционных функций термодинамических параметров весьма чувствительны к тонким вариациям корреляционных функций. Так например, сжимаемость весьма чувствительна к асимптотическому поведению корреляционных функций на больших расстояниях, в то время как давление

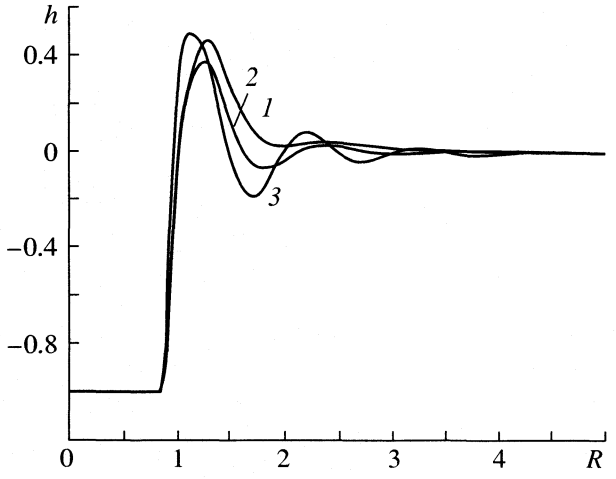


Рис. 1. Эволюция леннард-джонсовской атом-атомной парной корреляционной функции $h(r)$ с ростом плотности для двухатомной молекулы. Внутримолекулярное расстояние между атомами $R^* = 0.3292\sigma$; $\rho^* = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*) и 0.9 (*3*); $T^* = kT/\varepsilon = 5.0$.

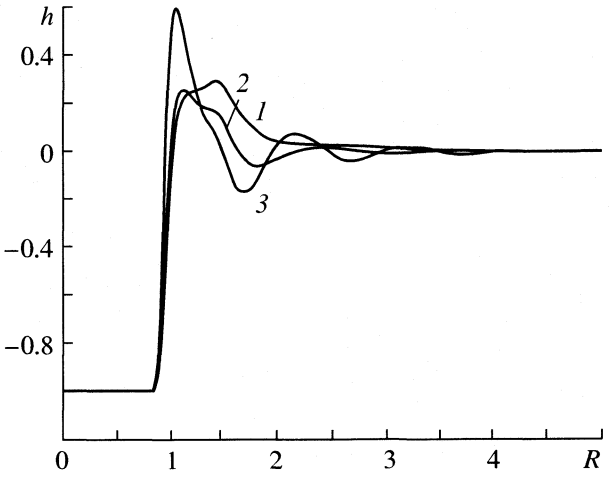


Рис. 2. Эволюция леннард-джонсовской атом-атомной парной кореляционной функции $h(r)$ с ростом плотности для двухатомной молекулы; внутримолекулярное расстояние между атомами $R^* = 0.505\sigma$, $\rho^* = 0.2$ (*1*), 0.6 (*2*) и 1.0 (*3*); $T^* = kT/\varepsilon = 4.0$.

в системе, определяемое по вириальному уравнению, весьма чувствительно к вариациям производной корреляционной функции в узком интервале ее значений на расстояниях между молекулами, близких к контактным. В то же время, как показывает сравнение с численными экспериментами [5, 10], SSOZ адекватно передают все особенности ближней структуры.

На рис. 1 приведены атом-атомные парные корреляционные функции $h(r)$ для случая $R^*_{NN} = 0.3292\sigma$. Эти функции весьма похожи на корреляционные функции одноатомных систем, но с более широким максимумом. Уширение связано с близостью двух атомов в молекуле друг к другу, которые можно рассматривать как один объединенный атом. Но уже для случая $R^*_{FF} = 0.505\sigma$ видно определенное разделение в первом пике корреляционных функций, связанное с разделением атомов в молекуле (рис. 2). В табл. 1 даны термодинамические параметры, рассчитанные с помощью приближения PY (3) и замыкания (4) для случая $R^*_{NN} = 0.3292\sigma$. В той же таблице приведены результаты компьютерных экспериментов [11]. В табл. 2 приведены аналогичные результаты для случая $R^*_{FF} = 0.505\sigma$. Отметим, что здесь в качестве приведенной плотности выступает величина $\rho^* = \rho\sigma_c^3 = \sigma^3(1 + 1.5R^* - 0.5R^{*3})$, где σ_c – диаметр гипотетической сферы, объем которой равен объему двух перекрывающихся в молекуле атомов. Значение $\sigma_c^3/\sigma^3 = 1.476$ для R^*_{NN} и 1.693 для R^*_{FF} [11].

Таблица 1. Термодинамические параметры леннард-джонсовской системы двухатомных молекул ($R^* = 0.3292\sigma$, $T^* = 5.0$, Э – численный эксперимент)

ρ^*	Замыкание (4)			PY		$-E^*/N\varepsilon$ (Э)
	$-E^*/N\varepsilon$	χ^{*-1}	μ^*/kT	$-E^*/N\varepsilon$	χ^{*-1}	
0.1	1.788	0.670	−0.074	1.734	0.665	1.670
0.2	3.329	0.488	−0.113	3.374	0.449	3.256
0.3	4.815	0.450	−0.085	4.900	0.371	4.798
0.4	6.224	0.584	0.104	6.328	0.457	6.329
0.5	7.604	0.983	0.533	7.717	0.770	7.835
0.6	8.977	1.827	1.079	9.091	1.436	9.393
0.7	10.330	3.395	1.866	10.432	2.662	10.946
0.8	11.598	6.069	2.994	11.681	4.742	12.422
0.9	12.700	10.369	4.590	12.764	8.109	13.695

Таблица 2. Термодинамические параметры леннард-джонсовской системы двухатомных молекул ($R^* = 0.505\sigma$, $T^* = 4.0$, Э – численный эксперимент)

ρ^*	Замыкание (4)			PY		$-E^*/N\varepsilon$ (Э)
	$-E^*/N\varepsilon$	χ^{*-1}	μ^*/kT	$-E^*/N\varepsilon$	χ^{*-1}	
0.1	1.445	0.702	–0.112	1.448	0.698	1.381
0.2	2.809	0.529	–0.191	2.822	0.514	2.696
0.3	4.093	0.501	–0.179	4.111	0.476	3.993
0.4	5.327	0.646	–0.003	5.346	0.611	5.222
0.5	6.543	1.084	0.286	6.561	1.015	6.532
0.6	7.767	1.983	0.737	7.781	1.814	7.827
0.7	8.984	3.711	1.454	8.981	3.289	9.133
0.8	10.148	6.629	2.524	10.119	5.725	10.361
0.9	11.178	11.481	4.233	11.124	9.746	11.401

Изотермическая сжимаемость χ точно связана с двумя, на первый взгляд, разными формулами (10) и (11). На самом деле, эти формулы строго вытекают из самих уравнений SSOZ [8]. В таблицах мы приводим только одно из значений χ^{*-1}, так как второе тождественно равно первому. Их совпадение служит мерой точности численной процедуры решения системы SSOZ. Как было отмечено, в отличие от OZ-уравнения для простых систем, давление в теории RISM в общем случае не может быть определено в явном виде исходя только лишь из парных корреляционных функций. Для закритической области можно воспользоваться формулой, непосредственно вытекающей из (10) или (11)

$$Z = \frac{p}{\rho kT} = \rho^{-1}\int_0^\rho \chi^{*-1} d\rho. \qquad (12)$$

Отметим, что критическая температура $T^*_{cr} = kT_{cr}/\varepsilon \approx 4.0$ для модели N_2 и $T^*_{cr} \approx 3.0$ для модели F_2. На рис. 3 даны зависимости фактора сжимаемости Z от плотности. Результаты, полученные из приближения PY–SSOZ и с помощью приближения (4), только качественно похожи на результаты численного моделирования [11], что соответствует общим представлениям о точности уравнений SSOZ в предсказании давления [8]. Тем не менее результаты, полученные с помощью замыкания (4), являются предпочтительными, что соответствует выводам для одноатомных простых моделей [1, 2]. Отметим, что в литературе, насколько нам известно, отсутствуют данные численных экспериментов для сжимаемости и химического потенциала, поэтому сравнение этих величин в таблицах отсутствует.

Таким образом, используемые подходы, хотя и являются приближенными, могут быть реализованы в конкретных физико-химических исследованиях, в частности в задачах, связанных с поиском структурных особенностей определяющих макроскопические свойства жидких систем. Отметим также, что результаты теоретических расчетов сравниваются с данными не реальных, а численных экспериментов, в которых фигуриру-

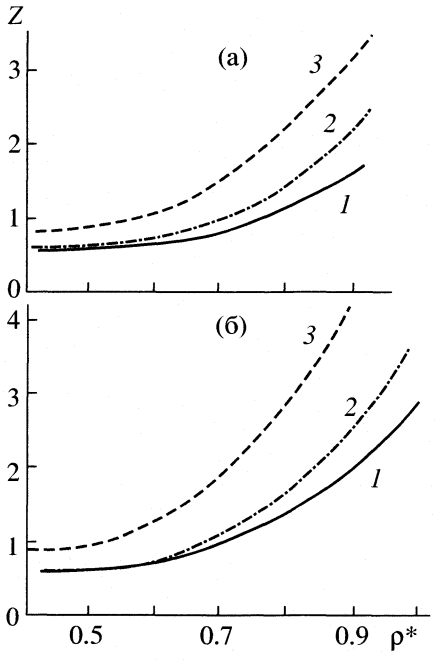


Рис. 3. Изотермы фактора сжимаемости $Z = p/\rho kT$ для леннард-джонсовской двухатомной системы при $R^* = 0.3292\sigma$, $T^* = 5.0$ (а) и $R^* = 0.505\sigma$, $T^* = 4.0$ (б); *1* – PY, *2* – замыкание (4), *3* – численный эксперимент [11].

ют точно такие же потенциалы взаимодействия, что и в теоретических расчетах. Это позволяет исключить неточности, связанные с незнанием точных потенциалов взаимодействия реальных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 625.
2. *Саркисов Г.Н.* // Там же. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
3. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
4. *Chandler D., Silbey R., Ladanyi B.M.* // Mol. Phys. 1982. V. 46. № 6. P. 1335.
5. *Lue L., Blankschtein D.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 101. № 10. P. 4203.
6. *Martynov G.A., Sarkisov G.N., Vompe A.G.* // Ibid. 1999. V. 110. № 8. P. 3961.
7. *Sarkisov G.* // Ibid. 2001. V. 114. № 21. P. 9496.
8. *Monson P.A., Morris G.P.* // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogin and S. Rice. 1990. V. 77. P. 451.
9. *Cummings P.T., Stell G.* // Mol. Phys. 1982. V. 46. № 2. P. 383.
10. *Monson P.A.* // Ibid. 1982. V. 47. № 2. P. 435.
11. *Sowers G.M., Sandler S.I.* // Ibid. 1992. V. 77. № 2. P. 351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 467–477

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1;536.77

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ НЕПАРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КЛАСТЕРАХ $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ НА ФОНЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ФЛУКТУАЦИИ

© 2004 г. С. В. Шевкунов

Санкт-Петербургский государственный технический университет

E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

Поступила в редакцию 14.02.2003 г.

Разработана модель межмолекулярных взаимодействий в кластерах воды, содержащих ионы, которая учитывает сильные непарные взаимодействия и перенос заряда, а также поправки, связанные с квантовым характером молекулярного движения. Численные значения параметров аппроксимационной формулы для энергии восстановлены из экспериментальных данных для энергии Гиббса и энтропии нуклеации паров воды на ионах, а также из квантово-химических расчетов для устойчивых структур. Модель применена для исследования методом Монте-Карло механизма диссоциации HCl в кластерах воды в условиях полярной стратосферы.

Интерес к кластерам воды, содержащим молекулы HCl, связан с проблемой разрушения озона в реакциях окисления хлора в верхних слоях атмосферы. Согласно современным представлениям [1–4], хлор накапливается в форме соединения HCl в микрокристаллах льда в полярной стратосфере. Высокая адсорбционная способность льда по отношению к HCl действительно проявляется в лабораторных условиях [5–12]. Компьютерное моделирование показало [13], что механизм физической сорбции не в состоянии объяснить высокую поглощательную способность льда. Наиболее вероятен механизм через диссоциацию HCl на ионы уже в газовой фазе. Кластеры воды – одно из наиболее вероятных мест, где происходит распад молекул HCl. Диапазон температур, характерных для стратосферы (150–200 K), совпадает с интервалом, где происходит плавление кластеров воды, содержащих от нескольких до нескольких десятков молекул [14, 15]. Электрическое поле ионов не способствует кристаллизации кластеров [16–19]. Следует ожидать, что в условиях стратосферы кластеры находятся в квазижидком состоянии, и термические флуктуации имеют определяющее значение.

Для статистического моделирования молекулярной системы при конечных температурах необходим способ расчета энергии, охватывающий конфигурации, далекие от устойчивых. Алгоритм расчета должен быть экономным, так как в процессе моделирования вычисление энергии повторяется миллионы раз. Как правило результаты квантово-химических расчетов для устойчивых конфигураций аппроксимируют некоторой функцией, что предполагает определенный произвол, особенно для непарных взаимодействий.

В системах, содержащих сложные ионы, непарные взаимодействия особенно существенны [20–31]. Аппроксимационная функция должна строиться с учетом данных, охватывающих всю энергетическую поверхность. Наиболее экономный способ – построение модели взаимодействий на основе экспериментальных данных для энергии Гиббса и энтропии. Энтропия определяется плотностью состояний, которая, в свою очередь, связана с формой энергетической поверхности [32]. В данном исследовании предлагается подход, опирающийся на квантово-химические расчеты и экспериментальные данные по кластерообразованию в парах воды. Функциональный вид аппроксимационной формулы для энергии строится на основе физических соображений и является компромиссом между требованиями достаточно точного воспроизведения формы энергетической поверхности в реальной системе и минимального количества операций для ее расчета.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$

Высвобождающийся в результате диссоциации молекулы HCl протон захватывается молекулой воды с образованием иона H_3O^+. Энергия этой реакции 11.50×10^{-19} Дж $\approx 280k_BT$, а для следующих молекул существенно ниже: $(2.6, 1.6, 1.2, 1.1, 0.9, 0.8) \times 10^{-19}$ Дж. Равновесные свойства системы определяются вероятностями молекулярных конфигураций безотносительно к частоте переходов между ними, в то время как кинетические характеристики зависят от характерных времен трансформаций одних молекулярных конфи-

гураций в другие. Не претендуя на вычисление коэффициентов переноса, мы исключаем из рассмотрения промежуточные стадии диссоциации иона H_3O^+, которые важны для кинетических свойств. В то же время результат переноса протона от иона гидрония к соседней молекуле воды равносилен перестановке иона H_3O^+ и молекулы, которые происходят естественным образом в процессе моделирования в соответствии с гиббсовскими статистическими весами конфигураций.

Таким образом, из рассмотрения исключены только короткоживущие промежуточные состояния $H_2O + H^+$, но не возможность распада иона H_3O^+ как таковая. Выбор иона H_3O^+ в качестве основного элемента, несущего избыточный заряд, не исключает формирование таких комплексов, как $H_2O–H^+–H_2O$. Параметры взаимодействия устанавливаются такими, чтобы вероятность формирования кластера $(H_5O_2)^+$ совпадала с соответствующим экспериментальным значением.

Внутримолекулярные колебательные степени свободы "заморожены". Частоты нормальных колебаний в свободной молекуле воды $\nu_1 = 3657$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 1595$ см$^{-1}$ и $\nu_3 = 3756$ см$^{-1}$. При комнатной температуре доля молекул с возбужденными колебательными степенями свободы составляет $\sim\exp(-h\nu_2 \times c/k_BT) \approx 10^{-4}$. Тем не менее, в конденсированной фазе нельзя не учитывать деформации внутримолекулярных связей в поле соседних частиц. Эти вклады в энергию описываются явно в форме сильных непарных взаимодействий.

Молекулярное движение в диапазоне комнатных температур и ниже носит существенно квантовый характер. Квантово-механическая неопределенность в ориентации молекулы воды при T = = 300 K составляет

$$\Lambda_{rot} = \frac{h}{(2\pi I k_B T)^{1/2}} \approx 1\,\text{рад} \approx 60^\circ, \qquad (1)$$

где I – момент инерции молекулы, а h – постоянная Планка. В то же время последовательное квантово-статистическое описание, примером которого является метод интегралов по траекториям [33–36], при его численной реализации потребовало бы колоссальных вычислительных затрат. Данная модель разработана с целью применения ее в *классической статистике*, а квантовые поправки вводятся в потенциал взаимодействия. Квантовые поправки температурно-зависимы. Поэтому эффективный потенциал, восстановленный из экспериментальных данных, является, по существу, температурно-зависимым псевдопотенциалом.

В данной модели энергия системы записана в форме многоцентровых потенциалов. Численные значения параметров взаимодействия ион–вода установлены такими, чтобы согласовать энтальпию и энергию Гиббса с соответствующими значениями, измеренными в экспериментах по образованию кластеров в парах воды [37–39]. Кроме этого, контролировалось согласие атом-атомных корреляционных функций, вычисленных в больших кластерах, с измеренными в водных электролитах [40–42]. Численные значения энергий прямых межионных взаимодействий $H_3O^+ – Cl^-$ не могут быть найдены тем же путем, так как необходимые для этого данные по энергии Гиббса в литературе отсутствуют. В качестве компромиссного решения мы определили эти величины из условия совпадения значений энергии для устойчивых конфигураций кластеров $HCl(H_2O)_n$, рассчитанных в нашей модели, и полученных в квантово-химических расчетах в [43]. Аппроксимационная функция для энергии состоит из следующих слагаемых.

1. Парные взаимодействия вода – вода (U_{pair}^{W-W}) описываются пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинжера [44, 45]. Четыре одинаковых по абсолютной величине заряда $\pm 0.2357e$ находятся на лучах, направленных к вершинах тетраэдра: два положительных – на расстоянии 1.0 Å от центра, где находится атом кислорода, и два отрицательных – на расстоянии 0.8 Å. Источник потенциала Леннард-Джонса с глубиной ε_0^W = = 5.2605×10^{-22} Дж и характерным радиусом взаимодействия $\sigma^W = 3.10$ Å находится в центре атома кислорода

$$U_{pair}^{W-W} = \sum_{i<j}\left\{4\varepsilon_0^W\left(\left[\frac{\sigma^W}{r_{ij}}\right]^{12} - \left[\frac{\sigma^W}{r_{ij}}\right]^{6}\right) + s^W(r_{ij})\sum_{k=1}^{4}\sum_{l=1}^{4}\frac{q_k q_l}{\left|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_l^j\right|}\right\}, \qquad (2)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_0^i$ – вектор, соединяющий центры i-й и j-й молекул, а $s^W(r)$ – экранирующая функция Рамана и Стиллинжера [44, 45]:

$$s^W(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < r_L, \\ (r - r_L)^2(3r_U - r_L - 2r)/(r_U - r_L)^3, & r_L \le r \le r_U, \\ 1 & r_U < r < \infty \end{cases} \qquad (3)$$

с $r_L = 2.016$ Å и $r_U = 3.1287$ Å. $\mathbf{r}_k^i$ – координата k-го положительного точечного заряда i-й молекулы.

2. Электростатическое взаимодействие молекул воды с ионами и внешним полем (U_{coul}^{I-W}) в виде суммы кулоновских взаимодействий точеч-

ных зарядов молекул воды q_k^n и зарядов ионов Q_l^n, $l = 0, \ldots, M_n$. Положения зарядов q_k^n необязательно совпадают с q_k в потенциале взаимодействий вода–вода и зависят от типа иона. Поле центрального заряда иона ослабляется экранирующей функцией $S_n(r; \{\mathbf{x}_0^m\})$ (см. пункт 7):

$$U_{\text{coul}}^{\text{I-W}} = \sum_{i,n} \omega_n(\{\mathbf{x}_0^n\}) \left[\sum_{k=1}^{k=3,4} \frac{S_n(|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|; \{\mathbf{x}_0^m\}) Q_0^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|} \tilde{q}_k^{\text{I}} + \right.$$
$$\left. + \sum_{k=1}^{k=3,4} q_k^n \left(\sum_l \frac{Q_l^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_l^n|} \right) \right] + \tag{4}$$
$$+ \sum_i \sum_{k=1}^{4} q_k \left(\sum_m \frac{Q_m}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{X}_m|} - (\mathbf{r}_k^i \cdot \mathbf{E}_0^{\text{ext}}) \right),$$

где $\mathbf{x}_l^n$ – координата l-го точечного заряда Q_l^n n-го иона, причем заряд Q_0^n находится в центре иона. С помощью множителей $\omega_n(\{\mathbf{x}_0^m\})$ учитывается эффект частичного переноса заряда на контактных расстояниях между противоионами (см. пункт 15). Внешнее поле состоит из однородного поля $\mathbf{E}_0^{\text{ext}}$ и поля зарядов Q_m в точках $\mathbf{X}_m$.

3. Энергия поляризации молекул, расположенных в точках $\mathbf{r}_0^i$, в поле ионов и внешнем поле:

$$U_{\text{pol}}^{\text{W-I}} = -\frac{1}{2} \alpha_{\text{W}} \sum_i \left[\sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i) + \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_0^i) \right]^2, \tag{5}$$

α_{W} – изотропная поляризуемость молекулы воды.

Напряженность электрического поля n-го иона состоит из вкладов поля центрального заряда и всех остальных зарядов, представляющих анизотропную часть взаимодействия:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_n^c(\mathbf{r}) + \sum_{l=1}^{M_n} \mathbf{E}_{nl}(\mathbf{r}). \tag{6}$$

Внешнее поле

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_m \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{X}_m) Q_m}{|\mathbf{r} - \mathbf{X}_m|^3} + \mathbf{E}_0^{\text{ext}}, \tag{7}$$

$$\mathbf{E}_{nl}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_n(\{\mathbf{x}_0^n\}) Q_l^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n), \quad l = 1, \ldots, M_n, \tag{8}$$

$$\mathbf{E}_n^c(\mathbf{r}) = \frac{\omega_n(\{\mathbf{x}_0^n\}) [S_n(|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|; \{\mathbf{x}_0^m\})]^{\nu_n} Q_0^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n). \tag{9}$$

4. Энергия индуцированных на молекулах диполей в электрическом поле молекул

$$U_{\text{ind, perm}}^{\text{W-W}} = -\sum_j \mathbf{E}^{\text{W}}(\mathbf{r}_0^j) \cdot \mathbf{p}_j^{\text{ind}}. \tag{10}$$

Напряженность поля молекул в точке $\mathbf{r}_0^j$, где расположена j-я молекула, равна

$$\mathbf{E}^{\text{W}}(\mathbf{r}_0^j) = \sum_i \sum_{k=1}^{4} \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \tag{11}$$

а дипольный момент j-й молекулы, индуцированный полем ионов и внешнем полем,

$$\mathbf{p}_j^{\text{ind}} = \alpha_{\text{W}} \left(\sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^j) + \mathbf{E}^{\text{ext}} \right).$$

5. Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей, записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{\text{ind, ind}}^{\text{W-W}} =$$
$$= \sum_{i<j} \left[\frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \cdot \mathbf{p}_j^{\text{ind}})}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \cdot (\mathbf{p}_j^{\text{ind}} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]. \tag{12}$$

6. Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионами и молекулами записывается в форме потенциала Леннард-Джонса

$$U_{\text{LD}}^{\text{I-W}} = \sum_n \sum_i 4\varepsilon_0^n \left(\left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^6 \right), \tag{13}$$

где $R_{ni} = |\mathbf{r}_0^i - \mathbf{x}_0^n|$ – расстояние между центром n-го иона и атомом кислорода i-й молекулы.

7. Энергия, связанная с частичной коллективизацией внешних электронных оболочек на контактных расстояниях между ионом и молекулой. Изотропная и парная (относительно молекул) часть этой энергии записывается в виде функции, выходящей на насыщение при уменьшении расстояния между частицами:

$$U_{\text{c}}^{\text{I-W}} = -\sum_n U_0^n \sum_i [1 - S_n(R_{ni}; \{\mathbf{x}_0^m\})], \tag{14}$$

где U_0^n – амплитуда взаимодействия,

$$S_n(R; \{\mathbf{x}_0^m\}) = s_n(R) + (1 - \eta_n(\{\mathbf{x}_0^m\}))(1 - s_n(R)),$$

а $s_n(R)$ имеет ту же самую функциональную форму, что и в (3), но с другими характерными радиусами R_L^n и R_U^n вместо r_L и r_U. Функции $\eta_n(\{\mathbf{x}_0^m\})$ описывают влияние переноса заряда между противоионами на коллективизацию внешних электронов иона и молекулы (см. пункт 16).

8. Насыщение связей между ионом и молекулами учитывалось следующим вкладом в энергию, обусловленную частичной коллективизацией их внешних электронных оболочек:

$$U_{\text{manybody}}^{\text{W-I-W}} = \sum_k \alpha_0^k \left(\sum_{i<j} \delta_{kn}\delta_{nm} \times \right.$$
$$\left. \times \left(\tilde{S}_n(R_{ni}^{\text{near}}) \tilde{S}_m(R_{mj}^{\text{near}}) \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_0^i - \mathbf{r}_0^j|}{b_0^n} \right) \right)^{\tau_k} \right)^{1/\tau_k}, \quad (15)$$

где первое суммирование осуществляется по всем ионам, α_0^k и b_0^k – амплитуда и характерный радиус взаимодействия для k-го иона, $\delta_{nm} = 1$ для $n = m$ и $\delta_{nm} = 0$ для $n \neq m$, R_{ni}^{near} – расстояние от i-й молекулы до ближайшего иона, n – номер ближайшего иона. Параметр нелинейности τ_k контролирует относительный вклад непарных взаимодействий высоких порядков. В предельном случае $\tau_k = 1$ выражение (15) сводится только к трехчастичным взаимодействиям вода – ион – вода. Функция включения для n-го иона имеет вид

$$\tilde{S}_n(R; \{\mathbf{x}_0^m\}) = \eta_n(\{\mathbf{x}_0^n\})(1 - \tilde{s}_n(R)),$$

а $\tilde{s}_n(R)$ совпадает с $s^{\text{W}}(R)$ с точностью до замены r_L и r_U на $\tilde{R}_L^n$ и $\tilde{R}_U^n$. Экспоненциальная форма членов в (15) обусловлена экспоненциальной асимптотикой решений уравнения Шредингера для электронов в кулоновском поле на больших расстояниях от ядра. Функциональный вид (15) таков, что слагаемые в сумме по i, j принимают ненулевые значения только в том случае, если одновременно по крайней мере, три частицы (две молекулы и ион) оказываются на близких расстояниях. Комбинационные слагаемые, возникающие после раскрытия скобок с $\tau_k \neq 1$, отличны от нуля, если на близких расстояниях оказываются одновременно четыре и более частиц. В то же время форма записи (15) позволяет хранить в памяти компьютера содержимое скобок до возведения в степень $1/\tau_k$, для пересчета которого при сдвиге одной молекулы достаточно вычислить только несколько затронутых этим сдвигом слагаемых, а не всю сумму. Это позволяет существенно экономить компьютерное время.

9. Кулоновское отталкивание между молекулами, несущими избыточный заряд ΔQ_{in}, перенесенный от n-го иона к i-й молекуле. В результате такого переноса формируется диполь

$$\mathbf{p}_i = \sum_n \Delta Q_{in} \mathbf{R}_{ni}, \quad (16)$$

где $\mathbf{R}_{ni} = \mathbf{r}_0^i - \mathbf{x}_0^n$, а перенесенный заряд рассчитывается по формуле

$$\Delta Q_{in} = \kappa_n \tilde{S}_n(R_{ni}; \{\mathbf{x}_0^m\}) Q_0^n. \quad (17)$$

Параметр κ_n с фиксированным значением из интервала [0, 1] определяет интенсивность процесса переноса. Энергия взаимодействия перенесенных на молекулы зарядов записывается в форме энергии взаимодействующих диполей

$$U_{\text{tr}}^{\text{W-W}} = $$
$$= \sum_{i<j} \left(\frac{(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} - 3(1-\gamma) \frac{(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \cdot (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right). \quad (18)$$

С помощью параметра γ в (18) введена коррекция на ослабление анизотропии взаимодействия относительно $\mathbf{r}_{ij}$ для неточечных диполей. На контактных расстояниях поляризация является частью процесса перераспределения заряда в системе ион–молекула. Поэтому $U_{\text{tr}}^{\text{W-W}}$ содержит также взаимодействие наведенных диполей.

10. Электростатическое взаимодействие между ионами и ионов с внешним электрическим полем. Конкретное положение и величины точечных зарядов, моделирующих данный тип взаимодействия, могут устанавливаться независимо для каждой пары взаимодействующих частиц с номерами n, m. Поле центрального заряда на контактных расстояниях ослабляется с помощью функции $s_{nm}(R) \equiv s_{mn}(R)$, имеющей тот же функциональный вид, что и $s_n(R)$ в (14), с соответствующими R_L^{nm} и R_U^{nm}:

$$U_{\text{coul}}^{\text{I-I}} = \sum_{n \neq m} \left[\frac{1}{2} \frac{s_{nm}(|\mathbf{x}_0^m - \mathbf{x}_0^n|) Q_0^{nm}}{|\mathbf{x}_0^m - \mathbf{x}_0^n|} Q_0^{mn} + \right.$$
$$+ \sum_{l=1}^{M_{mn}} \frac{s_{nm}(|\mathbf{x}_l^{mn} - \mathbf{x}_0^n|) Q_0^{nm}}{|\mathbf{x}_l^{mn} - \mathbf{x}_0^n|} Q_l^{mn} +$$
$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{M_{mn}} Q_l^{mn} \sum_{r=1}^{M_{mn}} \frac{Q_r^{nm}}{|\mathbf{x}_l^{mn} - \mathbf{x}_0^{nm}|} \right] + \quad (19)$$
$$+ \sum_j \sum_n \sum_{l=0}^{M_{nn}} Q_l^{nn} \left(\sum_j \frac{Q_j}{|\mathbf{x}_l^{nn} - \mathbf{X}_j|} - (\mathbf{x}_l^{nn} \cdot \mathbf{E}_0^{\text{ext}}) \right).$$

11. Энергия поляризации ионов в поле других ионов, внешнем поле и поле молекул

$$U_{\text{pol}}^{\text{I-(WI)}} = -\sum_m \left[\frac{\alpha_m^{\text{I}}}{2} (\mathbf{E}_m^{\text{I}}(\mathbf{x}_0^m) + \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{x}_0^m))^2 + \right.$$
$$+ (\alpha_m^{\text{I}} \alpha_m^{\text{W}})^{1/2} (\mathbf{E}_m^{\text{I}}(\mathbf{x}_0^m) + \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{x}_0^m)) \mathbf{E}_m^{\text{W}}(\mathbf{x}_0^m) + \quad (20)$$
$$\left. + \frac{\alpha_m^{\text{W}}}{2} (\mathbf{E}_m^{\text{W}}(\mathbf{x}_0^m))^2 \right].$$

Поле всех остальных ионов в точке $\mathbf{x}_0^m$, где расположен центр m-го иона, рассчитывается по формуле

$$\mathbf{E}_m^{\mathrm{I}}(\mathbf{x}_0^m) = \sum_{n\neq m}\left[\frac{[s_{nm}(|\mathbf{x}_0^m-\mathbf{x}_0^n|)]^2 Q_0^{nm}(\mathbf{x}_0^m-\mathbf{x}_0^n)}{|\mathbf{x}_0^m-\mathbf{x}_0^n|^3} + \sum_{r=1}^{M_{nm}}\frac{Q_r^{nm}(|\mathbf{x}_0^m-\mathbf{x}_r^n|)}{|\mathbf{x}_0^m-\mathbf{x}_r^n|^3}\right], \quad (21)$$

а поле всех молекул воды в той же точке

$$\mathbf{E}^{\mathrm{W}}(\mathbf{x}_0^m) = \sum_i\sum_{k=1}^{k=3,4}\frac{q_k^m}{|\mathbf{x}_0^m-\mathbf{r}_k^i|^3}(\mathbf{x}_0^m-\mathbf{r}_k^i). \quad (22)$$

Мы резервируем возможность устанавливать различные величины для коэффициентов поляризации ионов в поле других ионов и в поле молекул. На расстояниях, промежуточных между контактными и большими, энергия поляризации в форме первого члена мультипольного ряда (20) должна содержать поправки, связанные с отбрасыванием высших членов. Эти поправки неявно вводятся в величину эффективной поляризуемости α_m, однако, в полях разной конфигурации поправки могут различаться.

12. Дисперсионное и обменное взаимодействие ионов в форме потенциалов Леннард-Джонса с источниками, локализованными на точечных зарядах иона:

$$U_{\mathrm{LD}}^{\mathrm{I-I}} = \sum_{n,m}\sum_{l=0}^{M_{nm}} 4\varepsilon_0^{nlm}\left(\left[\frac{\sigma_{nlm}}{|\mathbf{x}_l^{nm}-\mathbf{x}_0^n|}\right]^{12} - \left[\frac{\sigma_{nlm}}{|\mathbf{x}_l^{nm}-\mathbf{x}_0^n|}\right]^{6}\right). \quad (23)$$

13. Сильное взаимодействие при переносе протона от положительного к отрицательному иону. Согласно квантово-химическим расчетам [43], один из трех протонов иона H_3O^+ в кластере $HCl\cdot(H_2O)$ может оказаться ближе к иону Cl^- (1.313 Å), чем к O^- (1.820 Å). В изолированном ионе H_3O^+ он находится на расстоянии 0.969 Å от O^-. В результате такого переноса возникает относительно жесткая и направленная связь, которая не сводится к простому электростатическому притяжению. Присоединение следующей молекулы практически не нарушает линейности связи Cl^-–H^+–O^- [43]. В представленной модели эта связь аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с варьируемыми глубиной $a_{nlm} < 0$ и характерным радиусом b_{blm}:

$$U_{\mathrm{H}}^{\mathrm{I-I}} = \sum_{n,m}\sum_{l=0}^{M_{nm}} a_{nlm}\exp(-|\mathbf{x}_l^{nm}-\mathbf{x}_0^n|/b_{nlm}). \quad (24)$$

14. Вклад в энергию частичной коллективизации внешних электронных оболочек ионов на контактных расстояниях между ионами в виде функции, выходящей на насыщение при сближении частиц:

$$U_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I-I}} = -\sum_{n<m} U_0^{nm}[1-s_{nm}(|\mathbf{x}_0^n-\mathbf{x}_0^m|)]. \quad (25)$$

15. Множители, отражающие перенос заряда между n-м ионом и ионами противоположного знака на контактных расстояниях между ними:

$$\omega_n(\{\mathbf{x}_0^m\}) = \prod_{m=1}^{N_+N_-}\omega_{nm}(\mathbf{x}_0^n,\mathbf{x}_0^m), \quad (26)$$

где

$$\omega_{nm}(\mathbf{x}_0^n,\mathbf{x}_0^m) = \begin{cases}1, & \text{если } n\text{-й и } m\text{-й ионы – одинаковых знаков,}\\ 1-\exp(-(|\mathbf{x}_0^n-\mathbf{x}_0^m|)/c_{nm})^2) & \text{для противоионов.}\end{cases} \quad (27)$$

16. Множители, отражающие влияние переноса заряда между n-м ионом и всеми ионами противоположного знака на механизм коллективизации внешних электронов этого иона и молекул:

$$\eta_n(\{\mathbf{x}_0^m\}) = \prod_{m=1}^{N_+N_-}\eta_{nm}(\mathbf{x}_0^n,\mathbf{x}_0^m), \quad (28)$$

где

$$\eta_{nm}(\mathbf{x}_0^n,\mathbf{x}_0^m) = \begin{cases}1, & \text{если } n\text{-й и } m\text{-й ионы – одинаковых знаков,}\\ 1-\exp(-(|\mathbf{x}_0^n-\mathbf{x}_0^m|)/d_{nm})^4) & \text{для противоионов.}\end{cases} \quad (29)$$

Полная энергия взаимодействий в системе представляет сумму всех членов (2)–(25):

$$U^{tot} = U^{W-W}_{pair} + U^{I-W}_{coul} + U^{W-I}_{pol} + U^{W-W}_{ind,perm} + U^{W-W}_{ind,ind} + U^{I-W}_{LD} + U^{I-W}_{c} + U^{W-I-W}_{manybody} + U^{W-W}_{tr} + U^{I-I}_{coul} + U^{I-(WI)}_{pol} + U^{I-I}_{LD} + U^{I-I}_{H} + U^{I-I}_{c}. \quad (30)$$

Следующие численные значения параметров установлены в потенциале взаимодействия иона H_3O^+ с молекулами воды. Поляризуемость молекулы воды $\alpha_W = 1.44$ Å (экспериментальное значение), центральный заряд иона $Q_0^+ = +1.6021 \times \times 10^{-19}$ Кл, показатель в функции ослабления напряженности электрического поля иона $\nu_+ = 2$, параметры потенциала Леннард-Джонса $\varepsilon_0^+ = 0.515 \times \times 10^{-20}$ Дж, $\sigma_+ = 2.959$ Å, амплитуда и характерные радиусы изотропной части некулоновских взаимодействий $U_0^+ = 0.17025 \times 10^{-18}$ Дж, $R_L^+ = 4.410$ Å, $R_U^+ = 5.372$ Å, параметры многочастичных взаимодействий $\alpha_0^+ = 0.9285 \times 10^{-19}$ Дж, $b_0^+ = 25.2$ Å, $\tau_+ = 1.323$, параметр, контролирующий изотропную часть энергии, связанной с переносом заряда с иона на молекулу $\kappa_+ = 0.195$, параметр коррекции на неточечность диполей, формирующихся в результате переноса заряда $\gamma = 0.92$. Четыре точечных заряда, которые моделируют анизотропную часть электрического поля иона, расположены в следующих точках локальной системы координат:

$$x_1 = 0, \quad y_1 = 1.0171 \text{ Å}, \quad z_1 = 0.2961 \text{ Å}, \quad Q_1^+ = 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл};$$

$$x_2 = -0.8809 \text{ Å}, \quad y_2 = -0.5086 \text{ Å}, \quad z_2 = 0.2961 \text{ Å}, \quad Q_2^+ = 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл};$$

$$x_3 = 0.8809 \text{ Å}, \quad y_3 = -0.5086 \text{ Å}, \quad z_3 = 0.2961 \text{ Å}, \quad Q_3^+ = 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл};$$

$$x_4 = 0, \quad y_4 = 0, \quad z_4 = 0.128 \text{ Å}, \quad Q_4^+ = -2.13048 \times 10^{-19} \text{ Кл}.$$

Расчеты показали, что энергия поляризации иона гидрония в форме первого члена мультипольного ряда слишком резко возрастает на контактных расстояниях. Это свидетельствует о некорректности такой формы записи на расстояниях порядка молекулярных размеров. Поэтому мы не используем мультипольное разложение, а включаем данный вид взаимодействия в U_c^{I-W} и $U^{W-I-W}_{many-body}$, одновременно полагая $\alpha_+^W = 0$. Значения энергии Гиббса и энтальпии присоединения, рассчитанные с этими параметрами методом биканонического статистического ансамбля [22, 23, 25, 29, 46, 47], сравниваются с соответствующими экспериментальными значениями [37] в табл. 1: экспериментальные значения первых трех реакций воспроизводятся практически точно, для двух следующих реакций – с точностью до долей k_BT.

Ион Cl^- в его взаимодействии с молекулами воды моделируется как точечный заряд $Q_0^- = -1.6021 \times \times 10^{-19}$ Кл в комбинации с потенциалом Леннард-Джонса, имеющим глубину $\varepsilon_0^- = 7.07 \times 10^{-22}$ Дж и характерный радиус $\sigma_- = 3.93$ Å. При расчете электростатического взаимодействия точечные заряды молекулы располагаются согласно геометрии модели SPC [48]: отрицательный заряд $q_1^- = -1.29436 \times \times 10^{-19}$ Кл в центре атома кислорода и два одинаковых положительных заряда $q_k^- = +6.47181 \times 10^{-19}$ Кл, $k = 2, 3$ – на расстоянии 1 Å от первого заряда на лучах, идущих из центра под углом 109°28'. Непарные взаимодействия представлены в форме первых членов мультипольных рядов для поляризационной энергии (5) и (20) с $\alpha_-^W = 3.59$ Å^3 и $\nu_- = 2$. Вклады, связанные с коллективизацией внешних электронных орбиталей и переносом заряда, оказались для иона хлора существенно меньшими, чем для иона гидрония и явно не учитываются:

Таблица 1. Энергия Гиббса ΔG и энтальпия ΔH реакций $H_3O^+(H_2O)_{N-1} + H_2O = H_3O^+(H_2O)_N$ при 300 K, рассчитанные методом Монте-Карло, и соответствующие экспериментальные значения из [37] в 10^{-19} Дж, пересчитанные к стандартному давлению пара $p = 1$ атм

N	$-\Delta H^{эксп}$	$-\Delta H^{теор}$	$-\Delta G^{эксп}$	$-\Delta G^{теор}$
1	2.196	2.201	1.689	1.692
2	1.355	1.363	0.904	0.904
3	1.243	1.237	0.660	0.663
4	0.883	0.937	0.389	0.405
5	0.80	0.766	0.29	0.298
6	0.74	0.742	0.21	0.244

Таблица 2. Энергия Гиббса ΔG и энтальпия ΔH реакций присоединения $Cl^-(H_2O)_{N-1} + H_2O = Cl^-(H_2O)_N$ при 298 K, рассчитанные методом Монте-Карло, и соответствующие экспериментальные значения [38, 39] в 10^{-19} Дж, пересчитанные к стандартному давлению пара $p = 1$ атм

N	$-\Delta H^{эксп}$ [38]	$-\Delta H^{эксп}$ [39]	$-\Delta H^{теор}$	$-\Delta G^{эксп}$ [38]	$-\Delta G^{эксп}$ [39]	$-\Delta G^{теор}$
1	0.910	1.022	0.977	0.570	0.610	0.570
2	0.883	0.904	0.864	0.452	0.458	0.433
3	0.82	0.82	0.814	0.32	0.35	0.341
4	0.80	0.74	0.785	0.24	0.27	0.290
5	–	0.66	0.750	–	0.21	0.247
6	–	0.61	0.729	–	0.18	0.213

$U_0^- = 0$, $\alpha_0^- = 0$, $\kappa_- = 0$. Приняты во внимание и соображения преемственности.

Энергия Гиббса и энтальпия присоединения, рассчитанные в этой модели, а также результаты измерений в реальных кластерах [38, 39] приведены в табл. 2. Сравнение показывает, что наши данные находятся между соответствующими значениями, измеренными в [38] и [39]. Отклонения того же порядка, что и разность между экспериментальными данными двух источников и не превышают k_BT.

Численные значения параметров взаимодействий ион – ион найдены последовательными приближениями из условия, чтобы энергии устойчивых конфигураций кластеров $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ для $n = 0, 1, 2$ совпали с соответствующими значениям, полученными в квантово-химических расчетах [43] с учетом поправок на энергию нулевых колебаний. Положения и величины всех точечных зарядов Q_l^{+-}, $l = 0, \ldots, 4$ в ионе гидрония установлены такими же, как и в случае взаимодействия ион – вода. Параметры потенциала Леннард-Джонса, локализованного в этих точках:

$$\varepsilon_0^{+0-} = 7.56 \times 10^{-22} \text{ Дж}, \quad \sigma_{+0-} = 4.067 \text{ Å},$$

$$\varepsilon_0^{+l-} = 3.17 \times 10^{-22} \text{ Дж}, \quad \sigma_{+l-} = 2.15 \text{ Å}, \quad l = 1, 2, 3,$$

$\varepsilon_0^{+4-} = 0$. Присутствует только анизотропная часть взаимодействия, связанного с частичной коллективизацией внешних электронных оболочек:

$$a_{+l-} = -8.336 \times 10^{-18} \text{ Дж}, \quad b_{+l-} = 0.73 \text{ Å},$$

$$l = 1, 2, 3, \quad a_{+4-} = 0.$$

Ион хлора представляет собой сферическую частицу с единственным точечным зарядом $Q_0^{-+} = -1.60210 \times 10^{-19}$ Кл в центре. Поляризуемости ионов гидрония и хлора $\alpha_+^I = 2.19$ Å^3 и $\alpha_-^I = 3.59$ Å^3. Параметры, контролирующие влияние относительного расположения ионов на взаимодействие с молекулами воды для иона гидрония: $c_{+-} = 6.86$ Å, $d_{+-} = 5.43$ Å, а для иона хлора: $c_{-+} = 6.75$ Å, $d_{-+} = 7.00$ Å.

Результаты расчета энергии с этими значениями параметров для устойчивых конфигураций кластеров наряду с полученными в [43] методами кван-

Таблица 3. Энергии первых устойчивых конфигураций кластера $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ в модели взаимодействий данной работы (E_1) в сравнении с энергиями тех же конфигураций, полученными в квантово-химических расчетах [43] для кластера $HCl(H_2O)_{n+1}$ в рамках метода D95++(p, d) с поправками на нулевые колебания (E_2)

Конфигурация	n	$-E_1 \times 10^{19}$, Дж	$-E_2 \times 10^{19}$, Дж
1	0	11.96	11.96
2	1	12.40	12.40
3a	2	13.21	13.12
3b	2	12.79	12.71
3c	2	12.79	12.82
4b	3	13.60	13.67
4c	3	13.99	13.73

Примечания. Все значения даны относительно энергии системы из невзаимодействующих ионов H_3O^+, Cl^- и n молекул H_2O, т.е. представляют энергии реакций $H_3O^+ + Cl^- + n(H_2O) \longrightarrow HCl(H_2O)_{n+1}$. Обозначения конфигураций соответствуют [43].

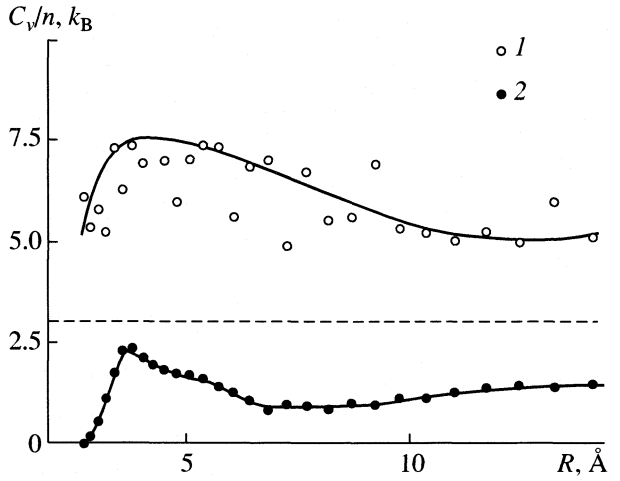


Рис. 1. Изохорическая теплоемкость в расчете на одну молекулу кластера $H_3O^+(H_2O)_{30}Cl^-$ с ионами, фиксированными на расстоянии R, при 200 (*1*) и 300 K (*2*). Пунктир – значение, отвечающее кристаллическому состоянию кластера.

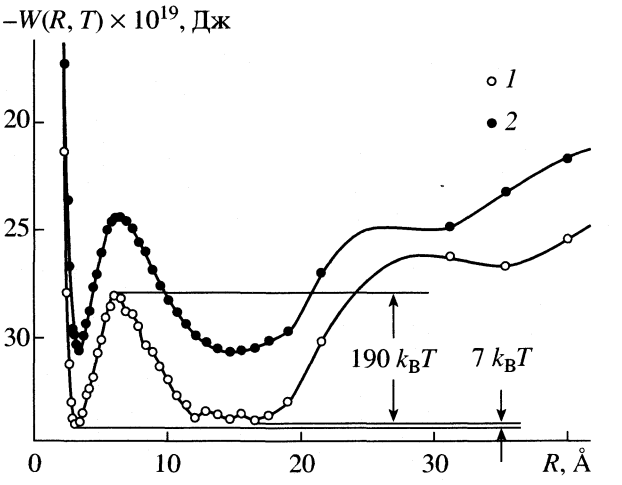


Рис. 2. Внутренняя энергия как функция расстояния между ионами H_3O^+ и Cl^- в кластере $H_3O^+(H_2O)_{30}Cl^-$ при 200 (*1*) и 300 K (*2*).

товой химии представлены в табл. 3. Для $n = 0, 1$ совпадение практически точное, а для $n = 2, 3$ отклонение не превышает точность самих квантово-химических расчетов, оценить которую можно по разбросу результатов, полученных в [43] применением различных модификаций метода. В [43] энергия измеряется относительно энергии двух изолированных молекул HCl и H_2O, в то время как в модели, представленной в данной работе, энергия отсчитывается от энергии изолированных ионов $(H_3O)^+$ и Cl^-. Разность уровней отсчета может быть получена из энергий промежуточных реакций [49]:

$$(H_3O)^+ + Cl^- \longrightarrow H^+ + H_2O + Cl^-$$

$$(+11.44 \times 10^{-19}\ \text{Дж}),$$

$$H^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow H + Cl + H_2O$$

$$(-21.786 + 5.80) \times 10^{-19}\ \text{Дж}),$$

$$H + Cl + H_2O \longrightarrow HCl + H_2O$$

$$(-7.099 \times 10^{-19}\ \text{Дж}),$$

$$(11.44 - 21.786 + 5.80 - 7.099) \times$$

$$\times 10^{-19}\ \text{Дж} = -11.65 \times 10^{-19}\ \text{Дж}.$$

В табл. 3 приведены значения из [43], пересчитанные к уровню отсчета, принятому в разработанной нами модели.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ КЛАСТЕРА КАК ФУНКЦИЯ МЕЖИОННОГО РАССТОЯНИЯ H_3O^+–Cl^-

Состояние кластера $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ определяется $[(6n + 6 + 3) - 3 - 3] - 1 = 6n + 2$ модами нормальных колебаний. Некинетическая часть теплоемкости C_V в этом состоянии равна $(3n + 1)k_B$. Расчеты теплоемкости по флуктуационной теореме:

$$C_V = (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2)/k_B T^2, \qquad (31)$$

где $\langle U \rangle$ – средняя энергия взаимодействий (рис. 1), свидетельствуют о некристаллическом состоянии кластера $H_3O^+(H_2O)_{30}Cl^-$: при 200 K теплоемкость в 2 раза выше, чем в кристаллическом состоянии. Анализ молекулярных структур и корреляционных функций указывает на то, что частицы не сохраняют своего положения около точки минимума энергии, а совершают движение, характерное для жидкого состояния. В этих условиях механизм диссоциации молекулы HCl на ионы требует применения методов статистической механики.

Внутренняя энергия кластера $W(R; T)$ вычислена методом Монте-Карло в каноническом статистическом ансамбле [50]. Система из двух противоионов с центрами, фиксированными на расстоянии R, и n свободных молекул воды помещалась в сферическую полость радиуса 20 Å. Применялась стандартная процедура Метрополиса [51]. Каждый сеанс расчета состоял из 2–4 миллионов шагов термализации и 10–30 миллионов шагов вычисления средних. В случае шагов по смещению и вращению молекул воды длины шагов при 200 K составляли 0.2 Å и 14°, а при 300 K – 0.3 Å и 21° соответственно, с долей принятых новых конфигураций 45–47%. В случае шагов по вращению иона гидрония длина шага составляла 8° при 200 K и 12° при 300 K.

Внутренняя энергия $W(R; T)$ имеет два минимума (рис. 2), разделенных мощным барьером. Первый минимум (на расстоянии 3.6 Å) отвечает пря-

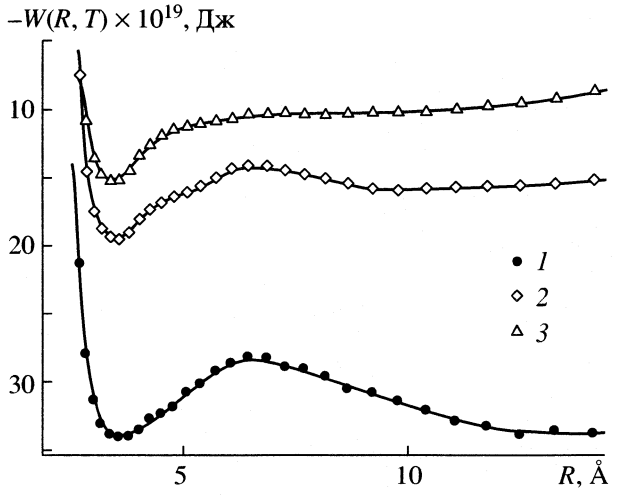


Рис. 3. Внутренняя энергия как функция расстояния при 200 K для кластеров $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ различных размеров; n = 30 (*1*), 10 (*2*) и 5 (*3*).

мому контакту между ионами. Второй минимум (на расстоянии ~15 Å) отвечает диссоциации молекулы HCl на ионы. Диссоциированное состояние стабилизируется молекулами воды, втянутыми в межионный промежуток. При повышении температуры до комнатной оба минимума сохраняются, хотя кривая как целое сдвигается вверх на 3.5×10^{-19} Дж. Из вида $W(R; T)$ следует, что в кластерах воды существуют два термодинамически относительно устойчивых состояния молекулы HCl – связное и диссоциированное. При увеличении размера кластера второй минимум становится более глубоким (рис. 3), и статистический вес диссоциированного состояния растет. С ростом размера кластера второй минимум смещается к большим расстояниям – почти все молекулы воды оказываются втянутыми в промежуток между ионами (рис. 4).

Механизм стабилизации диссоциированного состояния становится ясным из анализа различных типов взаимодействий $\langle U \rangle$, входящих в $W(R; T)$ (рис. 5). Взаимодействие молекул воды с ионом гидрония в несколько раз сильнее, чем с ионом хлора, причем это различие увеличивается при уменьшении межионного расстояния. В связанном состоянии ионной пары основной вклад в формирование минимума $W(R; T)$ дают взаимодействия между молекулами воды, а в диссоциированном – взаимодействия иона гидрония с молекулами воды. Кривая $W(R; T)$ представляет собой результат сложения различных тенденций. С ростом размера кластера равновесие смещается в сторону диссоциированных состояний. Оценки показывают, что диссоциированные состояния становятся термодинамически абсолютно устойчивыми в кластерах, содержащих больше, чем ~35 молекул воды.

Механизм формирования мощного барьера, разделяющего связанные и диссоциированные состояния, определяется конкуренцией между взаимодействиями вода – вода и ион – вода. Метод Монте-Карло не дает возможности вычислить кинетические характеристики, и в частности, скорость флуктуационного преодоления этого барьера, однако, естественно ожидать, что по порядку величины она должна быть близка к таковой в объемной жидкой фазе, и долгоживущие метастабильные состояния здесь не образуются. В равновесном состоянии термодинамическая выгодность диссоциированного состояния по сравнению со

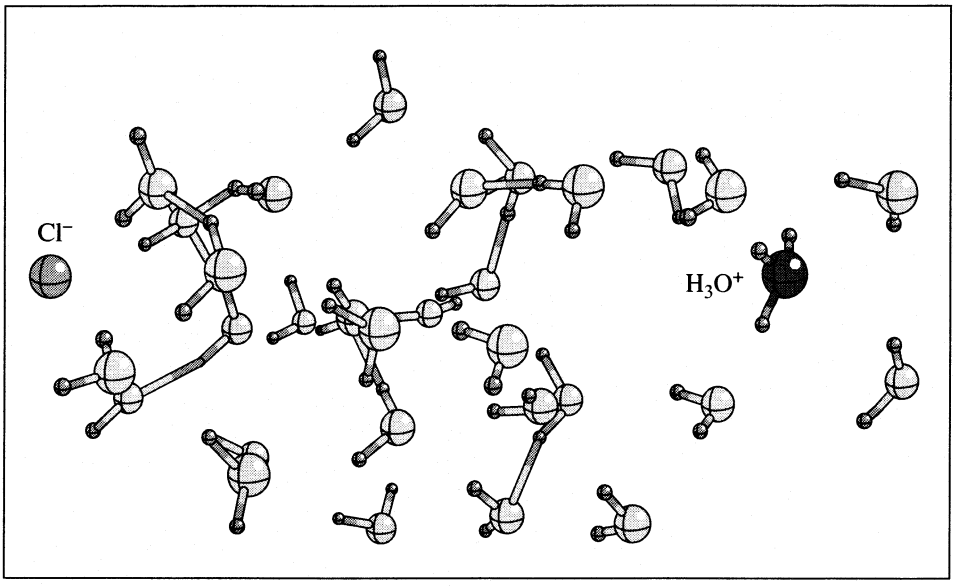


Рис. 4. Типичная конфигурация кластера $H_3O^+(H_2O)_{30}Cl^-$ с фиксированным межионным расстоянием при 200 K.

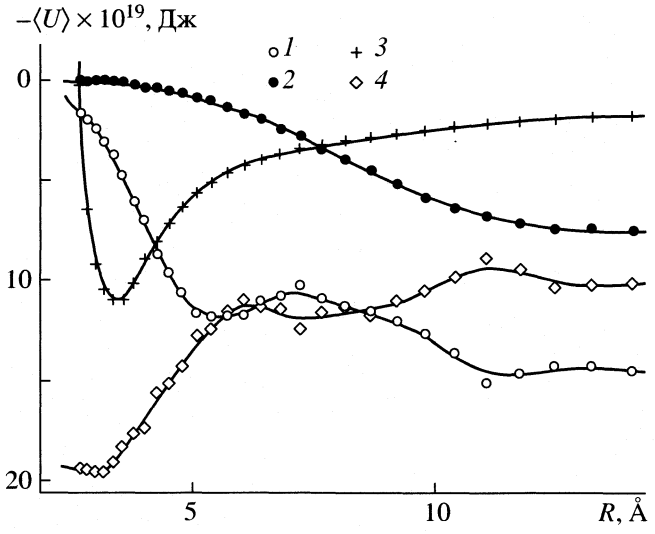


Рис. 5. Величины $\langle U\rangle$ для различных видов взаимодействий (*1* – ион гидрония – вода, *2* – ион хлора – вода, *3* – ион гидрония – ион хлора, *4* – вода – вода) как функции расстояния между ионами в кластере.

связанным определяется разностью их энергий Гиббса. Наши расчеты показывают, что размер кластера в 35 молекул близок к размеру устойчивых кластеров на ионах в равновесии с насыщенным паром. Вариации плотности пара приведут к вариациям размера кластера, которые, в свою очередь, влияют на устойчивость диссоциированного состояния. Резкое охлаждение пара приведет к его пересыщению, росту размера устойчивого кластера и смещению динамического равновесия в сторону диссоциации HCl с последующей адсорбцией ионов хлора на поверхности микрочастиц льда. Вероятно, этот механизм лежит в основе относительно высокой чувствительности скорости поглощения хлора в стратосфере к сезонным колебаниям температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS 99-01162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Solomon S., Garcia R.R., Rowland F.S., Wuebbles D.J.* // Nature (L.) 1986. V. 755. P. 321.
2. *Molina M.J., Tso T.-L., Molina L.T., Wang F.C.Y.* // Sci. 1987. V. 238. P. 1253.
3. *Clary D.C.* // Ibid. 1996. V. 271. P. 509.
4. *Geiger F.M., Hicks J.M., deDios A.C.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1514.
5. *Thibert E., Domine F.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3554.
6. *Horn A.B., Sully J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2741.
7. *Donsig H.A., Herridge D., Vickerman J.C.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2302.
8. *Doeppenschmidt A., Kappl M., Butt H.J.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 7813.
9. *Miranda P.B., Xu L., Shen Y.R., Salmeron M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 5876.
10. *Isakson M.J., Sitz G.O.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2044.
11. *Bluhm H., Salmeron M.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 6947.
12. *Fluckiger B., Chaix L., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 11739.
13. *Kroes G.J., Clary D.C.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 7079.
14. *Rodriguez J., Laria D., Marceca E.J., Estrin D.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 9039.
15. *Nigra P., Carignano M.A., Kais S.* // Ibid. 2001. V. 115. P. 2621.
16. *Vegiri A., Schevkunov S.V.* // Ibid. 2001. V. 115. P. 4175.
17. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2001. V. 574. P. 27.
18. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 376. С. 318.
19. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. С. 560.
20. *Шевкунов С.В., Гирский Д.Г.* // Там же. 1998. Т. 60. С. 111.
21. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. С. 652.
22. *Шевкунов С.В.* // Там же. 1998. Т. 363. С. 215.
23. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 860, 869.
24. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. С. 275.
25. *Шевкунов С.В.* // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. С. 325.
26. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // J. Chem. Phys. 1999. T. 111. C. 9303.
27. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // Mol. Phys. 2000. T. 98. C. 149.
28. *Vegiri A., Shevkunov S.V.* // J. Chem. Phys. 2000. T. 113. C. 8521.
29. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 569.
30. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 485.
31. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 379. С. 181.
32. *Киттель Ч.* // Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
33. *Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Molecular Simulation. 1991. V. 7. P. 205.
34. *Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Ibid. 1991. V. 7. P. 249.
35. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 1991. Т. 369. С. 43.
36. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. С. 36.
27. *Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1462.
38. *Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle R.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1475.
39. *Hiroaka K.* // Ibid. 1988. V. 92. P. 3943.
40. *De Jong P.H.K., Neilson G.W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 9275.
41. *De Jong P.H.K., Neilson G.W., Bellisent-Funel M.C.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 5155.

42. *Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 317.

43. *Re S., Osamura Yo., Suzuki Y.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 973.

44. *Stillinger F.H., Rahman A.* // Ibid. 1974. V. 60. P. 1545.

45. *Stillinger F.H., Rahman A.* // Ibid. 1974. V. 61. P. 4973.

46. *Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1988. V. 26. P. 246.

47. *Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 19.

48. *Berendsen H.J.C., Grigeria J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.

49. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* // Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.

50. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* // Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.

51. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller H.A.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 478–483

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ БЛИЖАЙШИХ МОЛЕКУЛ И СВОЙСТВА "КОМПЬЮТЕРНОЙ" ВОДЫ

© 2004 г. В. Е. Петренко*, Ю. М. Кесслер*, А. В. Боровков*, М. Л. Антипова*, А. В. Гурьянов**

*Российская академия наук. Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.

Установлено, что введение в эмпирические потенциальные функции парного взаимодействия молекул воды короткодействующего потенциала, имитирующего неэлектростатическое взаимодействие кислород–водород, существенно влияет на взаимную ориентацию молекул, получаемую в компьютерном эксперименте.

В компьютерном эксперименте (КЭ) по изучению свойств жидкостей и, в частности, воды, которой посвящено настоящее сообщение, наибольшее практическое применение нашли сравнительно простые функции потенциальной энергии парного взаимодействия молекул $U(r)$. Методом микроволновой спектроскопии установлено [1], что оптимальная (соответствующая глобальному минимуму U_m при $r = r_m$ на потенциальной гиперповерхности) конфигурация изолированного димера воды в газовой фазе имеет геометрию, представленную на рис. 1. Оптимальное расстояние между молекулами равно [1]

$$r_m = 2.98 \text{ Å}, \quad (1)$$

оптимальные значения углов поворота молекул по отношению к линии, соединяющей центры атомов кислорода (см. рис. 1) составляют [1]:

$$\theta_m = 57 \pm 10°, \quad (2)$$

$$\gamma_m = -1 \pm 10°. \quad (3)$$

Для жидкой воды при нормальных условиях (298 K, $p = 0.1$ МПа), как установлено из анализа данных по дифракции нейтронов [2], значение $\theta_m = 52°$.

Насколько нам известно [3, 4], лишь 3% существующих модельных потенциалов дают оптимальную конфигурацию димера воды, которая соответствует экспериментально определенному доверительному интервалу (1)–(3). Значение γ_m, в отличие от θ_m и r_m, всегда согласуется с экспериментом [1]. Например, для ab inito модели MCY: $r_m = 2.87$ Å, $\theta_m = 37°$, $\gamma_m = 4°$ [5, 6]. Одновременное соответствие θ_m и γ_m условиям (2), (3) наблюдается для четырех- и пятиточечных эмпирических моделей, а также для некоторых потенциалов ab initio, тогда как r_m согласуется с (1) только для моделей RWK2 [7], KJ [8] и некоторых потенциалов ab initio, учитывающих поляризуемость молекул [9]. Тем не менее, все модели приводят к качественно сходным результатам при расчете свойств в КЭ [10–15].

В табл. 1 для ряда моделей приведены литературные данные по некоторым свойствам [10–12], полученные методом молекулярной динамики (МД), а также рассчитанные нами r_m, θ_m, γ_m [4] и значения $\theta_{МД}$, $\gamma_{МД}$, характеризующие взаимную ориентацию двух соседних молекул в жидкой фазе. Последние были найдены описанным ранее способом [16] из функций радиального распределения (ФРР), полученных методом МД.

Данные табл. 1 демонстрируют два факта. Первый из них был для нас полной неожиданностью. Как оказалось, для всех моделей значения $\theta_{МД}$ в конденсированной фазе имеют четко выраженную тенденцию приближаться к (2), характеризующему конфигурацию димера в газе, тогда как разброс в величинах θ_m значителен. В то же время значения $\gamma_{МД}$ отклоняются от (3) в большей степени, чем γ_m. Наблюдаемые изменения θ_m и γ_m, естественно, можно объяснить эффектом многочастичного взаимодействия, однако, достаточно

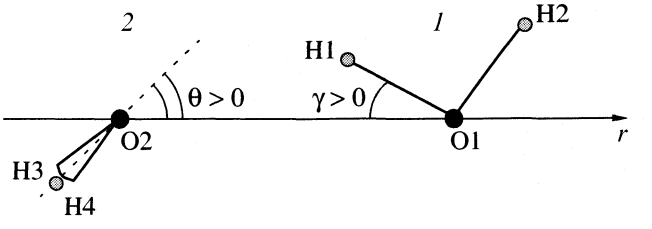


Рис. 1. Конфигурация линейного *транс*-димера молекул воды: молекула 1 лежит в плоскости чертежа, плоскость молекулы 2 перпендикулярна плоскости чертежа, являющейся плоскостью симметрии.

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования свойств воды, полученные методом молекулярной динамики

Потенциал	g_{OO}^{1m}	$-U_{вн}$	$\chi_T \times 10^5$	$\chi_p \times 10^4$	ε_0	$D \times 10^5$	τ_D	$\tau_{\vec{\mu}}$	r_m, Å	θ_m	$\theta_{МД}$	γ_m	$\gamma_{МД}$
SPC	2.78	41.8	2.70	5.8	73.3	4.3	7.0	2.40	2.75	21.00	59.59	–3.00	5.00
SPC2	2.96	41.4	4.13		70.0	2.5	9.7	4.54	2.73	23.00	58.56	–2.00	12.17
TIP3P	2.76	41.2	1.80	1.4					2.75	21.00	65.28	–4.00	7.68
TIPS2	3.03	41.4	5.6	8.8					2.79	47.00	56.77	1.00	22.06
TIP4P	2.90	41.6	3.5	9.4	53.0	3.92	7.0	3.25	2.75	48.00	53.30	1.00	35.04
SRWK2	3.03	39.3			23.0				2.71	91.00	69.12	8.00	11.08
WK		41.5			80.0	1.1	22.0	3.8	2.85	42.00		0.00	
BNS	2.68	38.4				4.2	8.4–11.2	5.6	2.76	55.00	52.52	0.00	16.02
ST2	3.13	42.4	6.3	6.9	34.0	4.0		2.9	2.85	52.00	64.16	–1.00	13.14
ST4	3.01								2.83	66.00	72.90	0.00	15.61
МП	4.22	40.2							2.83	24.00	58.08	–2.00	11.46
RWK2	2.47	34.5							2.77	52.61	62.00	2.36	6.00
MCY	2.47	35.9		2.15	34.0	2.8	3.4–3.7	3.3	2.87	37.11	57.11	4.04	16.29

Обозначения: g_{OO}^{1m} – значения ФРР O···O в максимуме 1, $U_{вн}$ – внутренняя энергия, кДж/моль; χ_T – изотермическая сжимаемость, $Па^{-1}$, χ_p – коэффициент термического расширения, K^{-1}; ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость, D – коэффициент самодиффузии, $см^2/с$; τ_D – дебаевское время диэлектрической релаксации, $\tau_{\vec{\mu}}$ – первое время релаксации вектора дипольного момента, пс; θ и γ, град; МП – потенциал Маленкова–Полтева [18].

надежная расшифровка молекулярного механизма в настоящее время вряд ли возможна.

Второй факт можно было предвидеть. Сопоставление значений $\theta_{МД}$, $\gamma_{МД}$ с величинами g_{OO}^{1m}, $U_{вн}$, а также с другими свойствами модельной жидкости, приведенными в табл. 1, показало, что между ними отсутствует прямая корреляционная зависимость. Мы объясняем это тем, что свойства модельной жидкости определяются не только усредненным по времени взаимным расположением частиц, но и глубиной и профилем потенциальной ямы, т.е. значения $\theta_{МД}$ и $\gamma_{МД}$ не могут использоваться при параметризации функций $U(r)$.

При расстоянии между молекулами в димере $r_{OO} > 5$ Å (рис. 1) преобладает диполь-дипольное взаимодействие [17], поэтому $\gamma \longrightarrow \angle HOH/2$, $\theta \longrightarrow 0$. Анализ зависимости взаимной ориентации молекул от расстояния, т.е. функций $\theta(r)$ и $\gamma(r)$, позволяет получить дополнительную информацию о характере взаимодействий в жидкости.

Были рассмотрены эмпирические модели с потенциалами парного взаимодействия общего вида:

$$U_1(r) = U_{OO}(r_{OO}) + U_{кул}(r), \quad (4)$$

$$U_2(r) = U_1(r) + U_{OH}(r_{OH}), \quad (5)$$

$$U_3(r) = U_2(r) + U_{HH}(r_{HH}), \quad (6)$$

а также ab inito модель MCY [5]. Функции $U_{OO}(r_{OO})$ и $U_{HH}(r_{HH})$ [18, 19] всегда представлялись потенциалом Леннард-Джонса (ЛД), функции $U_{OH}(r_{OH})$ – либо потенциалом ЛД [19], либо потенциалом [18]:

$$U_{OH}(r_{OH}) = A/r_{OH}^{12} - B/r_{OH}^{10}, \quad (7)$$

либо потенциалом Морзе [12]:

$$U_{OH}(r_{OH}) = E\{\exp[(-\alpha)(r_{OH} - r_O)] - 1\}^2 - E. \quad (8)$$

В нашей работе A, B, E, α и r_0 – произвольные параметры; $U_{кул}$ определяется суммой кулоновских вкладов от взаимодействия эффективных зарядов (q_H), принятых в данной модели.

Как известно, потенциальная функция для димера воды представляет собой многомерную поверхность: энергия взаимодействия пары молекул зависит от расстояния между ними и от их взаимной ориентации, т.е. от углов поворота θ и γ. Если фиксировать расстояние r, то можно определить наиболее выгодную энергетически конфигурацию, иными словами, оптимальные для данного значения r углы θ и γ. Мы проводили такой расчет для ряда функций $U(r)$, меняя r в интервале 1.5–6.5 Å с шагом не более 0.1 Å. На каждом шаге находилась пара значений θ и γ, минимизирующих функцию $U(r)$ при данном r. Таким образом, для каждой потенциальной функции $U(r)$ были найдены зависимости $\theta(r)$ и $\gamma(r)$, характеризующие изменение взаимной ориентации двух молекул воды, происходящее при их удалении друг от друга. Оказалось, что при потенциале (4) функции $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ монотонны во всем исследованном

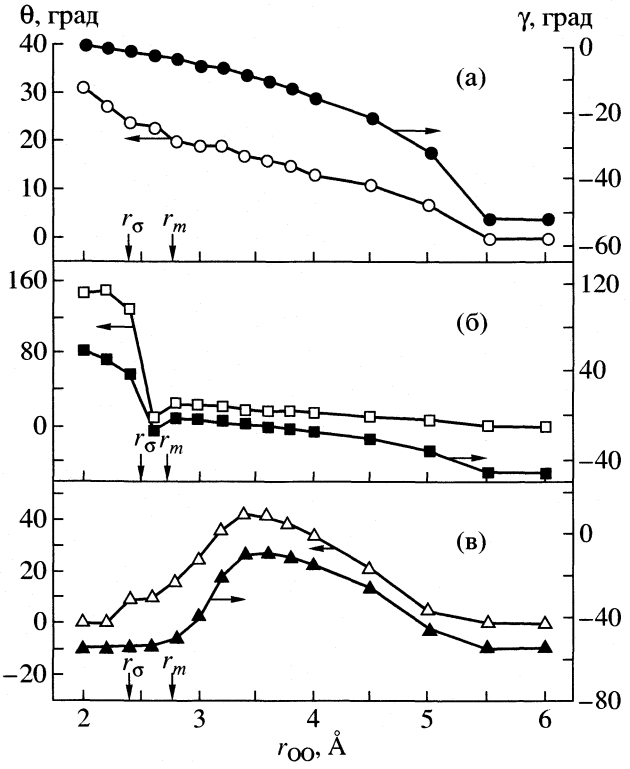


Рис. 2. Функции $\theta(r)$ и $\gamma(r)$: а – для потенциала TIP3P, б – для модели 1 (параметры приведены в табл. 2), в – для потенциала Ивенса [19]. Стрелками показаны значения r_m и r_σ функции $U(r)$.

интервале r (рис. 2а) независимо от параметров σ_{OO} и ε_{OO} потенциала ЛД и способа размещения эффективных зарядов для трех-, четырех- и пятиточечных моделей. Переход к потенциалу (5) приводит к появлению существенной немонотонности в области малых r. На рис. 2б показаны зависимости $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ для модели 1 из табл. 2 (функция $U_{OH}(r_{OH})$ выражена потенциалом (7)). При изменении параметров модели или при замене функции (7) потенциалом ЛД или Морзе (8) качественный характер зависимостей не меняется.

Потенциальные функции типа (6) были рассмотрены нами на примере известных из литературы потенциалов Маленкова–Полтева [18], Ивенса [19] и MCY [6, 20]. Для этих моделей зависимости $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ также немонотонны, но при этом немонотонность носит индивидуальный характер. Для потенциала Маленкова–Полтева область немонотонности находится при $r < r_\sigma$. В этом случае немонотонность заметного вклада в свойства, рассчитанные в компьютерном эксперименте, не дает, так как $U(r)/kT \gg 1$ и, в соответствии с фактором Больцмана $\exp(-U(r)/kT)$, число существующих в этой области конфигураций ничтожно мало. У модели MCY немонотонность проявляется при $r_\sigma \le r \le r_m$. Для моделей такого типа вклад конфигураций, не совпадающих с таковой для *транс*-димера при $r = r_m$, будет тем меньше, чем меньше интервал $(r_\sigma; r_m)$. В силу быстрого роста функций $U(r)$ при $r < r_\sigma$ их вклад становится малым уже при $r \approx r_\sigma - 0.1$ Å, когда $U(r)/kT \approx 10$.

На рис. 2в приведены зависимости $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ для модели Ивенса [19]. Значительные отклонения от $\gamma_m = 53°$ и $\theta_m = 14°$ наблюдаются в широком интервале r, продолжающемся до $r \approx 5$ Å. Значения $U(r)$ в этом интервале велики по модулю и отрицательны, поэтому в КЭ отбираются весьма разные конфигурации. Ясно также, что сильная зависимость θ и γ от r приводит к отсутствию взаимной ориентации молекул, определяемой соотношениями (2) и (3), которая является необходимым условием организации тетраэдрической структуры воды [21]. Поэтому нет оснований ожидать, что на функции радиального распределения (ФРР) O···O $g_{OO}(r)$ появится второй, так называемый "водный" максимум при $r = 4.5$ Å [21]. Действительно, второй максимум существует, но при $r = 5.66$ Å [19, 22]. Так как в модели [19] принято $\sigma_{OO} = 2.80$ Å, то положение этого максимума соот-

Таблица 2. Параметры моделей 1–6

Параметр	1	2	3	4	5	6
σ_{OO}, Å	3.1506	2.4945	2.4945	3.1536	3.1536	3.1536
ε_{OO}, кДж/моль	0.6364	0.6364	0.6364	0.6487	0.6487	0.6487
R_{OH}, Å	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572
∠HOH, град	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52
q_H, |e|	0.4170	0.4170	0.4170	0.4415	0.4519	0.4415
r_{OM}, Å	0.00	0.00	0.00	0.15	0.16	0.15
A, кДж Å^{12}/моль	40584.80	40584.80		8145.41	8853.76	8853.76
B, кДж Å^{10}/моль	15731.84	15731.84		4155.84	4517.05	4517.05
μ, D	2.35	2.35	2.35	1.85	1.85	1.85

Примечание. Для модели 3 параметры потенциала водородных связей (8): $E = 8.638$ кДж/моль, $\alpha = 20$ Å^{-1}, $r_0 = 2.50$ Å; r_{OM} – расстояние между атомом кислорода и отрицательным зарядом $q_M = -2q_H$, смещенным по биссектрисе угла HOH в сторону атомов H.

ветствует $r \approx 2\sigma_{OO}$. Такое соотношение характерно для простых жидкостей типа благородных газов и указывает на отсутствие специфической структуры жидкости. Неудивительно поэтому, что модель [19], как сообщает сам ее автор [22], не смогла воспроизвести экспериментальные спектральные данные с помощью фурье-преобразования автокорреляционной функции вращательной скорости молекул, полученной методом МД.

Возникает естественный вопрос: в чем причина осложнений, возникающих при введении потенциала неэлектростатического OH-взаимодействия в эмпирические модели. Найденный нами ответ оказался достаточно прост. Прежде всего обратим внимание на следующее. "Слипание" молекул за счет кулоновского взаимодействия эффективных зарядов предотвращается быстро возрастающим с уменьшением r неэлектростатическим отталкиванием атомов. Именно поэтому отношение r_m/r_σ слабо зависит от модели [3] и близко к значению $2^{1/6} = 1.112$ для потенциала ЛД, в том числе и для моделей ab initio, учитывающих гибкость и поляризуемость молекул. На рис. 3 четко видно различие между потенциалами MCY, МП и Ивенса. А именно, в модели MCY необходимое отталкивание определяется функцией $U_{HH}(r)$, имеющей только отталкивательную составляющую. В модели МП эту же задачу выполняет функция $U_{OO}(r)$, и взаимодействие является центральным. Наконец, в модели Ивенса роль отталкивания возложена на функцию $U_{OH}(r)$, имеющую как отталкивательную, так и притягательную ветви. Данные рис. 1 наглядно показывают причину возникновения сильной зависимости взаимной ориентации молекул от расстояния r. С уменьшением r_{OO} уменьшается r_{O2H1} и начинает действовать отталкивание O2–H1, тогда как расстояние r_{O2H2} еще соответствует притяжению O2–H2. Это создает вращательный момент для молекулы 1, в результате которого γ начинает уменьшаться, а расстояние r_{O2H2} сокращается больше, чем просто от уменьшения r_{OO}. Одновременно усиливается взаимное кулоновское отталкивание атомов H3, H4 и H1, H2, так что начинает уменьшаться и θ. В итоге получается $\gamma_m = -53° \approx \angle HOH/2$ и $\theta_m = 14°$, что и показано на рис. 2в.

Изложенное выше показывает, что при введении потенциала неэлектростатического O···H-взаимодействия $U_{OH}(r)$ в эмпирические модели необходимо, чтобы отталкивательная ветвь, по крайней мере, одного кулоновского потенциала (O···O или H···H) была расположена при больших r, чем отталкивательная ветвь $U_{OH}(r)$. Этот вывод был дополнительно проверен расчетом $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ двух моделей: модель 2 – с эмпирическими функциями (5) и (7), модель 3 – с эмпирическими функциями (5) и (8) (параметры приведены в табл. 2). В обоих

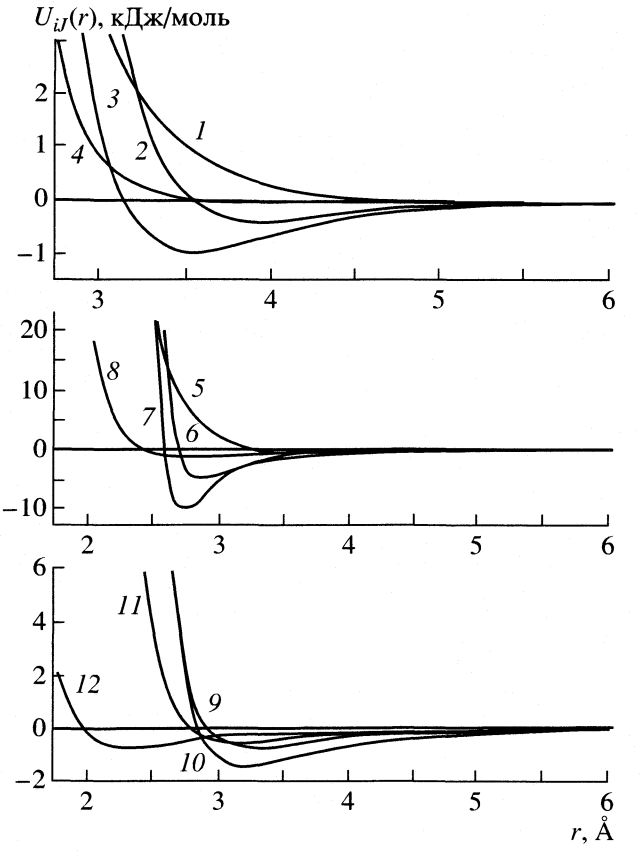


Рис. 3. Вклады в потенциальную функцию неэлектростатического взаимодействия пар атомов $U_{ij}(r)$ (i, j = = O или H) и ее полное значение $U^{неэл}(r) = U_{OO}(r) + \sum_{OH} U_{OH}(r) + \sum_{HH} U_{HH}(r)$; модели: *1–4* – MCY [6]; *5–8* – МП [18]; *9–12* – потенциал Ивенса [19]; *1, 8, 12* – $\sum_{HH} U_{HH}(r)$; *3, 7, 9* – $\sum_{OH} U_{OH}(r)$; *4, 5, 11* – $U_{OO}(r)$; *2, 6, 10* – $U^{неэл}(r)$.

случаях немонотонность проявляется при $r > r_m$, зависимости $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ очень сильные и в области $r \approx r_m$ сопровождаются сменой знаков этих функций. Другими словами, в этом случае в МД отбираются конфигурации, самые разные по взаимной ориентации. Поэтому функции распределения этих моделей мало похожи на ФРР реальной воды. Таким образом, результаты моделирования качественно не зависят от типа функции $U_{OH}(r)$. Возникает проблема обхода затруднений, появляющихся при использовании ван-дер-ваальсовского радиуса кислорода, равного 1.4 Å [23], откуда и возникает $\sigma_{OO} = 2.8 \times 2^{-1/6} = 2.4945$ Å.

Предполагая создание нового простого эмпирического потенциала для воды, мы провели предварительное исследование ряда моделей, потенциальная функция которых записывается в форме (5). Вклад $U_{OH}(r)$ определялся при этом уравнением (7). Варьируя значения параметров,

Таблица 3. Параметры моделей, удовлетворяющих условиям (9)

Параметр	4	5	6
r_σ^{OH}, Å	1.40	1.40	1.40
$-U_m^{OH}$, кДж/моль	9.6232	10.4600	10.4600
$-U_m$, кДж/моль	21.6313	22.5099	22.1334
r_σ, Å	2.427	2.422	22.1334
r_m, Å	2.711	2.697	2.701
r_{infl}, Å	3.05	2.98	2.98
γ_m, град	1	1	1
θ_m, град	51	54	51
g_{OO}^{1m}	2.744	2.893	2.720
r_{OO}^{2m}, Å	4.418	4.348	4.232
P_1	0.908	0.985	0.958
P_2	1.001	1.003	1.003
$U'(r_\sigma)$, кДж/(моль Å)	255.9646	272.8052	266.0647
$-Q$	15.180	15.181	15.210
$-U_{вн}$, кДж/моль	31.3	33.2	32.4

мы пытались получить модель, ФРР которой удовлетворяли бы следующим условиям [24, 25]:

$$g_{OO}^{1m} < 3, \quad r_{OO}^{2m} = 4.2\text{–}4.5 \text{ Å},$$
$$P_1 = g_{OH}^{1m}/g_{OH}^{2m} < 1, \quad P_2 = g_{HH}^{1m}/g_{HH}^{2m} > 1, \qquad (9)$$

где r_{OO}^{2m} – абсцисса второго максимума ФРР $g_{OO}(r)$, g_{OH}^{1m} и g_{OH}^{2m} – высоты первого и второго максимумов ФРР $g_{OH}(r)$, g_{HH}^{1m} и g_{HH}^{2m} – то же на ФРР $g_{HH}(r)$.

Были рассмотрены несколько групп моделей. Группы различались по величине эффективного точечного заряда на атомах водорода q_H и по расстоянию r_{OM}, на которое удален от центра атома кислорода точечный отрицательный заряд. При этом дипольный момент модельной молекулы всегда составлял $\mu = 1.85$D [26]. В рамках каждой группы модели различались лишь по величине параметров A и B потенциала (7). Эти коэффициенты определялись из соотношений:

$$r_\sigma^{OH} = (A/B)^{1/2}, \qquad (10)$$

$$U_m^{OH} = -\frac{1}{6}\left(\frac{5}{6}\right)^5 B(A/B)^{-5}. \qquad (11)$$

Задавая значения U_m^{OH} и r_σ^{OH} (по определению $U_{OH}(r_\sigma^{OH}) = 0$), мы находили B из (11), и затем A – из (10). Предварительный МД-эксперимент [13] был выполнен для нескольких случайных точек на плоскости $r_\sigma^{OH} - U_m^{OH}$. По его результатам были детально изучены ее участки при $U_m^{OH} = 4.184$–10.460 кДж/моль в интервале $r_\sigma^{OH} = 1.20$–1.90 Å. В рамках каждой группы было рассмотрено ~20 моделей с различными наборами параметров A и B.

Получены три модели, удовлетворяющие условию (9). Их параметры приведены в табл. 2 (модели 4–6), а полученные для них результаты МД-эксперимента – в табл. 3. Для них немонотонность функций $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ наблюдается при $r_\sigma < r < r_m$, при этом обе зависимости монотонны при $r > r_m$ (см. рис. 2б), а функция $\gamma(r)$ остается монотонной и при $r < r_\sigma$, хотя и быстро растет, а $\theta(r)$ проходит, как правило, через максимум при $r < 2$ Å. Однообразие $\theta(r)$ и $\gamma(r)$ для исследованных участков плоскости $r_\sigma^{OH} - U_m^{OH}$ не позволяет соотнести их поведение с результатами МД-расчетов. Сравнение результатов для моделей 5 и 6 демонстрирует влияние изменения r_{OM} на 0.01 Å на результаты КЭ. Значения $\theta_{МД}$ и $\gamma_{МД}$ моделей составляют ~47° и ~12° соответственно и близки к соответствующим значениям для ряда моделей в табл. 1. Аналогичен и характер изменений θ_m и γ_m при переходе к конденсированной фазе (табл. 1 и 3). В этом отношении учет вклада неэлектростатического взаимодействия никакой специфики не вносит.

Значения $Q = U'(r_\sigma)/U'(r_{infl})(U'(r_\sigma)$ и $U'(r_{infl})$ – первая производная функции $U(r)$ в точках r_σ ($U(r_\sigma) = 0$) и r_{infl} ($U'(r_{infl}) = 0$) [27]) для потенциалов типа (5) (табл. 3) более отрицательны, чем для стандартных моделей, например, для SPC2 величина $Q = -10.04$ [28], но так же, как и для них, слабо зависят от параметров потенциала. Это означает, что концепция Q [27, 28] с успехом может быть использована и при учете водородных связей.

Рассчитанные методом МД значения внутренней энергии моделей 4–6 (табл. 3) завышены по сравнению с экспериментальной величиной (–41.417 кДж/моль [26]) на ~25%. На данном этапе нас это не смущает, поскольку модели 4 и 5 предназначены для дополнения их учетом внутренних степеней свободы в ангармоническом приближении и поляризуемости в анизотропном приближении. При этом, как показывает практика исследований [12], эффективный дипольный момент возрастает не менее чем в 1.4 раза при соответствующем увеличении эффективных зарядов атомов, что приводит к снижению (алгебраическому) $U_{вн}$. Так или иначе, становится необходимой дополнительная параметризация полного уравнения потенциальной энергии. Именно поэтому мы пока не использовали параметры потенциала леннард-джонсовского взаимодействия

O···O, с помощью которых можно было бы подогнать значение $U_{вн}$ к экспериментальному [29].

В заключение отметим, что, как и в случаях моделей, не учитывающих неэлектростатическое взаимодействие ОН [4], величина $U_{вн}$ коррелирует с $\partial U/\partial r|_{r=r_\sigma}$. Это еще раз подтверждает выводы работ [27, 28], согласно которым, существен наклон кривых $U(r)$ при $r < r_\sigma$, а не сами значения r_σ (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odutola J., Dyke T.R.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 5062.
2. *Soper A.K.* // Ibid. 1994. V. 101. № 8. P. 6888.
3. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л., Киселев М.Г.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 630.
4. *Антипова М.Л.* Закономерности проявления свойств функций потенциальной энергии парного взаимодействия в жидкой воде: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 2000. 156 с.
5. *Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1351.
6. *Lie G.C., Clementi E.* // Phys. Rev. 1986. V. A33. № 4. P. 2679.
7. *Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L.* // Chem. Phys. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
8. *Kozak R.E., Jordan P.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 4. P. 3120.
9. *Millot C., Soetens J.-C., Martins Costa M.T.C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 4. P. 754.
10. *Jorgensen W.L., Chandresekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
11. *Zhu S.-B., Singh S., Robinson C.W.* // Adv. Chem. Phis. 1993. V. 85. P. 627.
12. *Robinson G.W., Zhu S.-B., Singh S., Evans M.W.* Water in Biology, Chemistry and Physics. Singapore: World Scientific, 1996. 509 p.
13. *Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Дубова М.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2191.
14. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 662.
15. *Абакумова Н.А., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М. и др.* // Вестн. Тамбовск. гос. техн. ун-та. 1999. Т. 5. № 4. С. 570.
16. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1842.
17. *Rahman A., Stillinger F.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 7. P. 3336.
18. *Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G.* // J. Biomol. Struct. and Dynamics. 1984. V. 2. № 2. P. 413.
19. *Evans M.W.* // J. Mol. Liquids. 1986. V. 32. № 3. P. 173.
20. *Lie G.C., Clementi E., Yoshimine M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 6. P. 2314.
21. *Ben-Naim A., Stillinger F.N.* // Water and Aqueous Solutions: Structure, Thermodynamics, and Transport Processes. N.Y.: Wiley Intersci., 1972. P. 295.
22. *Evans G.J., Evans M.W., Minguzzi P. et al.* // J. Mol. Liq. 1987. V. 34. № 4. P. 285.
23. *Szczesnik M.M., Brenstein R.J., Cybulski S.M., Scheiner S.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 5. P. 1781.
24. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1957.
25. *Петренко В.Е., Антипова М.Л., Кесслер Ю.М., Никифоров А.Ю.* // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 2001. С. 181.
26. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
27. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Антипова М.Л. и др.* // Докл. АН. 2002. Т. 382. № 5. С. 653.
28. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Антипова М.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 280.
29. *Berendsen H.J.C., Gigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 484–492

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193/539.194/539.196.5/539.196.6

МОЛЕКУЛА ОЗОНА: ХАРАКТЕРИСТИКА НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

© 2004 г. И. Г. Рябинкин, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: juliet@classic.chem.msu.su

ilya@phys016-amd1.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.05.2003 г.

В приближении многоконфигурационной теории возмущений в варианте MCQDPT с базисными наборами 6-31+G* и aug-cc-pVDZ детально построены двумерные и одномерные сечения поверхностей потенциальной энергии семи низших синглетных электронных состояний молекулы озона. Определен путь диссоциации озона в основном состоянии на атом и молекулу кислорода и отвечающая ему корреляционная диаграмма возбужденных состояний с диссоциационными пределами, соответствующими образованию синглетных $\{O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)\}$ и триплетных $\{O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)\}$ продуктов. Учитывая характер сечений и относительное положение уровней возбужденных состояний, сделан вывод о заметном неадиабатическом взаимодействии состояний, коррелирующих с разными диссоциационными пределами, и о его возможном влиянии на динамику и продукты распада озона.

Уже давно озон привлекает к себе пристальное внимание. И обусловлено это, с одной стороны, особыми его физикохимическими (в частности окислительными) свойствами, а с другой стороны, той ролью, которую он играет в поглощении солнечного ультрафиолета в диапазоне от 230 до 270 нм (полоса Хартли), т.е. в той спектральной области, где отсутствуют другие атмосферные абсорбенты. Основной характеристикой молекулы озона как поглотителя излучения является очень высокая экранирующая способность при указанных длинах волн.

Механизм поглощения тесно связан со свойствами низколежащих (до ~6 эВ) возбужденных состояний этой молекулы. В данный энергетический интервал попадает примерно одинаковое число синглетных и триплетных уровней. Однако поскольку вероятность синглет-триплетных переходов в молекулах, состоящих из легких атомов, мала, а нас прежде всего интересуют состояния, переходы в которые определяют профиль полосы Хартли, мы уделим основное внимание синглетным уровням, т.е. уровням, имеющим ту же мультиплетность, что и основное состояние, и попытаемся извлечь из анализа стационарной задачи максимум информации о возможном поведении электронно-возбужденных состояний озона.

Основной задачей работы является построение корреляционной диаграммы нескольких первых электронных состояний молекулы, а также анализ определенным образом выбранных участков соответствующих поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). Внимание уделено только диссоциационным пределам, отвечающим образованию атома и молекулы кислорода $O_2 + O$ различной мультиплетности, поскольку именно эти пределы представляют особый интерес с точки зрения распада озона в возбужденных электронных состояниях вследствие поглощения квантов указанного спектрального диапазона.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При выборе расчетной схемы был проведен анализ литературных данных по расчетам строения и энергетических свойств молекулы озона. В рамках однодетерминантного метода Хартри–Фока рассчитанные параметры молекулярной геометрии в точке минимума электронной энергии основного состояния значительно отклоняются от экспериментальных оценок. Так, межъядерное расстояние составляет ~1.20 Å [1], в то время как экспериментальное значение ~1.27 Å [2]. Такое различие на сегодняшний день не может быть признано удовлетворительным и требует перехода к методам, учитывающим электронную корреляцию. В работах [1–3], например, использованы практически все известные методы учета корреляции, начиная от простого варианта метода конфигурационного взаимодействия и кончая приближениями типа связанных кластеров: теория возмущений Мёллера–Плессе во втором порядке на функциях ограниченного и неограниченного метода Хартри–Фока (RMP2 и UMP2); метод функционала плотности с различными обменно-корреляционными функционала-

Таблица 1. Характеристики основного состояния молекулы озона согласно расчетам различными методами

Метод	Базис	r(OO), Å	θ(OOO), град	ω_1, $см^{-1}$	ω_2, $см^{-1}$	ω_3, $см^{-1}$
HF [1]	TZ2Pf	1.196	119.3	1538	863	1417
RMP2 [1]	6-31G*	1.299	116.3	1174	728	2373
UMP2 [1]	6-31G*	1.306	113.3	1060	697	1078
B3LYP [1]	TZ2Pf	1.256	118.2	1256	745	1204
CASSCF(18/12) [2]	ANO/4*s*3*p*2*d*1*f*	1.283	116.8	1100	708	–
CASPT2 [2]	ANO/4*s*3*p*2*d*1*f*	1.287	116.8	1088	691	–
CASPT2(g_2) [2]	ANO/4*s*3*p*2*d*1*f*	1.285	116.9	1101	692	–
SR-AQCC [3]	cc-pVTZ	1.273	116.0	–	–	–
MR-AQCC [3]	cc-pVTZ	1.270	116.6	–	–	–
	cc-pVQZ	1.264	116.8			
CCSD(T)/RHF [3]	cc-pVTZ	1.276	116.9	–	–	–
	cc-pVQZ	1.269	117.1			
	cc-pV5Z	1.267	117.2			
MR-CISD/SEL-REF [3]	cc-pVTZ	1.252	116.8	–	–	–
MR-CISD/CAS(18/12) [3]	cc-pVDZ	1.291	116.2	–	–	–
Эксперимент [1]	–	1.272	116.8	1135	716	1089

ми, в частности B3LYP; метод конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двухкратных возбуждений с одной (CISD) или несколькими (MR-CISD) исходными конфигурациями; многоконфигурационный метод самосогласованного поля (MCSCF), в том числе в полном активном пространстве (CASSCF); различные варианты теории возмущений на функциях метода CASSCF, в том числе CASPT2 (теория возмущений второго порядка с функцией полного активного пространства), MCQDPT (многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений) и MRMP2 (теория возмущений Мёллера–Плессе с многоконфигурационной функцией нулевого приближения); метод связанных кластеров с учетом одно-, двух- и частично трехкратных возбуждений (CCSD(T)); и варианты среднего квадратичного метода связанных кластеров соответственно с одной (SR-AQCC) или несколькими (MR-AQCC) исходными конфигурациями. Применимость этих методов к определению равновесной геометрии молекулы озона и гармонических частот колебаний иллюстрирует табл. 1.

Суммируя результаты, можно сказать, что относительно хорошее описание основного состояния молекулы озона обеспечивают методы CASSCF [2] (в широком диапазоне использованных базисных наборов) и теории возмущений (MP2) с нулевым приближением в виде однодетерминантной функции метода Хартри–Фока или многоконфигурационной функции метода MCSCF. В случае равновесной геометрии приближение MCSCF (CASSCF) дает более близкие к эксперименту характеристики нейтральной молекулы озона, однако оценки вертикального потенциала ионизации и сродства к электрону следует признать неудовлетворительными. В то же время расчет гармонических частот колебаний, проведенный на базе метода MP2 [1], примерно вдвое завышает частоту антисимметричного колебания, что свидетельствует о некорректном описании кривизны потенциальной поверхности даже вблизи минимума энергии. Наиболее простое разрешение полученных противоречий состоит в использовании многоконфигурационной теории возмущений, которая естественным образом сочетает достоинства исходной многоконфигурационной волновой функции,

позволяющей описывать относительно большие участки поверхности потенциальной энергии (ППЭ), и теории возмущений Релея–Шредингера, эффективно учитывающей вклад тех конфигураций, которые важны при расчете спектральных свойств.

К настоящему времени широкое распространение получили два варианта многоконфигурационной теории возмущений: подход CASPT2, развитый в [4], и подход MCQDPT, описанный в [5] и эквивалентный методу MRMP2 при расчете поправок к энергии одного выбранного состояния. Другие варианты теории возмущений с исходной многоконфигурационной волновой функцией менее распространены и здесь рассмотрены не будут. Мы также не будем обсуждать преимущества и недостатки перечисленных методов с общих позиций – хороший, хотя и несколько устаревший обзор многоконфигурационных вариантов теории возмущений можно найти в [6] – выделим лишь те аспекты, которые касаются рассматриваемой задачи.

Оба варианта многоконфигурационной теории возмущений CASPT2 [2] и MCQDPT [7] были использованы для расчета нескольких первых возбужденных состояний молекулы озона. В [2] оценены относительные энергии триплетных и синглетных возбужденных уровней и рассчитаны частоты гармонических колебаний. К сожалению, все расчеты выполнены в предположении симметрии C_{2v}, что не позволило рассчитать частоты антисимметричного колебания. Аналогичные вычисления проведены и в [7], где помимо равновесной геометрии ряда возбужденных синглетных и триплетных (по три каждого типа) состояний озона опять-таки в предположении симметрии C_{2v} получены фрагменты потенциальных поверхностей каждого состояния вблизи его минимума. Работы [2] и [7] используют разные формулировки многоконфигурационной теории возмущений, но ограничены симметрией C_{2v}, а потому не дают ответа на вопрос об устойчивости рассчитанных стационарных точек для возбужденных состояний на полной ППЭ. Авторы обеих статей проводят соотнесение электронных уровней с низшими диссоциационными пределами молекулы озона, не рассматривая при этом промежуточные конфигурации, отвечающие переходу системы от равновесной геометрии к пространственно разделенным двух- и одноатомному фрагментам. В результате области ППЭ, наиболее важные с точки зрения временно́й эволюции молекулы озона, поглотившей ультрафиолетовый квант с энергией 4–5.5 эВ, оказываются вне рамок детального анализа. Но характер именно этих участков потенциальных поверхностей определяет и профиль полосы Хартли в целом (т.е. сечение поглощения молекулы при указанных длинах волн), и относительную вероятность образования синглетных $\{O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)\}$ и триплетных $\{O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)\}$ продуктов, которая в свою очередь в заметной степени определяет эффективность обратного процесса – регенерацию озона в атмосфере.

Необходимость построения надежных ППЭ нескольких электронных состояний методами, позволяющими корректно описывать эффекты квазипересечения, можно проиллюстрировать на примере работ, посвященных неэмпирическому описанию полосы Хартли и эволюции фотовозбужденной молекулы озона. Эволюцию моделируют (см. например, [8–10]) динамикой волнового пакета, отвечающего основному электронно-колебательному состоянию молекулы, на поверхности потенциальной энергии третьего возбужденного электронного состояния (предположительно определяющего поглощение в области полосы Хартли), описываемой модельным трехмерным потенциалом HPWH [11], SW [12] или YMLL [10]. При построении этих потенциалов исследователи вынуждены были привлекать экспериментальную информацию для параметризации зависимости энергии от межъядерных расстояний и углов. Причина была не только в несоответствующем эксперименту результирующем профиле полосы поглощения, но и, в частности, в том, что неэмпирическая оценка энергии диссоциации озона в основном состоянии составляла лишь треть экспериментальной величины. Очевидно, что после полуэмпирической параметризации качество описания ППЭ в переходной области (от связанного состояния озона к почти невзаимодействующим атому и молекуле кислорода) не может быть корректно оценено. Тем более неясно, насколько правильно описана соответствующая область ППЭ третьего возбужденного состояния (определяющая вид автокорреляционной функции, а значит и профиль полосы Хартли). При этом о корректном описании области квазипересечения этой поверхности с поверхностью лежащего ниже состояния, коррелирующего с диссоциационным пределом $\{O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)\}$, в рассматриваемых работах речь даже не идет. А ведь именно неадиабатические эффекты определяют, по мнению многих исследователей, тонкую структуру экспериментальной полосы поглощения.

Как видим, проблема описания основного и возбужденных состояний молекулы озона в широком диапазоне изменения межъядерных расстояний, принципиально важная для интерпретации экспериментальных данных и предсказания возможных изменений параметров под воздействием

Таблица 2. Положение низших синглетных уровней молекулы озона (относительная энергия, эВ) в приближении MCQDPT с различными базисными наборами и усреднением по четырем и шести (значения в скобках) состояниям

N	r(OO) = 1.271 Å, θ = 116.70 град			r(OO) = 1.310 Å, θ = 116.03 град	
	cc-pVTZ(s, p, d) [7]	6-31 + G*	aug-cc-pVDZ	6-31 + G*	aug-cc-pVDZ
2	1.78	2.17 (2.11)	(2.12)	1.90	(1.92)
3	1.87	2.26 (2.24)	(2.25)	2.05	(2.05)
4	4.62	4.56 (4.50)	(4.52)	4.10	(4.19)

Примечание. Левая часть таблицы относится к экспериментальной геометрии, правая – к стационарной точке в MCQDPT; N – номер энергетического уровня.

внешних факторов, до сих пор полностью не решена.

Для анализа основного и возбужденных состояний молекулы озона нами выбрана многоконфигурационная теория возмущений в варианте MCQDPT, позволяющая учитывать конфигурационное взаимодействие не только в модельном пространстве, но и с внешним пространством конфигураций (по теории возмущений). Для максимально корректного описания особо интенсивного варианта взаимодействия конфигураций необходимо включение соответствующих возбужденных конфигурационных функций в модельное пространство и использование процедуры усреднения по состояниям, однако в большинстве случаев это нереализуемо технически из-за чрезвычайно больших размерностей получающихся пространств. Вариант CASPT2 в своей оригинальной формулировке, к сожалению, пренебрегает недиагональной частью возмущения во внешнем пространстве, и, значит, может приводить к неверному результату в некоторых вариантах сближения или пересечения уровней электронных состояний (хотя существуют и модификации, позволяющие частично исправить этот недостаток). Следует отметить, что мы не ограничились рассмотрением C_{2v}-сечений полной ППЭ, но также проанализировали сечения, включающие антисимметричные смещения ядер. Такой подход позволил оценить устойчивость стационарных точек всех интересующих состояний относительно антисимметричных деформаций.

В расчетах использованы стандартный двухэкспонентный базис 6-31+G* и корреляционно-согласованный набор aug-cc-pVDZ, которые позволили получить хорошее согласие вычисленных нами и имеющихся в литературе энергий возбуждения молекулы O_3 (табл. 2). Активное пространство было таким же, как и в [7] – 18 электронов на 12 орбиталях. Заметим, что большее количество базисных функций в корреляционно-согласованном базисном наборе значительно усложняет задачу на этапе анализа топологических особенностей ППЭ основного и возбужденных состояний в широких интервалах изменения ядерной конфигурации озона, а энергетические оценки (как следует из табл. 2) оказываются практически такими же.

Необходимо особо отметить, что разности энергий электронных уровней зависят от параметров ядерной конфигурации значительно сильнее, нежели их абсолютные значения, что обусловлено несимбатным изменением положения уровней при деформации молекулы. Возникает дилемма: что правильнее – стремиться к воспроизведению вертикальных энергий электронных уровней при геометрии, близкой к экспериментальной, или требовать более точного воспроизведения энергетических разностей в стационарной точке, получающейся при расчете выбранным методом. Для низколежащих уровней озона, как легко видеть, лучшее согласие с экспериментальными результатами наблюдается для стационарной (в данном приближении расчета) точки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ по симметрии электронных состояний молекулы озона

Рассмотрим детальнее пути диссоциации молекулы озона в основном и возбужденных электронных состояниях. Один из возможных путей предполагает понижение симметрии до C_s и соответственно позволяет проводить корреляцию по типам симметрии лишь для группы C_s. Второй путь предполагает "уход" центрального атома из молекулы озона на бесконечность при сохранении оси второго порядка, т.е. при сохранении симметрии основного состояния молекулы. Очевидно, полная энергия системы вдоль данного пути при любых конечных расстояниях между атомом и молекулой будет все время выше, чем вдоль первого. Однако начальные и конечные состояния на том и другом пути одинаковы: начальное – молекула озона с равновесной геометрией основного

Таблица 3. Некоторые характеристики возбужденных состояний молекулы O_3

Состояние	$E_{верт.}$	$E_{ад.}$	Равновесная геометрия		D
			r(OO), Å	θ(OOO), град	
$^1A_1$	0	0	1.285	116.9	I
$^3B_1$	1.62	1.35	1.310	129.8	II
$^3B_2$	1.65	1.34	1.363	108.9	I
$^1A_2$	1.77	1.16	1.344	97.8	I
$^1B_1$	2.11	1.90	1.325	125.6	IV
$^1B_2$	4.69	4.08	1.416	109.8	I

Обозначения: $E_{верт.}$ и $E_{ад.}$ – вертикальная и адиабатическая энергии возбуждения (эВ), D – диссоциационный предел.

Таблица 4. Положение и энергетические характеристики полос поглощения озона в ультрафиолетовой и видимой области [14]

λ	E
Полоса Хартли	
253.65	4.89
289.36	4.28
296.73	4.18
Полоса Хаггинса	
302.1	4.10
334.15	3.71
Полоса Шапюи	
576.9	2.15
625	1.98

Обозначения: λ – длина волны, нм; E – энергия, эВ.

состояния; конечное – атом кислорода и молекула кислорода с равновесной геометрией соответствующего состояния. Поэтому выбор пути на отнесении сказаться не должен.

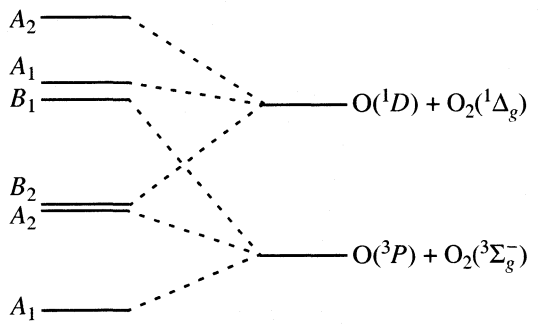


Рис. 1. Диаграмма корреляции электронных уровней озона с диссоциационными пределами.

По этой причине, для анализа корреляционной диаграммы озона по симметрии можно принять, что диссоциация молекулы происходит симметричным образом: центральный атом уходит на бесконечность, а два оставшихся формируют молекулу кислорода. С точки зрения симметрии конечной системы такой путь распада дает больше информации, нежели анализ асимметричного пути, где мы вынуждены ограничиться рассмотрением тривиальной для трехатомной системы группы C_s. Однако анализ по симметрии не может дать однозначного отнесения всех уровней системы и должен быть дополнен расчетом интересующих состояний.

Согласно [2], энергия диссоциации молекулы озона на атом и молекулу кислорода в зависимости от спинового состояния продуктов изменяется следующим образом:

$$O_2(^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + 1.13 \text{ эВ}, \quad \text{(I)}$$

$$O_2(^1\Delta_g) + O(^3P) + 2.11 \text{ эВ}, \quad \text{(II)}$$

$$O_2(^3\Sigma_g^-) + O(^1D) + 3.10 \text{ эВ}, \quad \text{(III)}$$

$$O_2(^1\Delta_g) + O(^1D) + 4.08 \text{ эВ}. \quad \text{(IV)}$$

При этом расчетные характеристики вертикальных и адиабатических переходов в первые шесть электронных возбужденных состояний озона и его предположительная результирующая структура симметрии C_{2v} приведены в табл. 3.

Нас интересует прежде всего корреляция синглетных электронных уровней молекулы озона, получающихся при вертикальном возбуждении из равновесной геометрии основного состояния и отвечающих диссоциационным пределам $\{O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)\}$ (низший) и $\{O(^1D) + O_2(^1\Delta_g^-)\}$ (первый возбужденный). В терминах неприводимых представлений группы C_{2v} [13], с основным диссоциационным пределом коррелируют основное и два возбужденных электронных состояния молекулы озона (A_1, A_2, B_1), а с первым возбужденным – 10 возбужденных состояний. Мы ограничились рассмотрением шести первых состояний, наиболее существенных с точки зрения спектра озона в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне (табл. 4). Схема отнесения этих уровней приведена на рис. 1.

Как было отмечено выше, однозначное отнесение всех уровней (показанное на рис. 1) в случае молекулы озона не может быть выполнено на основании только соображений симметрии – необходима дополнительная информация. В частности, это касается относительного расположения уровня B_1 (коррелирующего с основным диссоциационным пределом) и уровня B_2 (коррелирующего с первым возбужденным диссоциационным

пределом), для которых не запрещено пересечение потенциальных поверхностей.

Расчетное уточнение корреляционной диаграммы

В качестве начального приближения был рассмотрен путь диссоциации молекулы озона, который отвечает антисимметричной ее деформации, заданной параметрическими уравнениями кривой на полной (C_s) ППЭ. Естественными ограничениями на вид однопараметрической модельной кривой являются следующие:

$$r_1(\varphi)|_{\varphi=1} = r_0, \quad r_2(\varphi)|_{\varphi=1} = r_0,$$

$$r_1(\varphi)|_{\varphi=\infty} = +\infty, \quad r_2(\varphi)|_{\varphi=\infty} = r_{O_2},$$

где r_1 и r_2 – межъядерные расстояния O–O, отвечающие в исходной молекуле озона двум ковалентным связям, r_0 – расстояние между (связанными) атомами кислорода в озоне в равновесной конфигурации основного состояния и r_{O_2} – межъядерное расстояние в молекуле кислорода (также для равновесной геометрии триплетного (низшего по энергии) состояния). Фактически, речь идет о выборе функции произвольного вида при фиксированных концах. Нами была использована следующая комбинация функций:

$$r_1(\varphi) = r_0(\varphi - \ln(\varphi)) \text{ и } r_2(\varphi) = (r_0 - r_{O_2})/\varphi + r_{O_2},$$

которые зависят от переменной φ, изменяющейся в пределах $1 \le \varphi \le +\infty$ и определяющей относительное уменьшение межъядерного расстояния O–O в формирующейся молекуле кислорода по мере ее удаления от третьего атома кислорода озона. В предположении непрерывности изменения энергии всех состояний при последовательном прохождении сетки точек, порожденной выбранным параметрическим представлением кривой, была получена картина, представленная на рис. 2.

На рис. 2 хорошо заметна область квазипересечения потенциальных кривых в области значений параметра $\varphi = 2$. В соответствии со своим основным свойством, адиабатические поверхности в этой точке стремятся разойтись. Подобное поведение уровней порождает у меньшего корня "горб", а у большего – минимум. При этом результирующие диабатические состояния едва ли представимы простой комбинацией второго и третьего возбужденных адиабатических состояний молекулы озона. Как следует даже из этой модельной диаграммы, кривизна соответствующих потенциальных кривых вблизи области квазипересечения свидетельствует о возможном взаимодействии по меньшей мере трех или даже четырех состояний.

Прояснить картину может более детальный расчет пути диссоциации озона с учетом большего числа возбужденных состояний. Но прежде чем перейти к его результатам, заметим, что поиск стационарной точки на полной ППЭ второго возбужденного состояния действительно приводит к локальному минимуму (все частоты вещественны: $\nu_d = 466$ см$^{-1}$, $\nu_s = 779$ см$^{-1}$, $\nu_{as} = 1805$ см$^{-1}$) при равновесной геометрии (симметрии C_{2v}) с r(OO) = 1.38 Å и θ(OOO) = 117.4 град. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными [7].

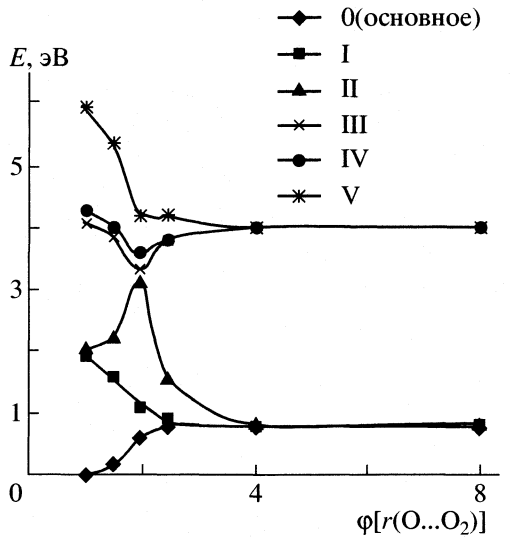


Рис. 2. Модельный путь диссоциации молекулы озона.

В то же время наличие локального минимума на одномерном сечении третьего возбужденного состояния озона не гарантирует существования устойчивой ядерной конфигурации молекулы в данном электронном состоянии. Действительно, попытка локализации стационарной точки в соответствующей области потенциальной поверхности приводит лишь к хаотическим перемещениям конфигурационной точки, обусловленным близостью квазипересечения со следующим адиабатическим состоянием.

Остальные рассмотренные стационарные точки иных электронных состояний (в том числе и упоминавшиеся в [2, 7]), кроме основного, не являются устойчивыми по отношению к антисимметричным искажениям и не могут отвечать устойчивым конфигурациям.

Для разрешения вопроса о количестве взаимодействующих возбужденных электронных состояний озона (прежде всего вблизи максимума на потенциальной кривой второго возбужденного адиабатического состояния) и для оценки возможности использовать параметрические зависимости для аппроксимации диссоциационной координаты рассмотрим более точную картину энергетических уровней молекулы озона. Для ее построения при каждом фиксированном расстоянии между атомом кислорода и центром масс молекулы кисло-

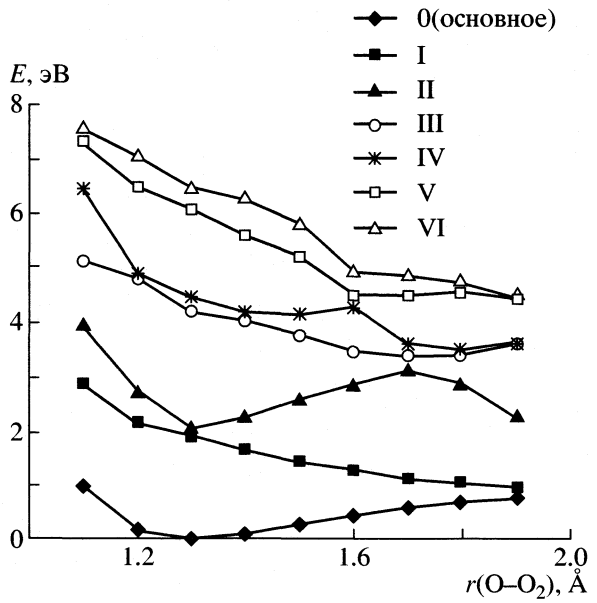


Рис. 3. Детализированная картина энергетических уровней семи низших синглетных состояний вдоль координаты диссоциации молекулы озона в основном состоянии.

рода на ППЭ основного электронного состояния были оптимизированы все остальные переменные структуры (межъядерное расстояние в O_2 и угол, определяющий положение атома кислорода по отношению к вектору связи в O_2). В конфигурационных точках вдоль полученного таким образом пути распада молекулы озона был затем рассчитан вертикальный спектр низших семи синглетных электронных уровней. Результирующая энергетическая диаграмма представлена на рис. 3. Для большей наглядности картины энергетических состояний диаграмма ограничена тем диапазоном изменения $r(O–O_2)$, который в основном и определяет автокорреляционную функцию системы при поглощении молекулой среднего ультрафиолета. Область диаграммы, отвечающая значениям $r(O–O_2)$, меньшим равновесного в молекуле озона, дает более наглядное представление о характере соответствующих эффективных одномерных потенциалов. В то же время при значениях $r(O–O_2) > 2$ Å практически нет отличий от обсуждавшегося выше изменения спектра энергетических уровней вдоль параметрически заданного пути диссоциации.

Как следует из рис. 3, начальный период эволюции молекулы озона после вертикального возбуждения из равновесной конфигурации основного состояния должен определяться не одним, а, по меньшей мере, двумя (третьим и четвертым) возбужденными состояниями, коррелирующими с диссоциационным пределом $\{O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)\}$. При увеличении же времени должно проявляться влияние соответственно второго и пятого возбужденных состояний озона. Таким образом, тонкая структура полосы Хартли может быть обусловлена не только неадиабатическим взаимодействием состояний, определяющим ненулевую вероятность распада озона на триплетные атом и молекулу кислорода, но и чрезвычайной близостью уровней тех состояний, которые коррелируют с одним и тем же первым возбужденным диссоциационным пределом.

При этом остается еще вопрос, насколько вероятно вертикальное возбуждение молекулы озона из равновесной конфигурации основного состоя-

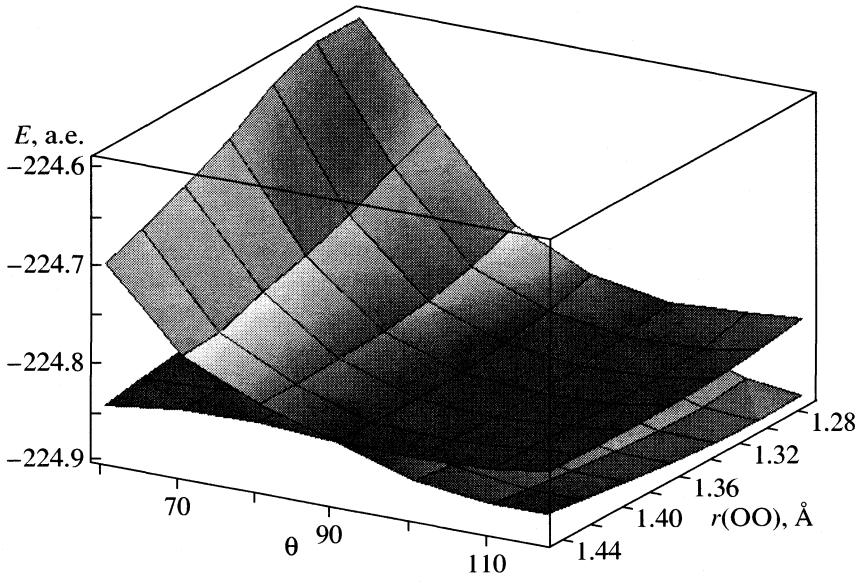


Рис. 4. Потенциальные поверхности симметрии C_{2v} основного и первого возбужденного состояний молекулы озона.

ния. Как видно из рис. 3, даже на одномерном сечении ППЭ кривизна потенциала (отвечающего асимметричному искажению геометрии молекулы) вблизи этой равновесной конфигурации весьма мала, что уже само по себе должно приводить к заметной лабильности структуры озона и высокой ее чувствительности к изменяющимся внешним условиям. Анализ же двумерных областей поверхностей потенциальной энергии, отвечающих молекулярной симметрии C_{2v} и изменению межъядерного расстояния в диапазоне от 1.27 до 1.45 Å и валентного угла от 60 до 120 град с шагом 0.01 Å и 5 град, выявил еще одну ранее не описанную особенность системы (рис. 4).

При валентном угле (град) $80 < \theta < 90$ эти поверхности почти соприкасаются при всех рассмотренных межъядерных расстояниях. Это значит, что при наличии внешних факторов, способных исказить распределение электронной плотности молекулы, возможно проявление сильного неадиабатического взаимодействия двух данных состояний. Этот эффект может быть значимым тогда, когда молекула озона находится на поверхности или в объеме твердофазной или жидкофазной частицы или попадает в область действия заметных нескомпенсированных полей (например, электрических разрядов).

Таким образом, основным результатом работы можно считать выявленные впервые особенности одно- и двумерных фрагментов поверхностей потенциальной энергии возбужденных синглетных состояний озона, образующихся при вертикальном возбуждении молекулы с энергией до 7 эВ. Это прежде всего предсказываемое на основании анализа соответствующей корреляционной диаграммы сильное неадиабатическое взаимодействие сразу четырех электронных состояний молекулы вдоль пути диссоциации по схеме $O + O_2$.

Исходя из рассчитанного вертикального спектра возбуждения молекулы озона, мы в согласии с литературными данными относим появление полосы Хартли [13] в ультрафиолетовой области спектра поглощения к переходу $0 \longrightarrow III$ [14]. Молекула озона, поглотившая ультрафиолетовый квант соответствующей энергии, диссоциирует на атом и молекулу кислорода, находящиеся преимущественно в синглетном состоянии. Согласно экспериментальным данным [15], доля указанных продуктов при длине волны 266 нм составляет ~0.88 ± 0.02 (остальное приходится на триплетный канал). При этом время жизни возбужденной молекулы до диссоциации, а значит и вид автокорреляционной функции, определяется прежде всего неадиабатическим взаимодействием с четвертым возбужденным состоянием.

Кроме того, при диссоциации возможно также образование триплетных молекулы и атома кислорода за счет неадиабатического взаимодействия второго и третьего возбужденных состояний озона, или, другими словами, из-за перемещения конфигурационной точки системы с ППЭ третьего возбужденного состояния на ППЭ второго в области сближения этих поверхностей. Вероятность этого процесса пропорциональна площади области, в которой состояния сильно сближены, однако оценить эту величину пока не удалось.

Учитывая высокую вероятность образования синглетных продуктов, можно рассматривать электронно-возбужденные молекулы озона как основной их источник в атмосфере. Поскольку дальнейшие реакции с участием синглетных атомов приводят (при реакции с парами воды) к образованию радикалов OH по схеме [16]:

$$O(^1D) + H_2O = 2OH, \qquad (1)$$

а гидроксил-радикал в атмосфере является одним из основных природных разрушителей озона [17], актуальным становится детальный учет баланса не только по веществам и промежуточным частицам в атмосфере, но и непосредственно спектра рассеиваемого излучения. Кроме того, возникает вопрос об альтернативных механизмах образования либо разрушения самого озона и поглощения ультрафиолета атмосферой. В [17] обсуждаются именно экспериментальные предпосылки необходимости учета реакции (1) в балансе образования и разрушения озона и альтернативных источников, в частности радикалов OH в атмосфере.

Таким образом, предварительные выводы о значимости неадиабатических эффектов при диссоциации электронно-возбужденных молекул озона, сделанные исключительно на основании анализа стационарной адиабатической задачи, существенно дополняют существующие теоретические модели первичных фотохимических реакций, происходящих в земной атмосфере. Для получения количественных оценок и проверки выдвинутых гипотез необходим анализ как кинетики диссоциации индивидуальной молекулы озона, так и вероятного механизма взаимодействия продуктов ее распада с водой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tozer D.J.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 11. P. 4166.
2. *Borowski P., Fülscher M., Malmqvist P.-Å., Roos B.O.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 237. P. 195.
3. *Muller T., Xantheas S.S., Dachsel H. et al.* // Ibid. 1998. V. 293. P. 72.
4. *Anderson K., Malmqvist P.-Å., Roos B.O. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 94. P. 5483.
5. *Nakano H.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 10. P. 7983.
6. *Shavitt I.* // Ibid. 1980. V. 73. № 11. P. 5711.

7. *Tsuneda T., Nakano H., Hirao K.* // Ibid. 1995. V. 103. № 15. P. 6520.
8. *Lin S.Y., Han K.L., He G.Z.* // Ibid. 2001. V. 114. P. 10651.
9. *Flöthmann H., Schinke R., Woywod C., Domcke W.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 2680.
10. *Leforestier C., LeQuéré F., Yamashita K., Morokuma K.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 3806.
11. *Hay P.J., Pack R.T., Walker R.B., Heller E.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 862.
12. *Sheppard M.G., Walker R.B.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7191.
13. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. / Под ред. В.М. Татевского. М.: Мир, 1969. 772 с.
14. *Griggs M.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 857.
15. *Turnipseed A.A., Vaghjiani G.L., Gierczak T. et al.* // Ibid. 1991. V. 95. № 5. P. 3244.
16. *DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M. et al.* // JPL Publications. 1997. № 97-4. NASA.
17. *Buckley P.T., Birks J.W.* // Atm. Env. 1995. V. 29. № 18. P. 2409.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 493–496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПОГЛОЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2004 г. В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: sokolnitskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.08.2002 г.

На примере сорбционно-реагентных материалов на основе неорганических гидроксидов рассмотрен механизм процесса сорбции стронция. Экспериментально обосновано протекание параллельных ионному обмену реакций образования малорастворимого осадка в пористой системе матрицы сорбента и соосаждения на осадке, приводящих к повышению селективности извлечения стронция из высокосоленых растворов.

Извлечение стронция из высокосоленых растворов – одна из сложнейших задач, которую приходится решать при переработке низкоактивных жидких радиоактивных отходов. Сложность заключается в том, что использование для этой цели наиболее перспективных сорбционных технологий ограничено низкой селективностью (стронций – кальций) известных в настоящее время сорбентов [1]. С другой стороны, способ повышения селективности сорбентов (как правило, ионообменных смол) путем использования совместно с ионным обменом химических реакций (RIEX) хорошо известен из литературы и широко используется на практике [2].

В Институте химии ДВО РАН разработаны сорбционно-реагентные системы, в которых одновременно с ионным обменом протекает химическая реакция между сорбентом и компонентами раствора, в результате которой в пористой структуре матрицы образуется мелкокристаллический осадок вещества, селективного к сорбции стронция [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным приемом синтеза сорбционно-реагентных материалов (СРМ) обсуждаемого типа является коагуляция золей неорганических гидроксидов введением в них ионов двухвалентных металлов. Полученный после сушки ксерогель представляет собой пористую матрицу, содержащую большое количество обменных ионов. Изменение условий золь–гель-перехода и введение модифицирующих добавок позволяет варьировать свойства получаемых материалов [3].

Таким образом, СРМ синтезированы на основе аморфных гидроксосоединений кремния, титана, циркония, включающие в качестве обменного иона барий и ряд других двухвалентных металлов. Основная часть экспериментов выполнена с СРМ на основе силиката бария, полученного по следующей методике [5]. К 100 мл 5% раствора хлорида бария добавляют 100 мл 5% золя кремниевой кислоты с соотношением кремний–натрий равным 1 : 0.05, выпавший осадок гидрогеля оставляет "созревать" на 24 ч, после чего отмывают дистиллированной водой и сушат при 130°С. Полученный ксерогель используется как СРМ.

Статические опыты по сорбции стронция проводили при соотношении твердой фазы к жидкой 1 : 1000 (если другие величины не оговаривались условиями эксперимента). В качестве стандартного раствора для сорбции стронция использовали морскую воду с содержанием стронция 6.5 мг/л, кальция 0.5 г/л, натрия 13.5 г/л, сульфат-ионов 2.5 г/л. В ряде опытов использовали искусственную морскую воду с таким же составом катионов, но без сульфат ионов, а также раствор хлористого кальция и хлористого стронция с содержанием кальция 0.5 г/л и стронция 6.5 мг/л, в который вводили определенное количество сульфата натрия. Концентрацию стронция определяли атомно-абсорбционным методом и в отдельных экспериментах – радиометрически по радионуклиду ^{90}Sr.

Из табл. 1 видно, что по коэффициенту селективности лучшие образцы СРМ на много превосходят сорбенты промышленного производства.

Рассмотрим возможный механизм сорбции стронция на СРМ на примере наиболее изученной нами сорбционно-реагентной системы (СРС) силикат бария–сульфат, в которой протекают следующие реакции:

ионный обмен стронция и катиона двухвалентного металла, вводимого при синтезе в селективную матрицу

Таблица 1. Коэффициент распределения K_d (Sr) и коэффициент селективности K_s (Sr–Ca) для некоторых СРМ и селективных сорбентов при сорбции стронция морской воды

СРМ	Матрица/обменный катион	Реагирующий ион	K_d	K_s
SSW	силикат/Ba	SO_4^{2-}	4143	15.7
SSW-X	силикат/Ba	SO_4^{2-}	12600	74.2
TiBa	титанат/Ba	SO_4^{2-}	4000	15
ZrBaIV	цирконат/Ba	SO_4^{2-}	7333	30.4
SiZn	силикат/Zn	S^{2-}	2333	1.5
SiCd	силикат/Cd	S^{2-}	1000	1
SiCo	силикат/Co	$C_2O_4^{2-}$	1500	1.2
ДМТ (ИФХ РАН)	Диоксид марганца	–	125	1.6
IE-911 (UOP, Mt.Laurel)	Силикотитанат	–	70	1.9
TiE-96 (UOP, Mt.Laurel)	Силикотитанат	–	11	1.2
Титанат натрия (Allied Signal, Des Plaines, IL)	Кристаллический титанат натрия	–	70	1.7
Duolite C-467 (Rohm&Haas)	Ионообменная смола	–	7	1.2

$$SiO_xMe + Sr^{2+} = SiO_xSr + Me^{2+}, \quad (1)$$

образование нерастворимого силиката стронция на поверхности сорбента

$$SiO_y + Sr^{2+} + H_2O = SiO_{(y+1)}Sr + 2H^+, \quad (2)$$

образование слаборастворимого осадка металла с анионом A^{n-}, присутствующим в растворе или специально вводимым в раствор, с обменом на стронций

$$nSiO_xMe + 2A^{n-} + nSr^{2+} = nSiO_xSr + 2Me_{n/2}A, \quad (3)$$

соосаждение стронция и металла с образованием смешанного осадка

$$kMe^{2+} + mSr^{2+} + 2[(k+m)/n]A^{n-} = 2Me_kSr_mA_{(k+m)/n} \quad (4)$$

и протекающий в присутствии сульфата гидролиз силиката металла

$$SiO_xMe + 2H_2O + SO_4^{2-} = SiO_xH_2 + MeSO_4 + 2OH^-. \quad (5)$$

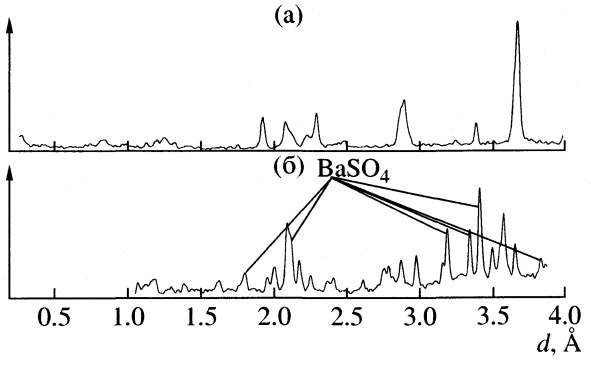


Рис. 1. Рентгенограммы сорбента SSW до (а) и после (б) сорбции.

Ионный обмен и образование силиката стронция в подобных системах хорошо известны из литературы [6]. Соосаждение стронция на сульфате бария подробно изучено в [7, 8]. Образование осадка сульфата бария в сорбенте в процессе сорбции стронция из сульфатсодержащих растворов доказывают результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. На рентгенограммах сорбента после сорбции стронция, в отличие от исходного сорбента, наблюдаются пики, соответствующие кристаллической фазе сульфата бария (рис. 1), а на ИК-спектрах – рефлексы, соответствующие сульфату (рис. 2).

Образование осадка влечет за собой значительное изменение селективности извлечения стронция. При некоторой критической концентрации сульфатов резко увеличивается коэффициент распределения стронция (рис. 3). Эта величина концентрации сульфата индивидуальна для каждой СРС. Именно это увеличение сорбции, связанное с образованием осадка в сорбенте, является отличительной чертой СРС и основной причиной их эффективности.

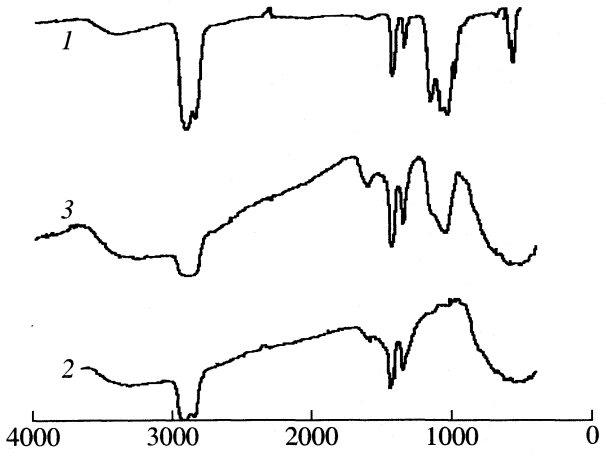


Рис. 2. ИК-спектры сульфата бария (*1*) и сорбента SSW до (*2*) и после (*3*) обработки сульфатом натрия.

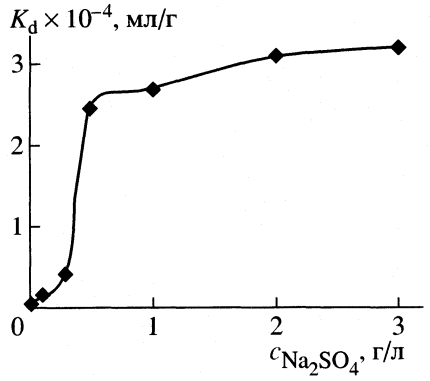


Рис. 3. Зависимость сорбции стронция от концентрации ($c_{Na_2SO_4}$) сульфата натрия.

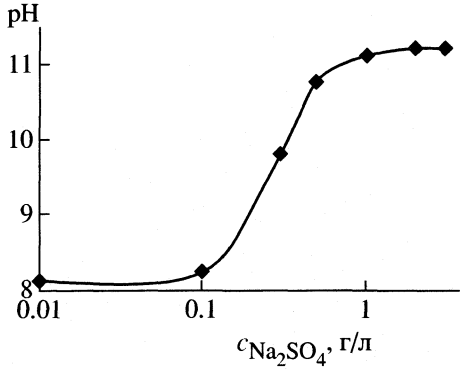


Рис. 4. Изменение pH при контакте сорбента с раствором сульфата натрия.

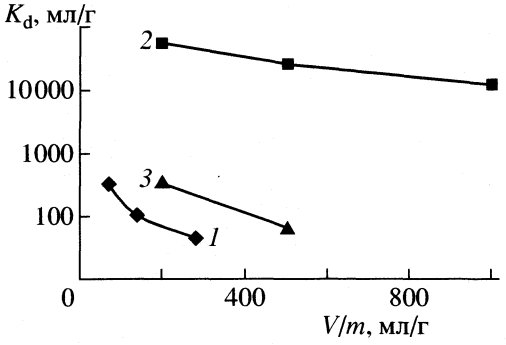


Рис. 5. Зависимости K_d от отношения V/m для различных сорбционных систем: *1* – КУ 2 × 8 (Ba) + SO_4, *2* – SSW + SO_4, *3* – SSW.

Таким образом, имеются две составляющие механизма сорбции стронция в СРС – ионный обмен и соосаждение на осадке. Соотношение между ними можно оценить, рассмотрев результаты разложения сорбента после сорбции стронция двумя способами: 1н соляной кислотой и сплавлением с карбонатом калия-натрия.

В первом случае в раствор переходят "обменные" ионы стронция, но не вымывается стронций из осадка сульфата бария, только из силикатной матрицы, а во втором случае в раствор переходит весь стронций, находящийся в сорбенте. Результаты такого определения приведены в табл. 2.

Наиболее селективные образцы имеют наибольший вклад сорбционной составляющей (табл. 2). Кроме того, при рассмотрении механизма сорбции стронция необходимо учитывать гидролиз силикатной матрицы, происходящий в присутствии сульфатов (5).

О сдвиге равновесия реакции (5) вправо говорит резкое увеличение pH при контакте сорбента с сульфатом (pH увеличивается более чем на три единицы, рис. 4), а также падение селективности в результате предварительной обработки сульфатом и зависимость этого падения от pH (в кислой среде – больше) (табл. 3).

Итак, образование осадка и соосаждение на осадке – основное принципиальное отличие процесса сорбции стронция в сорбционно-реагентных системах. А сочетание этого процесса с ионным обменом на высокоселективной неорганической матрице – основная причина эффективного извле-

Таблица 2. Содержание стронция в сорбентах после сорбции из сульфатных растворов

Сорбент	$K_d \times 10^{-4}$, мл/г	*c*	*c'*
SSW	4.5	4.30	8.39
SSW-H	22.1	7.24	9.42
СРМ-H	16.6	5.11	6.23

Обозначения: *c* и *c'* – содержание Sr в соляно-кислом элюате и в элюате после спекания с карбонатами соответственно, мг/г.

Таблица 3. Эффект "сульфатного старения" сорбента SSW при различных pH исходного раствора

pH	K_d, мл/г				
	$\tau = 0$	$\tau = 0.5$	$\tau = 1$	$\tau = 5$	$\tau = 24$
6.8	5.1×10^5	1.6×10^5	2.8×10^4	6.3×10^3	3.8×10^3
3.2	7.4×10^5	9.1×10^3	2.5×10^3	1.8×10^3	1.8×10^3
10.1	5.4×10^5	4.7×10^5	4.2×10^5	3.8×10^5	3.6×10^5

Примечание. Необходимое значение pH достигали добавлением соляной кислоты и едкого натра; τ – время выдержки сорбента в растворе сульфата до сорбции, ч.

чения стронция сорбционно-реагентными материалами из растворов, содержащих большое количество кальция, что наглядно иллюстрирует рис. 5, на котором приведены результаты извлечения стронция из морской воды двумя СРС: катионитом КУ2 × 8 в бариевой форме и силикатом бария-SSW.

Сорбционно-реагентный материал SSW, успешно извлекающий стронций из сульфатсодержащих растворов, теряет эту способность при отсутствии сульфат-ионов в растворе, моделирующем морскую воду, а катионит, насыщенный барием, не эффективен даже в растворе, содержащем сульфаты, из-за энергетически однородной поверхности матрицы (характерной для ионообменных смол) и образования макроскопического осадка вне частиц ионита. И только образование осадка, причем в мелкокристаллической форме в пористой системе матрицы делает систему эффективной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marinin D.V., Brown G.N.* // J. Waste Manage. 2000. V. 20. № 7. P. 545.
2. *Janauer G.E., Gibbons R.E., Bernier W.E.* // Ion exchange and Solvent Extr. V. 9. N.Y.: Basel, 1985. P. 53.
3. *Сокольницкая Т.А.* Сорбционно-реагентный метод извлечения стронция из растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: Ин-т химии, 2002. 167 с.
4. *Авраменко В.А., Бурков И.С., Глущенко В.Ю. и др.* // Вестн. ДВО РАН. 2002. № 3. С. 7.
5. *Авраменко В.А., Каплун Е.В., Сокольницкая Т.А. и др.* Способ извлечения радионуклида стронция из водных растворов. Патент РФ №2185671.
6. *Душина А.П., Алесковский В.Б.* Силикагель – неорганический катионит. М.: Госхимиздат, 1963. 91 с.
7. *Lieser K.H., Hild W.* // Z. anorg. allg. Chem. 1963. B. 320. S. 117.
8. *Вукович Ж., Мелихов И.В.* // Радиохимия. 1973. Т. 15. Вып. 4. С. 469.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 497–502

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКА ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ СТРОНЦИЯ СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2004 г. Т. А. Сокольницкая, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, А. А. Юхкам

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: sokolnitskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.08.2002 г.

На примере сорбционно-реагентных материалов на основе неорганических гидроксидов рассмотрены факторы, влияющие на эффективность процесса сорбции стронция. Показано, что образование малорастворимого осадка в пористой системе матрицы сорбента возможно либо в форме микрокристаллов в объеме поры, либо в виде тонких рентгеноаморфных слоев на поверхности поры, что в свою очередь влияет на селективность извлечения стронция из высокосоленых растворов.

В работе [1] рассмотрены сорбционно-реагентные системы (СРС) для извлечения стронция из кальцийсодержащих растворов, эффективность которых обусловлена образованием микрокристаллического осадка в пористой ионообменной матрице аморфных гидроксидов кремния, титана и циркония. Сорбционно-реагентные системы подобного типа, характеризуются протеканием одновременно с ионным обменом химической реакции между сорбентом и компонентами раствора, в результате которой образуется мелкокристаллический осадок активного к стронцию вещества в пористой структуре матрицы [2, 3].

Образование осадка сульфата бария в результате взаимодействия катиона бария, содержащегося в матрице сорбента, и сульфат-иона, присутствующего в растворе влечет за собой значительное изменение селективности извлечения стронция. Именно это увеличение сорбции, связанное с образованием осадка в сорбенте, является отличительной чертой СРС и основной причиной их эффективности. В настоящей работе рассмотрен ряд факторов, влияющих на образование осадка и форму его нахождения в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельную поверхность сорбентов определяли по сорбции метиленового синего [3]; *адсорбционные характеристики и пористую структуру* сорбента – изопиестическим методом по адсорбции паров воды [3]. Эффективный диаметр пор рассчитывали по уравнению Томсона–Кельвина.

Количество обменных ионов в образцах сорбентов определяли с помощью сульфатного (сульфидного, карбонатного) титрования. Навески сорбента (100 мг) приводили в контакт с 20 мл раствора содержащего определенное количество сульфата натрия (сульфида натрия, карбоната натрия соответственно). После установления равновесия в течение 24 ч жидкую фазу отфильтровывали через фильтр "синяя лента". Навески сорбента на фильтре промывали дистиллятом, переносили с фильтра в колбу и заливали 20 мл 1н соляной кислоты (в случае карбонатного титрования – 8.5% раствора хлорида кальция). После установления равновесия в течение 24 ч, раствор отфильтровывали через фильтр "синяя лента" и определяли содержание интересующего иона в фильтрате атомно-абсорбционным методом.

Количество ионов металлов в матрице сорбента определяли, обрабатывая образцы 1н соляной кислотой и анализируя затем раствор атомно-абсорбционным методом; *общее количество ионов металлов после сорбции* в сорбенте – разложением сорбента путем сплавления его с карбонатом калия-натрия при 950–1000°С в течение 30 мин и последующего растворения в разбавленной соляной кислоте (1 : 3) [3].

Изменение pH при контакте силиката с сульфатом натрия наблюдали в статических условиях, приводя в равновесие навеску сорбента (100 мг) с 20 мл раствора сульфата натрия, заданной концентрации (0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2 и 3 г/дм^3). После установления равновесия в течение 24 ч жидкую фазу отфильтровывали через фильтр "синяя лента" и измеряли pH на pH-метре Radelkis OP-211/1 с комбинированным электродом Radelkis OP-0808P.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из важных факторов, определяющих свойства СРС является прочность связи ионов бария с силикатной матрицей. Сведения об этой прочности можно получить из результатов разложения сорбента соляной кислотой после титрова-

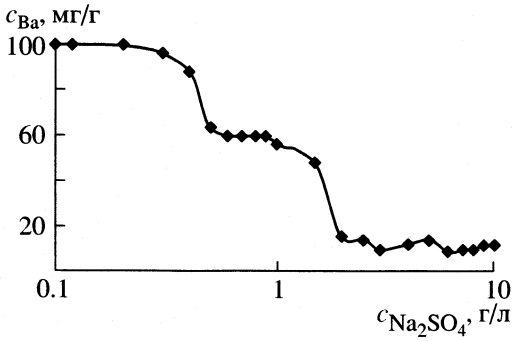


Рис. 1. Титрование сорбента марки СРМ сульфатом натрия; c_{Ba} – содержание бария в матрице.

ния его сульфатом натрия (рис. 1). Для данного сорбента имеется две формы связанного с матрицей бария с константами равновесия реакции

$$\begin{matrix} M\text{–}O \\ M\text{–}O \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!Ba \longrightarrow \begin{matrix} M\text{–}O^- \\ M\text{–}O^- \end{matrix} + Ba^{2+},$$

равными $\sim 1 \times 10^{-9}$ и 3×10^{-9}. Оценка констант сделана в соответствии с уравнением равновесия

$$K = c^{l}_{Ba}/c^{s}_{Ba} = ПР_{BaSO_4}/c_{SO_4}c^{s}_{Ba}.$$

Здесь индексы s и l относятся к твердой и жидкой фазам соответственно. Очевидно, для успешной работы материалов, где эти величины больше, требуется большая концентрация сульфата в растворе. Другим фактором, определяющим свойства СРС, является пористость матрицы.

Нами проведены термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса в процессе образования малорастворимого вещества с учетом эффектов, связанных с образованием новой поверхности. В результате получено выражение для минимального радиуса зародыша, образующегося в объеме поры. В этом случае поверхностными эффектами можно пренебречь. Условие гетерогенного равновесия бинарного малорастворимого вещества AB

$$\begin{aligned} \mu_{тв} = \mu_A + \mu_B = \mu^\circ_A + \mu^\circ_B + RT\ln(c_A c_B) = \\ = \mu^\circ_A + \mu^\circ_B + RT\ln ПР_{AB}, \end{aligned} \quad (1)$$

где c_A, c_B – равновесные концентрации ионов над осадком. В соотношении (1) не учитываются эффекты, связанные с образованием новой поверхности (поверхности мицеллы). Пусть в процессе кристаллизации вещества AB из n молей ионов A и B образуется мицелла радиуса r. Энергия Гиббса этих ионов в растворе будет равна

$$G_p = n(\mu^\circ_A + \mu^\circ_B + RT\ln(c^*_A c^*_B)), \quad (2)$$

где c^*_A, c^*_B – концентрации ионов в пересыщенном растворе. Энергию Гиббса молекул в мицелле можно разбить на два слагаемых: идеальную энергию Гиббса $G_{ид}$ (определяется соотношением (1)) и энергию поверхностного натяжения. Таким образом

$$G_м = n(\mu^\circ_A + \mu^\circ_B + RT\ln ПР_{AB}) + \sigma_{мр}S, \quad (3)$$

где $\sigma_{мр}$ – поверхностное натяжение на границе "мицелла–раствор". Считая, что мицелла имеет сферическую форму, можно найти изменение энергии Гиббса в процессе ее образования

$$\Delta G = nRT\ln(c^*_A c^*_B/ПР_{AB}) - 4\pi\sigma_{мр}r^2. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$n = (4/3)\pi r^3(\rho/M), \quad (5)$$

где ρ – плотность мицеллы; M – молекулярная масса AB, получим:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3\frac{\rho}{M}RT\ln\lambda_{AB} - 4\pi\sigma_{мр}r^2, \quad (6)$$

где $\lambda_{AB} = c^*_A c^*_B/ПР_{AB}$ – степень пересыщения раствора. Поскольку процесс идет в направлении максимального уменьшения энергии Гиббса системы, минимальный радиус мицеллы определяется из условия

$$\partial\Delta G/\partial r = 0. \quad (7)$$

Таким образом, из (7) и (6) получим выражение

$$r_{min} = 2\sigma_{мр}M/\rho RT\ln\lambda_{AB}. \quad (8)$$

Очевидно, что если радиус кривизны поры меньше чем r_{min}, то осадок будет образовываться вне поры. Экспериментально показано, что величина среднего эффективного диаметра пор сорбента на основе силиката находится в пределах от 25 до 45 нм, и объем пор этого размера заметно уменьшается после обработки сульфатом. А для образца титаната марки TiBa 0 средний эффективный диаметр пор – от 15 до 25 нм и их объем существенно не изменяется после обработки сульфатом (рис. 2). Для сульфата бария r_{min} (по (8)) составил 14 нм. Данная величина согласуется с размерами пор в силикате и превосходит радиус пор титаната.

Кроме того, об образовании микродисперсного осадка в пористой системе можно судить по увеличению удельной площади поверхности сорбента после сорбции (таблица).

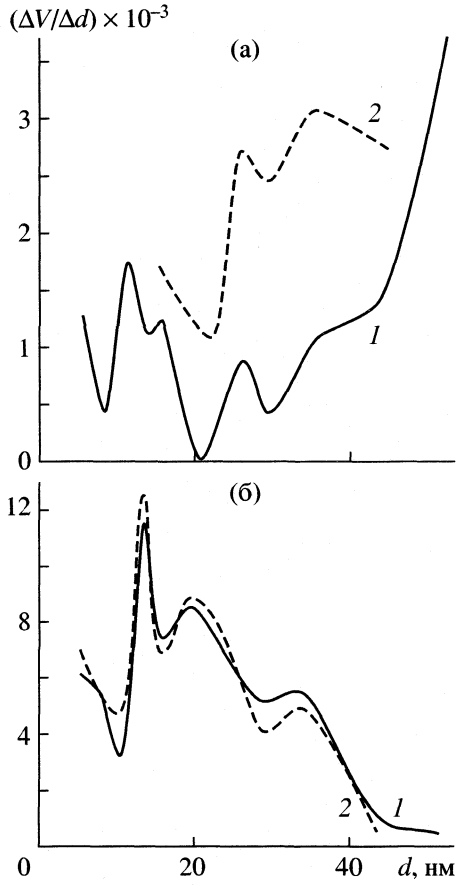


Рис. 2. Распределение пор по размеру, рассчитанное из данных по конденсации паров воды: а – SiBa O_4 с сульфатом (*1*), SiBa O_4 (*2*); б – TiBa O с сульфатом (*1*), TiBa O (*2*).

Межфазные явления на границе микрокристаллический осадок – пористая матрица во многом определяют эффективность СРС.

Рассмотрим случай, когда мицелла образуется на поверхности поры. Введем следующие обозначения: $\sigma_{пр}$ – поверхностное натяжение на границе "поверхность поры–раствор"; $\sigma_{мр}$ – поверхностное натяжение на границе мицелла–раствор; $\sigma_{мп}$ – поверхностное натяжение на границе мицелла–поверхность поры (рис. 3).

Для простоты предположим, что диаметр поры много больше размера мицеллы. В этом случае кривизной поверхности поры можно пренебречь (если отбросить это допущение, ничего принципиально не меняется, но выражения становятся очень громоздкими, так как необходимо решать вариационную задачу для тройного интеграла). Будем считать мицеллу каплей плотной жидкости, способной деформироваться при прилипании к поверхности. В результате прилипания, мицелла под действием сил поверхностного натяжения, принимает форму некоторого тела вращения (так как раствор и поверхность предпо-

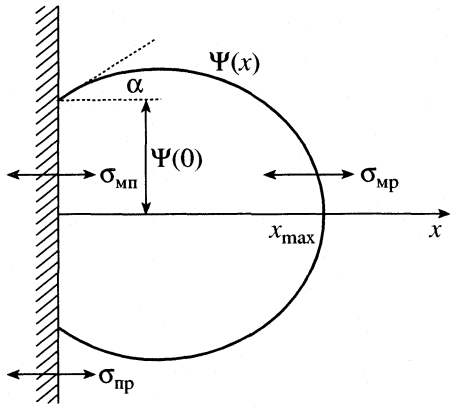


Рис. 3. Схема к расчетам минимального радиуса зародыша.

лагаются изотропными), с образующей функцией $\Psi(x)$. При этом, выражение (6) преобразуется к виду

$$\Delta G = V_м \frac{\rho}{M} RT \ln\lambda_{AB} - (S_к(\sigma_{мп} - \sigma_{пр}) + S_м\sigma_{мр}), \quad (9)$$

где $V_м$ – объем мицеллы, $S_к$ – площадь контакта мицеллы с поверхностью, $S_м$ – площадь поверхности мицеллы, соприкасающейся с раствором. Эти величины могут быть выражены через функцию $\Psi(x)$ следующим образом:

$$V_м = \pi \int_0^{x_{max}} (\Psi(x))^2 dx,$$

$$S_к = \pi\Psi(0)^2, \quad (10)$$

$$S_м = 2\pi \int_0^{x_{max}} [\Psi(x)(1 + (d\Psi(x)/dx)^2)^{1/2}]dx.$$

Таким образом, задача сводится к нахождению экстремали функции $\Psi(x)$ для функционала (9) методами вариационного исчисления. Подставляя (10) в (9), получим следующий функционал, относительно неизвестной функции $\Psi(x)$

$$\Delta G(\Psi) = \pi \int_0^{x_{max}} \left[\frac{\rho}{M} RT \ln\lambda_{AB}\Psi^2 - 2\sigma_{мр}\Psi(1 + \Psi'^2)^{1/2}\right]dx - \pi(\sigma_{мп} - \sigma_{пр})\Psi(0)^2. \quad (11)$$

Поиск экстремали функционала такого вида называется задачей Больца. Используя соответствующее преобразование, приведем этот функ-

Удельная поверхность СРМ до и после сорбции (S_1 и S_2 соответственно, $м^2/г$)

Сорбент	S_1	S_2
SSW	326	457
SSW-H	430	546
СРМ-Н	235	391
Силикат бария	205	362
Титанат бария (образец TiBaIIIb)	23.3	361
Титанат бария (образец TiBaIV)	68.4	442
Титанат бария (получен сплавлением)	18.7	168
Цирконат бария (образец ZrBaIII)	9.3	329
SiCd	460.13	462.27
SiCo	461.73	463.44
SiZn	460.29	462.78

ционал к обычному виду

$$\Delta G(\Psi) = \pi \int_0^{x_{max}} \left[\frac{\rho}{M} RT \ln\lambda_{AB} \Psi^2 + 2(\sigma_{мп} - \sigma_{пр})\Psi\Psi' - 2\sigma_{мр}\Psi(1+\Psi'^2)^{1/2}\right] dx, \quad (12)$$

$$F(\Psi) = \pi\left(\frac{\rho}{M} RT \ln\lambda_{AB} \Psi^2 + 2(\sigma_{мп} - \sigma_{пр})\Psi\Psi' - 2\sigma_{мр}\Psi(1+\Psi'^2)^{1/2}\right).$$

Введем обозначения:

$$a = \pi\frac{\rho}{M} RT \ln\lambda_{AB}, \quad b = 2\pi(\sigma_{мп} - \sigma_{пр}), \quad c = 2\pi\sigma_{мр}. \quad (13)$$

Тогда:

$$F(\Psi) = a\Psi^2 + b\Psi\Psi' - c\Psi(1+\Psi'^2)^{1/2},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi'} = b\Psi - \frac{c\Psi\Psi'}{(1+\Psi'^2)^{1/2}},$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial F}{\partial \Psi'}\right) = b\Psi' - \frac{c}{(1+\Psi'^2)^{1/2}}\left(\Psi'^2 + \Psi\Psi'' - \frac{\Psi\Psi'^2\Psi''}{1+\Psi'^2}\right), \quad (14)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi} = 2a\Psi + b\Psi' - c(1+\Psi'^2)^{1/2}.$$

Используя (14), запишем уравнение Эйлера для этого функционала

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial F}{\partial \Psi'}\right) = \frac{\partial F}{\partial \Psi}, \quad (15)$$

$$1 + \Psi'^2 - \Psi\Psi'' = \frac{2a}{c}\Psi(1+\Psi'^2)^{3/2} = \frac{2}{r_v}\Psi(1+\Psi'^2)^{3/2}.$$

Решением уравнения (15) будет искомая экстремаль $\Psi(x)$. Первый интеграл уравнения (15) выглядит следующим образом

$$\Psi' = \pm\frac{[\Psi^2 - ((1/r_v)\Psi^2 + C_1)^2]^{1/2}}{(1/r_v)\Psi^2 + C_1}, \quad (15a)$$

где C_1 – неопределенная постоянная. Для определения C_1 необходимо задать значения Ψ' и Ψ в некоторой точке, например при $x = 0$. По физическому смыслу $\Psi'(0)$ – тангенс краевого угла на границе контакта мицеллы с поверхностью поры, а $\Psi(0)$ – радиус площади контакта мицеллы с порой. Для вычисления $\Psi'(0)$ воспользуемся естественным граничным условием вариационной задачи

$$(\partial F/\partial \Psi')_{x=0} = 0. \quad (16)$$

Используя значение производной из (14) и постоянных из (13), после приведения подобных членов, получим

$$\Psi'(0) = \pm\frac{\sigma_{мп} - \sigma_{пр}}{(\sigma_{мр}^2 - (\sigma_{мп} - \sigma_{пр})^2)^{1/2}}. \quad (17)$$

Как и следовало ожидать, краевой угол определяется только поверхностным натяжением на границах раздела фаз. Сравнивая (17) с известной формулой для краевого угла, найдем, что

$$\Psi'(0) = -\frac{\sigma_{мп} - \sigma_{пр}}{(\sigma_{мр}^2 - (\sigma_{мп} - \sigma_{пр})^2)^{1/2}}. \quad (18)$$

Если предположить, что в (15) значение

$$|\Psi(0)\Psi''(0)| \ll 1 + \Psi'(0)^2, \quad (19)$$

оценка $\Psi(0)$ дается следующим выражением

$$\Psi(0) \approx r_v/2(1+\Psi'(0))^{1/2}. \quad (20)$$

Верхний предел интегрирования (x_{max}) нам неизвестен, однако из условия замкнутости поверхности следует, что

$$\Psi(x_{max}) = 0. \quad (21)$$

Если известно значение экстремали в одном из пределов интегрирования, в этой точке должно выполняться соотношение

$$(\partial F/\partial \Psi')\Psi' = F. \quad (22)$$

Подставляя в (22) значения из (14), получим

$$\Psi'(x_{max})^2 = 1 + \Psi'(x_{max})^2. \quad (23)$$

Соотношение (23) будет справедливо только в том случае, если

$$\lim_{x \to x_{max}} \Psi'(x) = \pm\infty. \quad (24)$$

Знак правой части выражения (24) должен быть отрицательным, так как в противном случае замкнутая поверхность не образуется. Таким образом,

$$\Psi'(x_{max}) = -\infty. \quad (25)$$

Подставляя в (15а) значения для точки $x = 0$, получим

$$C_1 = \frac{\Psi_0}{(1+\Psi'(0)^2)^{1/2}} - \frac{1}{r_v}\Psi_0^2 = \\ = \Psi_0|\cos\alpha| - \frac{1}{r_v}\Psi_0^2, \quad (26)$$

где $\Psi_0 = \Psi(0)$; α – краевой угол. С другой стороны, в точке x_{max} соотношение (15а) выполняется только в том случае, если

$$C_1 = 0 \text{ и} \quad (27)$$

$$\Psi' = -\frac{(1-(1/r_v)^2\Psi^2)^{1/2}}{(1/r_v)\Psi}. \quad (28)$$

Используя (26) и (27) можно выразить значение Ψ_0 через $\Psi'(0)$

$$\Psi_0 = 0 \text{ или } \Psi_0 = \frac{r_v}{(1+\Psi'(0)^2)^{1/2}} = r_v|\cos\alpha|. \quad (29)$$

Нулевое значение Ψ_0 соответствует случаю, когда мицелла не контактирует с поверхностью поры. Интересно сравнить приближенное (20) и точное значение Ψ_0 (29). Видно, что пренебрежение производной приводит к занижению радиуса контакта в два раза. Интегрируя (28) и учитывая, что $\Psi(0) = \Psi_0$, получим

$$\Psi = \left[(r_v)^2 - \left(x - r_v\frac{\Psi'(0)}{(1+\Psi'(0)^2)^{1/2}}\right)^2\right]^{1/2} = \\ = [(r_v)^2 - (x - r_v\sin\alpha)^2]^{1/2}. \quad (30)$$

Таким образом, уравнением образующей является фрагмент окружности с центром в точке

$$x_0 = r_v\sin\alpha. \quad (31)$$

Радиус окружности равен радиусу мицеллы, образующейся в объеме (r_v). В зависимости от характера смачиваемости поверхности, центр окружности может находиться: а) в растворе – не смачиваемая поверхность ($\alpha > 0$), б) на границе раздела фаз – нулевое смачивание ($\alpha = 0$), в) в сорбенте – смачиваемая поверхность ($\alpha < 0$).

Выражение (30) позволяет легко найти значение x_{max}. Подставляя в (30) $\Psi = 0$ и выражая x, получим:

$$x_{max} = r_v(1 + \sin\alpha). \quad (32)$$

Зная x_{max} можно выразить объем мицеллы, образующейся на поверхности, через объем мицеллы, образующейся в растворе и синус краевого угла. Для этого необходимо проинтегрировать верхнее уравнение в (10). После упрощения выражения, получим

$$V_s = \frac{1}{2}V_v\left(1 + \frac{1}{2}\sin\alpha(3 - \sin^2\alpha)\right), \quad (33)$$

где $V_v = (4/3)\pi r_v^3$ – объем мицеллы, образующейся в растворе. Таким образом, объем мицеллы, образующейся на поверхности, будет всегда меньше объема мицеллы, образующейся в растворе. В частности, для случая нулевого смачивания ($\alpha = 0$), $V_s = (1/2)V_v$; в случае абсолютного смачивания ($\alpha = -\pi/2$), $V_s = 0$ – осадок выпадает на поверхности при любой степени пересыщения.

Таким образом, термодинамические расчеты, а также рентгенофазовый анализ образцов различного химического состава поверхности показывают, что в зависимости от смачиваемости поверхности осадок выпадает либо в виде кристаллов, либо в виде тонкой рентгеноаморфной пленки на поверхности поры. Очевидно, что первый вариант предпочтительней, чем второй, так как при этом ионообменные места остаются доступными для дальнейшего прохождения процесса, а поверхность сорбента увеличивается значительнее.

Кроме силикатов синтезированы и изучены сорбенты на основе аморфных титанатов и цирконатов бария для работы в сульфатсодержащих растворах, а также силикаты других двухвалентных металлов, которые использованы для построения следующих СРС:

сульфидных – $MeSiO_x + S^{2-} + Sr^{2+} = MeS + SrSiO_x$, где Me = Zn, Cd, Co, Ni;

карбонатных – $CoSiO_x + CO_3^{2-} + Sr^{2+} = CoCO_3 + SrSiO_x$;

оксалатных – $NiSiO_x + C_2O_4^{2-} + Sr^{2+} = NiC_2O_4 + SrSiO_x$.

Экспериментально показан однотипный механизм сорбции во всех этих системах [3]. Из ряда выделяются сульфидные системы. Как и барий-сульфатные СРС, эти сорбенты проявляют определенную сорбционную активность к стронцию, но селективность их очень невелика (см. таблицу

в [1]). Поэтому в растворах, содержащих большое количество кальция, сульфидные сорбенты не работают. Удельная площадь поверхности этих образцов после сорбции так же увеличивается незначительно (таблица), и по результатам рентгенофазового анализа эти образцы после сорбции рентгеноаморфны (кристаллического сульфида кадмия, кобальта или цинка в их составе обнаружено не было). Такие характеристики могут быть объяснены с одной стороны – худшим соосаждением стронция на сульфидах по сравнению с сульфатами, с другой стороны – формой образования осадка – не в виде микрокристаллов внутри пор, а в виде тонких рентгеноаморфных слоев на поверхности поры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авраменко В.А., Бурков И.С., Голиков А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 494.
2. *Авраменко В.А., Бурков И.С., Глущенко В.Ю. и др.* // Вестн. ДВО РАН. 2002. № 3. С. 7.
3. *Сокольницкая Т.А.* Сорбционно-реагентный метод извлечения стронция из растворов: Дис. … канд. хим. наук. Владивосток: Ин-т химии, 2002. 167 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 503–506

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2:535.39

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ И ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2004 г. С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, М. А. Гецьман, К. Е. Панкин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: GorinDA@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 17.09.2002 г.

Эллипсометрическим методом на основе Ψ–Δ-номограмм определены показатель преломления и толщина пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) диметилоктадециламмониевой соли полиамидокислоты (S) и полиимидных пленок, полученных в результате термической имидизации S. Показатель преломления и толщина монослоя пленок ЛБ до имидизации составили 1.500 ± 0.016 и 1.8 ± 0.2 нм; после – 1.685 ± 0.038 и 0.5 ± 0.1 нм соответственно. Обнаружена тенденция увеличения показателя преломления полиамидной пленки ЛБ с ростом количества монослоев.

Пленки на твердых подложках, получаемые методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), перспективны для разработки элементной базы молекулярной электроники, создания оптических носителей информации и химических сенсоров [1–3]. При получении пленок ЛБ преимущества имеют высокомолекулярные соединения, обладающие по сравнению с низкомолекулярными дифильными молекулами большей термостабильностью, хорошими адгезионными и механическими свойствами [2] (например, полиимиды, относящиеся к классу термостойких полимеров [4]). Полиимидные пленки ЛБ находят применение в качестве ориентирующих слоев в жидкокристаллических ячейках, позитивных фоторезистов [2].

Получение полиимидных пленок ЛБ обычно протекает в две стадии. На первой стадии на твердую подложку наносят пленку ЛБ соли полиамидокислоты (S), на второй – проводят ее имидизацию термическим или химическим способом [5, 6]. В большинстве случаев авторы исследуют физико-химические свойства, микрорельеф и структуру полиамидных и полиимидных пленок ЛБ [1–3, 5–10], сведения о характере изменения показателя преломления и толщины монослоя при имидизации полиамидной пленки ЛБ единичны. В то же время данные о показателе преломления и толщине полиимидных и полиамидных пленок ЛБ необходимы, поскольку позволяют оценивать возможность их применения для создания различного рода оптоэлектронных устройств [11, 12]. Известно, что толщина одного монослоя полиимидной пленки ЛБ составляет 0.4 нм [2, 5, 6], а монослоя диметилгексадециламмониевой кислоты – 1.5 нм [7] или 1.65 ± ± 0.1 нм [8]. Другие авторы предполагают, что для октадецильного гомолога S монослой пленки ЛБ должен иметь толщину, сравнимую с длиной алкильного радикала, т.е. ~3 нм [5]. В настоящей работе получена серия разных по толщине пленок ЛБ диметилоктадециламмониевой соли S, проведена их термическая имидизация, измерены показатель преломления всех пленок ЛБ и толщина их монослоев как до, так и после имидизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ленгмюровские монослои S формировали на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО "НИОПИК", Россия) по методике, описанной ранее [3]. Перенос монослоев осуществляли методом Ленгмюра–Блоджетт при поверхностном давлении 25 мН/м. Концентрация рабочего раствора S в смеси растворителей хлороформ : диметилформамид (1 : 1, по объему) составляла 2.5×10^{-4} моль/л. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния КЭФ-40, предварительно обработанные кипячением в четыреххлористом углероде. Непосредственно перед нанесением пленок ЛБ пластины дополнительно выдерживали в водном растворе фтористоводородной кислоты для удаления пленки оксида кремния. Первый монослой наносили из водной субфазы, погружая подложку в воду до внесения раствора S на ее поверхность. Перед нанесением монослой выдерживали при постоянном давлении в течение 20 мин, что улучшало упаковку молекул в монослое [9, 10]. Условия нанесения соответствовали получению слоев Y-типа.

Вывод о типе переноса делали на основе анализа зависимости величины коэффициента переноса от числа монослоев. Каждый из полученных образцов содержал несколько зон с разным количеством монослоев: № 1 – 61 и 31 монослой; № 2 – 23, 25 и 33 монослоя; № 3 – 23 и 44 монослоя. Образцы с двумя и более зонами создавались в несколько стадий. На первой стадии осуществляли

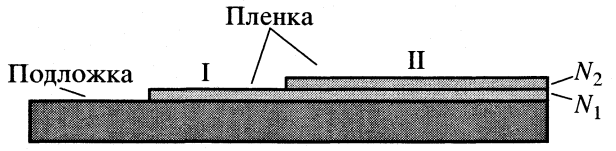


Рис. 1. Схематичное изображение образца с разным количеством слоев; I – N_1, II – ($N_1 + N_2$).

перенос практически на всю поверхность подложки (формирование зоны I, содержащей N_1 монослоев), оставляя лишь небольшую по площади часть для последующего определения параметров подложки. На второй стадии перенос монослоев осуществляли на часть подложки с меньшей площадью (формирование зоны II, содержащей $N_1 + N_2$ монослоев). Таким образом, получался образец с тремя зонами для эллипсометрических измерений: подложка без пленки ЛБ, I – пленка ЛБ, содержащая N_1 монослоев, и II – пленка ЛБ, содержащая $N_2 + N_1$ монослоев (рис. 1).

Термическую имидизацию пленок ЛБ диметилоктадециламмониевой S проводили на воздухе в следующем режиме: нагревание до 120, 190 и 250°C с выдерживанием в течение 30 мин при каждой температуре. Имидизация S сопровождалась изменением химической структуры в соответствии со схемой (рис. 2) [6, 7].

Показатель преломления и толщину монослоя пленки ЛБ до и после имидизации определяли методом эллипсометрии. Измерения поляризационных углов Ψ, Δ проводили с использованием нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны 632.8 нм) на воздухе при углах падения 60° и 70°. По экспериментально полученным поляризационным углам Ψ и Δ на основе Ψ–Δ-номограмм, рассчитанных с использованием модели "однослойная, изотропная, не поглощающая пленка – поглощающая изотропная подложка", определяли показатель преломления и толщину пленки [13]. Расчет и построение номограмм проводили по разработанной в среде MATLAB программе. Показатель преломления подложки каждого образца определяли эллипсометрически [13] и использовали его значение при расчетах показателя преломления и толщины пленки ЛБ.

На первом этапе работы измеряли поляризационные углы Ψ, Δ и определяли показатель преломления и толщину пленок ЛБ S. Далее образцы подвергали термической имидизации и снова определяли показатель преломления и толщину пленок ЛБ. Факт имидизации подтверждали по изменению спектров поглощения в УФ- и ИК-диапазонах [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показатель преломления и толщина пленок ЛБ с различным количеством монослоев, а также исходных подложек приведены в таблице. Анализ данных позволяет выделить два процесса, сопровождающие имидизацию S. Первый – уменьшение средней толщины монослоя с 1.8 ± 0.3 до 0.5 ± 0.1 нм. Полученная нами толщина монослоя полиимидной пленки ЛБ хорошо согласуется с результатами работ [6, 7]. Сравнение толщины монослоя диметилоктадециламмониевой S (1.8 нм) и диметилгексадециламмониевой S (1.5–1.65 нм [7, 8]), позволяет утверждать, что с увеличением длины углеводородного радикала на 2 атома углерода (от C_{16} до C_{18}) толщина монослоя увеличи-

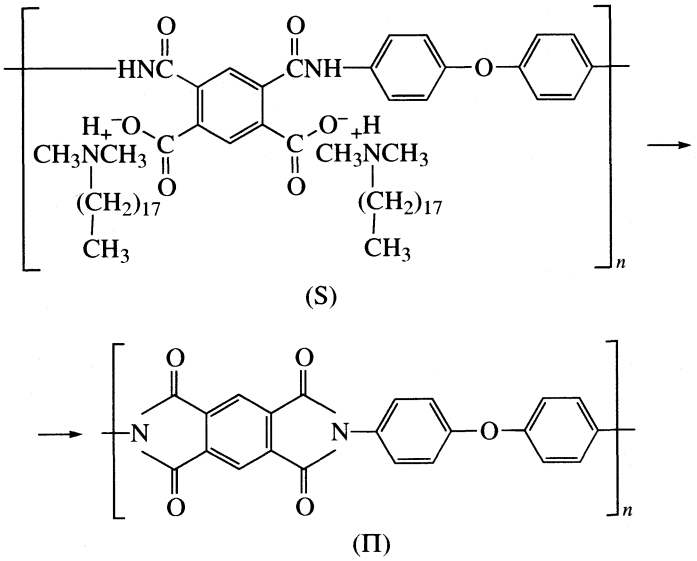


Рис. 2. Схема превращений при термической имидизации диметилоктадециламмониевой соли полиамидокислоты (S); П – полиимид.

Результаты эллипсометрического изучения пленок ЛБ диметилоктадециламмониевой соли полиамидокислоты (S) и полиимида (П)

Образец	Пленка	n_i	N	n	d, нм	d_m, нм
1	S	3.851–0.299i	31	1.494	53.1	1.7
			61	1.550	113.1	1.9
	П	3.859–0.279i	31	1.657	15.6	0.5
			61	1.655	34.0	0.6
2	S	3.869–0.226i	23	1.480	47.9	2.1
			25	1.483	52.9	2.1
			33	1.497	67.9	2.1
	П	3.869–0.179i	23	1.663	13.9	0.6
			25	1.753	14.6	0.6
			33	1.676	20.7	0.6
3	S	3.757–0.543i	21	1.490	28.4	1.4
			44	1.507	69.8	1.6
	П	3.825–0.333i	21	1.641	7.0	0.3
			44	1.747	17.0	0.4
Среднее	S			1.500 ± 0.016	–	1.8 ± 0.2
	П			1.685 ± 0.038	–	0.5 ± 0.1

Обозначения: N – количество монослоев, n и d – показатель преломления и толщина пленки ЛБ, d_m – толщина монослоя; n_i – комплексный показатель преломления подложки.

вается на 0.2–0.3 нм. Это согласуется с различием в толщине монослоев длинноцепочечных жирных кислот, имеющих разную длину углеводородной цепи [11]. Существенное расхождение нашего результата (1.8 нм) с предполагаемым в работе [5] значением (~3 нм) можно объяснить следующим образом. Методом малоугловой рентгеновской дифракции показано [15], что для диметилгескадециламмониевой соли полиамидокислоты характерно формирование структуры Y-типа со слоевым периодом 3.4 нм. Формирование бислоя происходит в результате гребнеобразного взаимопроникновения углеводородных цепей двух монослоев. Соответственно, если бы данного процесса не происходило, то толщина, приходящаяся на один монослой, составляла бы ~3 нм [5].

Второй процесс – увеличение показателя преломления от 1.500 ± 0.016 до 1.685 ± 0.038. Характерно, что полученное значение показателя преломления для полиимидной пленки ЛБ соответствует показателю преломления полиимидных пленок, полученных методом полива $n_D^{20} = 1.700$ [4]. Для проверки адекватности выбранной для расчета показателя преломления эллипсометрической модели дополнительно рассчитали показатели преломления и поглощения по другой модели, учитывающей возможное поглощение пленки [16]. Наше значение показателя поглощения на длине волны измерений (632.8 нм) не превышает погрешности его определения, что наряду с результатами спектральных исследований пленок ЛБ на основе S [14] подтверждает корректность использования модели "непоглощающая пленка – поглощающая подложка".

Из таблицы также видно, что существует тенденция увеличения показателя преломления полиамидной пленки ЛБ с ростом количества ее монослоев (рис. 3). Данный факт можно объяснить следующим образом. Нанесение большого количества монослоев требует значительного времени. Вследствие этого время экспозиции монослоя при постоянном поверхностном давлении пропор-

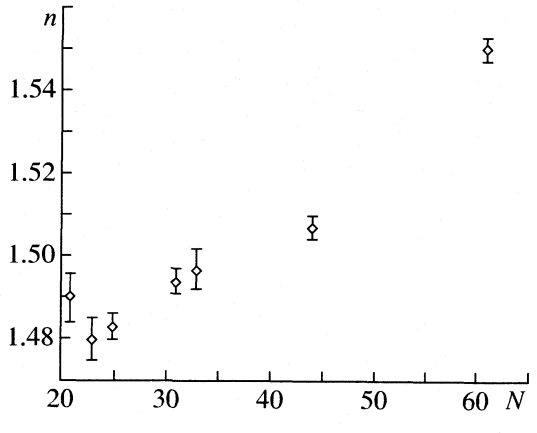


Рис. 3. Зависимость показателя преломления полиамидной пленки ЛБ от количества монослоев.

ционально количеству переносимых монослоев. Согласно [10], увеличение времени выдержки монослоя при постоянном поверхностном давлении приводит к росту его вязкости и плотности, что в свою очередь усиливает межмолекулярные взаимодействия и как следствие должно приводить к увеличению показателя преломления [4, 17].

Кроме того, можно предположить, что увеличение плотности монослоя уменьшает расстояние между углеводородными радикалами в монослое. Такое же уменьшение расстояния между углеводородными радикалами, происходящее при увеличении количества привитых углеводородных радикалов в молекуле β-циклодекстрина, также увеличивает показатель преломления пленок ЛБ [18].

В пользу такой интерпретации свидетельствует факт увеличения средней толщины монослоя с ростом количества монослоев, наблюдаемый для образцов № 1 и № 3 (см. таблицу). Отсутствие изменения толщины монослоя для образца № 2 объясняется меньшим различием в количестве монослоев (23, 25, 33), по сравнению с образцами № 1 (31, 61) и № 2 (21, 44). Как предполагалось выше, увеличение плотности может уменьшить в среднем расстояние между соседними углеводородными цепями в монослое. Следствием этого могут быть уменьшение глубины гребнеобразного взаимопроникновения монослоев [15] и рост вычисленной средней толщины монослоя.

Таким образом, эллипсометрическим методом установлено, что при термической имидизации диметилоктадециламмониевой соли полиамидокислоты показатель преломления пленки увеличивается от 1.500 ± 0.016 до 1.685 ± 0.038, а толщина, приходящаяся на один монослой, уменьшается от 1.8 ± 0.2 до 0.5 ± 0.1 нм. Обнаружена тенденция и дана интерпретация увеличения показателя преломления полиамидной пленки ЛБ с ростом числа монослоев.

Авторы выражают благодарность Д.И. Биленко, В.П. Полянской и Т.Е. Мельниковой за предоставленную возможность измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М и консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования России (код проекта ТОО-1.5-3225) и Программы Министерства образования России (код проекта 202.01.02.068), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32649).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максимычев А.В., Степина Н.Д., Матюхин В.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2216.
2. *Арсланов В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
3. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1711.
4. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лаус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
5. *Холманский А.С., Румянцев Б.М., Гольдинг И.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. № 6. С. 1630.
6. *Kakimoto M., Suzuki M., Imai Y., Iwamoto M., Hino T.* // Chem. Lett. 1986. P. 823.
7. *Kim T., Park J., Choi J., Kang D.* // Thin Solid Films. 1996. V. 284–285. P. 500.
8. *Kakimoto M., Morikava A.* // J. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 121. P. 599.
9. *Fujiwara I., Ishimoto C., Seto J.* // J. Vac. Sci. Technol. (B). 1991. V. 9. P. 1148.
10. *Baker S., Seki A., Seto J.* // Thin Solid Films. 1989. V. 180. P. 263.
11. *Petty M.* Langmuir-Blodgett films: an introduction. Cambridge. Cambridge: University Press, 1996. 234 p.
12. *Климов Б.Н., Штыков С.Н., Науменко Г.Ю. и др.* // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника: Сборник статей / Под общ. ред. Б.Н. Климова и А.И. Михайлова. Саратов: Изд-во Гос. УНЦ "Колледж", 2001. С. 36–48.
13. *Горшков М.М.* Эллипсометрия. М.: Советское радио, 1974.
14. *Климов Б.Н., Науменко Г.Ю., Воронцова Н.Н. и др.* // Изв. вузов. Материалы электр. техн. 2001. № 1. С. 35.
15. *Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Баклагина Ю.Г. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43А. № 7. С. 1211.
16. *Климов Б.Н., Горин Д.А., Калашников С.Н., Гецьман М.А.* // Автометрия. 2002. № 2. С. 115.
17. *Гаврилюк И.В., Казанцева З.П., Лаврик Н.В. и др.* // Поверхность. 1991. № 11. С. 93.
18. *Штыков С.Н., Климов Б.Н. и др.* // Тр. Междунар. конф. "Оптика, оптоэлектроника и технологии". Ульяновск: УлГУ, 2002. С. 147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 507–511

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.23:547.442

ОБРАЗОВАНИЕ β-ДИКЕТОНАТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

© 2004 г. Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, М. С. Парфенова, Г. Н. Лысенко, В. Е. Агабеков

Национальная академия наук Беларуси, Институт химии новых материалов, Минск

E-mail: zhavn@ns.ichnm.ac.by

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Свойства пленок 2,4-генэйкозандиона и его медного комплекса изучены с помощью изотерм сжатия, методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также атомно-силовой микроскопии. Отмечена зависимость этих свойств от природы субфазы, на которой формируется пленка, и сделан вывод о способности ионов меди (II) встраиваться в молекулы 2,4-генэйкозандиона с образованием хелатного металлокомплекса на ионной субфазе.

Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости (ленгмюровские пленки) широко используются для изучения поверхностно-активных свойств амфифильных соединений и получения на их основе однородных, бездефектных моно- и мультислойных структур [1]. Композитные органическо-неорганические пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), благодаря высокой степени их организации, обладают уникальными свойствами и могут быть использованы при создании сенсорных материалов [2], нелинейно-оптических структур [3], магнитных слоев [4], а также кластер-содержащих пленок с квантово-размерными эффектами [5]. Традиционно металл в мономолекулярную пленку вводят в форме соответствующей соли жирной кислоты (стеариновой, бегеновой, арахидовой), либо в виде синтезированных заранее металлорганических (порфириновых, фталоцианиновых) комплексов. В последние годы появились работы по формированию пленок из 1,3-дикетонатных комплексов металлов [6, 7]. В этом случае пленкообразующее вещество представляет собой предварительно синтезированный комплекс металла с 1,3-дикетоном, из которого впоследствии и формируется пленка.

Представляется перспективным получение 1,3-дикетонатных комплексов металлов непосредственно в процессе формирования монослоя на ионной субфазе. Цель данной работы заключается в поиске таких амфифильных 1,3-дикетонов, которые склонны к комплексообразованию с ионами металлов либо на ионной субфазе, либо при контакте с металл-содержащей поверхностью. Это позволило бы частично решить как проблему построения сложных, малорастворимых комплексных структур непосредственно на водной поверхности, так и проблему стабилизации пленок на неорганической поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Генэйкозандион (1,3-дикетон или β-дикетон) синтезирован ацилированием ацетона метилстеаратом в присутствии гидрида натрия по методике [8] и очищен по [9]. Медный комплекс 2,4-генэйкозандиона получен согласно [10] добавлением насыщенного водного раствора ацетата меди непосредственно к реакционной смеси, содержащей предварительно синтезированный β-дикетон, а затем перекристаллизован из этанола.

Поверхностно-активные свойства указанных соединений на водной поверхности изучали по данным изотерм "поверхностное давление (π) – площадь на молекулу (A)" аналогично [11] (таблица).

Сравнение поверхностно-активных свойств исследованных соединений

№	Соединение	A_0, нм^2	π', мН/м	A_{30}, нм^2	δπ/δA	k_s, м/мН	E_{30}, мН/м
1	2,4-генэйкозандион	0.27	52	0.25	1000	0.0037	250
2	2,4-генэйкозандиона медная соль	0.33	60	0.31	1000	0.0030	310
3	2,4-генэйкозандион	0.30	>50	0.20	333.3	0.0100	66.6

Примечание. Для соединений 1 и 2 тип субфазы – дистиллированная H_2O, для соединения 3 – 1×10^{-3} М $CuCl_2$; величина δπ/δA приведена для интервала π от 20 до 40 мН/м; $E_\pi = A_\pi(\delta\pi/\delta A)$; π' – значение π коллапса.

Монослои формировали при нанесении раствора соответствующего вещества в хлороформе на поверхность дистиллированной воды или 1×10^{-3} М водного раствора $CuCl_2$ и выжидали 5 минут для испарения растворителя перед процессом сжатия. Если β-дикетон наносили на ионную субфазу, то до снятия изотермы пленку выдерживали на поверхности раствора в течение 20 мин для стабилизации ее свойств. Скорость поджатия монослоя составляла 17 $см^2$/мин для всех соединений.

Коэффициент сжимаемости пленок (k_s) вычисляли по формуле [12]

$$k_s^{-1} = -A_0(d\pi/dA),$$

где A_0 – предельная молекулярная площадь, получаемая при экстраполяции прямолинейного участка изотермы до $\pi = 0$.

Для исследования морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) монослои выделяли на твердые подложки из слюды методом "горизонтального осаждения" (ГО), который, как было показано нами ранее [13], позволяет получать существенно более однородные покрытия по сравнению с традиционным вертикальным методом [1]. Монослой наносили на предварительно погруженную под воду подложку за счет медленного (~3–5 см/ч) понижения уровня водной поверхности. Поверхность слюды очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой непосредственно перед нанесением монослоя.

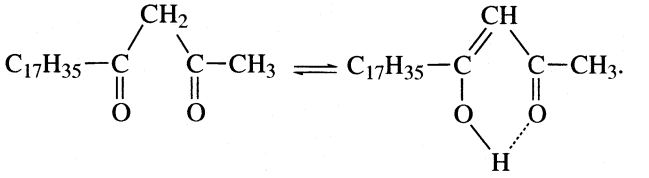
Для изучения методами УФ- и ИК-спектроскопии мультимолекулярные (40 бислоев) пленки исследуемых соединений формировали вертикальным методом [1] при поверхностном давлении π = = 20 мН/м на кварцевых (15 × 40 × 2 мм) и ИК-прозрачных кремниевых подложках для записи УФ- и ИК-спектров соответственно. Кремниевые подложки очищали погружением в свежеприготовленную кипящую смесь H_2SO_4 и HNO_3 (1 : 1 по объему) с последующей промывкой деионизованной водой, а затем гидрофобизовали в течение 10 мин 1×10^{-3} М раствором октадецилтрихлорсилана в смеси гексадекана и CCl_4 (4 : 1 по объему).

УФ-спектры поглощения многослойных образцов регистрировали на спектрофотометре "Cary 300 BIO". Инфракрасные спектры поглощения пленок записывали на ИК-фурье-спектрофотометре "Protege-460" фирмы Nicolet (США).

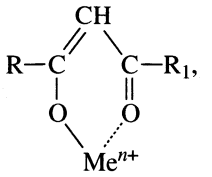
Изображения поверхности пленок получали с помощью микроскопа Nanoscope-IIIa (Digital Instruments) в контактном режиме, используя стандартные кантилеверы длиной 100 и 200 мкм с иглой Si_3N_4 с константой упругости 0.06, 0.12 и 0.36 Н/м (Nanoprobes, Digital Instruments). Скорость сканирования выбирали в диапазоне от 1 до 12 Гц, а плотность информации составляла 512 × 512 точек. Силу воздействия при сканировании выбирали в широком диапазоне: от единиц до десятков и сотен нанонъютонов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что β-дикетоны могут существовать в так называемых кето- и енольной форме ("свободной" либо с внутренней Н-связью)



Все изученные соединения можно рассматривать как производные 1,3-дикетонов, для которых также присуща кето-енольная таутомерия, причем в присутствии ионов металлов в определенных условиях возможно замещение ими енольного водорода и образование 1,3-дикетонатных металлокомплексов [14]



где R и R_1 – углеводородные радикалы.

Установлено (рис. 1), что исследованные соединения образуют мономолекулярные пленки, о чем свидетельствуют соответствующие π-A-изотермы для указанных соединений. Как видно из таблицы, минимальная площадь, приходящаяся на молекулу 2,4-генэйкозандиона (I) в плотноупакованном слое составила ~0.27 $нм^2$, а для 1,3-дикетонатного металлокомплекса (II) оказалась примерно равной 0.33 $нм^2$ при практически одинаковой сжимаемости пленок.

Была также предпринята попытка получить медный комплекс из 2,4-генэйкозандиона непосредственно на ионной субфазе, исходя из предположения, что протон енольной формы амфифильного соединения может быть замещен ионами меди на межфазной границе раздела "воздух–ионная субфаза". Для проверки были изучены поверхностно-активные свойства 2,4-генэйкозандиона на ионной субфазе (III) (рис. 1, таблица). При этом оказалось, что значение A_0 для пленки III равно 0.30 $нм^2$, что превышает значение A_0 для пленки на чистой водной поверхности I. Следует отметить, что поведение 2,4-генэйкозандиона существенно зависит от состава субфазы, и на ионной субфазе наблюдался наиболее ярко выраженный фазовый переход из менее в более плотноупакованное состояние. В таком плотноупакованном состоянии производные 2,4-генэйкозандиона (пленки II и III) образовывали "твердую фазу" как на водной поверхности, так и на ионной субфазе.

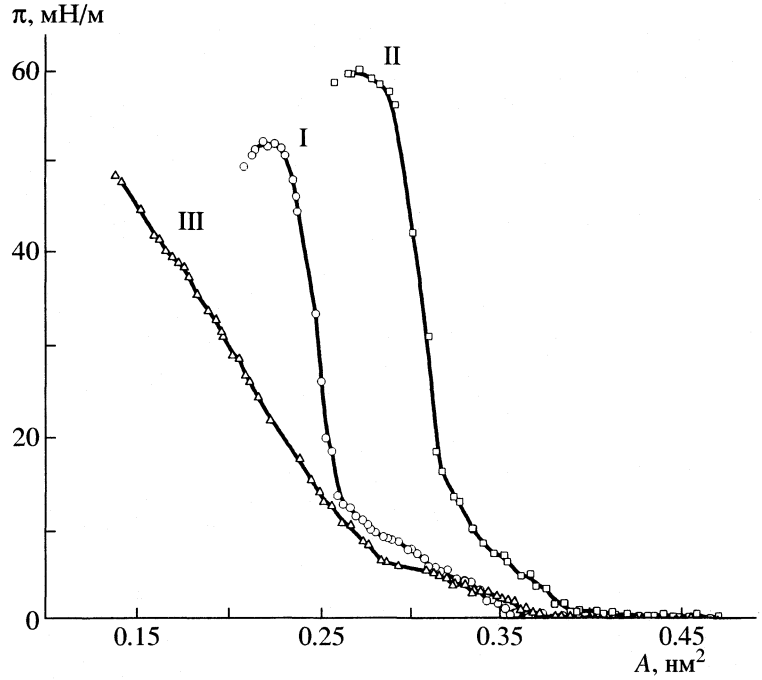


Рис. 1. Изотермы "поверхностное давление – площадь на молекулу" для монослоев 2,4-генэйкозандиона (I) и его медного комплекса (II) на водной субфазе, а также 2,4-генэйкозандиона на ионной субфазе (III).

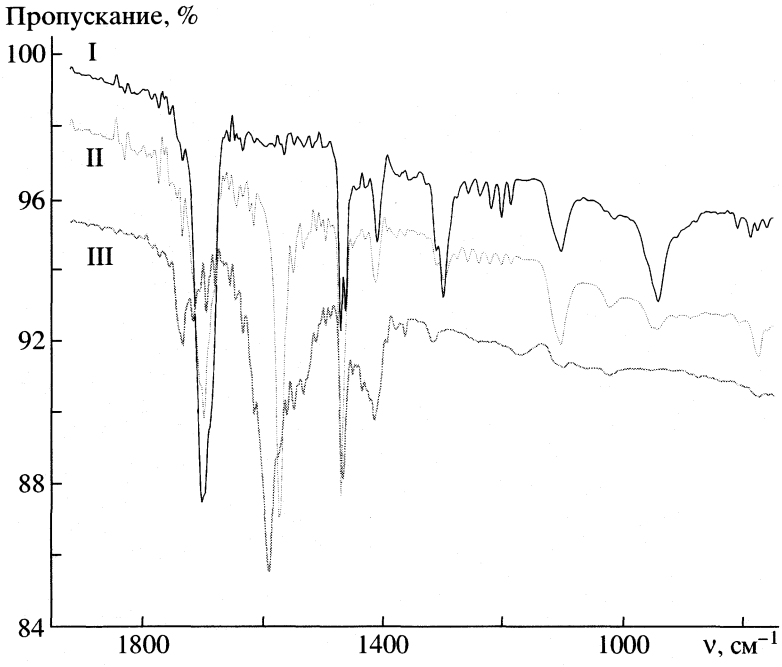


Рис. 2. ИК-спектры поглощения пленок I, II и III, выделенных на гидрофобный кремний.

Таким образом, полученные результаты поведения монослоев косвенно свидетельствуют о внедрении ионов меди в ленгмюровскую пленку на ионной субфазе, что подтверждают ИК- и УФ-спектры ЛБ-пленок описанных соединений. Так, из ИК-спектров поглощения пленок на основе 2,4-генэйкозандиона I и его комплекса с медью II, перенесенных с водной поверхности, а также 2,4-генэйкозандиона, выделенного с ионной субфазы III (рис. 2) видно, что спектры для пленок II и III в достаточной степени сходны между собой, но имеют ряд существенных отличий по сравне-

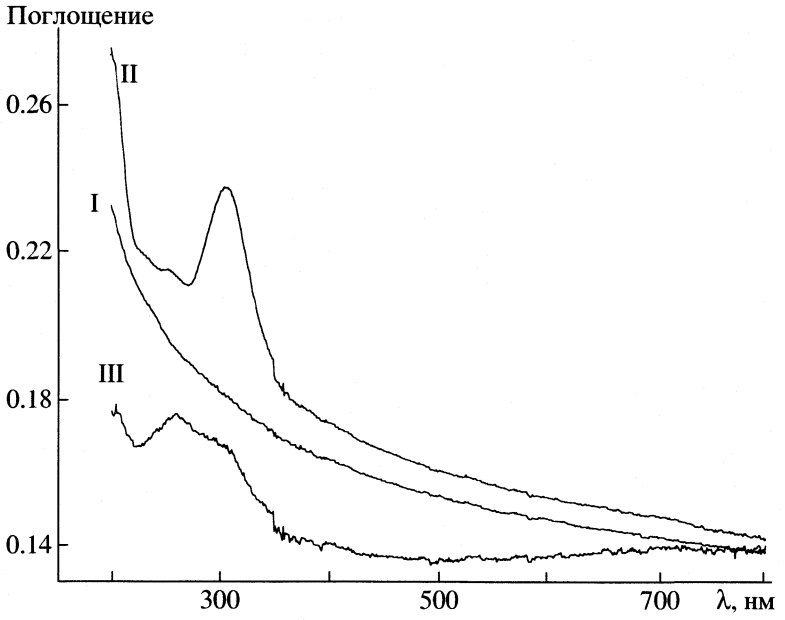


Рис. 3. Спектры поглощения для пленок I, II и III, выделенных на гидрофобный кварц.

нию со спектром пленки I. Наиболее информативным в этом плане, с нашей точки зрения, является участок ИК-спектра, лежащий в диапазоне волновых чисел от 1800 до 800 $см^{-1}$ (рис. 2).

В ИК-спектре пленки I присутствуют полосы 1300 и 1100 $см^{-1}$, которые принадлежат кето-форме. Енольные формы имеют колебание ν(C=C) при ~1600 $см^{-1}$ настолько же интенсивное, как колебание ν(C=O) [15]. При этом, если в случае пленок II и III отмечается присутствие обоих пиков, то для пленки I пик при ν ~ 1590 $см^{-1}$ отсутствует. Этот факт дает основание предположить, что в процессе комплексообразования равновесие "енол – дикетон" смещается в сторону образования енола. В пользу этого свидетельствует также уменьшение интенсивности колебания ν(C=O) при 1699 $см^{-1}$ для пленок II и III по сравнению с пленкой I, что, с нашей точки зрения, связано с участием карбонильной группы в образовании хелатного комплекса с Cu^{2+}.

Образование хелатного комплекса подтверждается также отсутствием у пленок II и III колебания при ν ~ 1297 $см^{-1}$ (1250–1350 $см^{-1}$ – деформационные колебания связи O–H для первичных и вторичных спиртов [16]), причиной чего может являться замещение водорода гидроксильной группы ионом металла, о чем свидетельствует и отсутствие для соединений II и III пика при ν ~ 947 $см^{-1}$, который наблюдается для пленки I ввиду наличия сопряженной системы связей O···H···O [17]. По всей видимости, полоса при ν ~ 774 $см^{-1}$, характерная для пленок II и III, обусловлена присутствием в них металла. В спектре пленки III преобладает форма хелатного металлокомплекса, о чем свидетельствует смещение полосы 1572 до 1590 $см^{-1}$ и увеличение ее полуширины, особенно с низкочастотного крыла. Появление поглощения в области ν ~ 1550–1500 $см^{-1}$ следует отнести к карбонильной группе, ослабленной резонансом между связями C–O–Me и C=O···Me.

Существенные различия имеют и УФ-спектры исследуемых пленок (рис. 3). Так, пленка индивидуального 2,4-генэйкозандиона в УФ-области спектра не поглощает, в то время как для его медного комплекса II и пленки III наблюдаются два пика поглощения различной интенсивности при ν ~ 250 и ν ~ 300 нм, связанные, возможно, с π–π*-переходами хелатного цикла.

Следует отметить, что при формировании мультимолекулярной пленки перенос монослоя III на твердую поверхность происходил хуже по сравнению с пленками I и II. Это обусловлено, по-видимому, слабой адгезией пленки III к поверхности и "соскальзыванием" части монослоя при погружении подложки. В то же время данные атомно-силовой микроскопии показали высокую степень однородности мономолекулярной пленки как из 2,4-генэйкозандиона, так и из его металл-содержащих производных. На рис. 4 приведен пример АСМ-анализа поверхности пленки из β-дикетонатного комплекса меди, на которой предварительно в процессе сканирования малого участка поверхности со значительной силой (~10 нН) были искусственно сформированы прямоугольный и квадратный дефекты. Оцененная толщина монослоя в ~2.3 нм (рис. 4) оказалась лишь немногим меньше длины молекулы в максимально вытянутой линейной конформации (~2.5 нм) и достаточно характерна для исследованных пленок, что

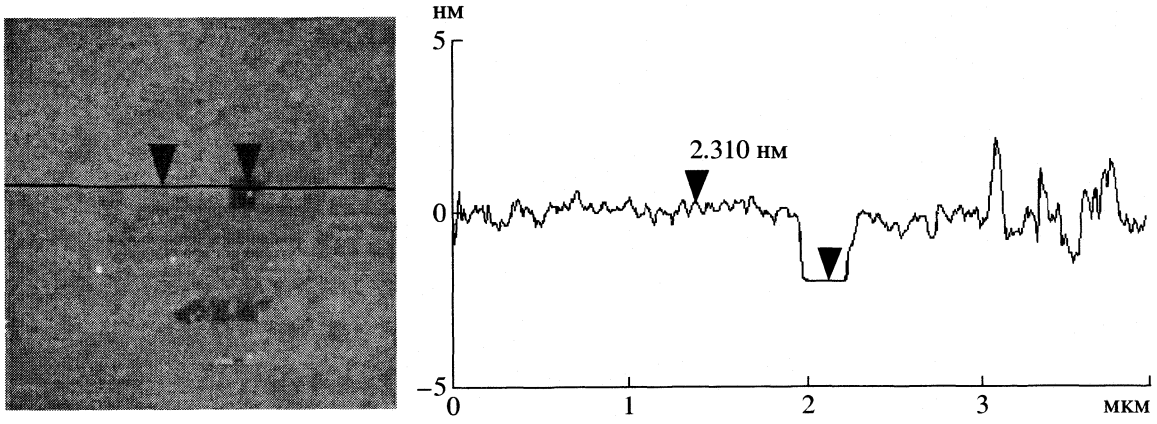


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности мономолекулярной пленки β-дикетонатного комплекса меди (II), выделенной с водной поверхности на слюду методом ГО при поверхностном давлении π = 30 мН/м.

свидетельствует о вертикальной ориентации углеводородных хвостов молекул относительно плоскости поверхности монослоя. В то же время необходимо отметить, что свойства пленок I и III на твердой подложке оказались различны, поскольку мультимолекулярная пленка III значительно более разупорядочена в сопоставлении с аналогичной пленкой I.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что ионы меди действительно встраиваются в молекулы 2,4-генэйкозандиона с образованием хелатного металлокомплекса на ионной субфазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blodgett K.B., Langmuir I.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 964.
2. *Rella R.A. Serra, Siciliano P., Tepore A. et al.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6562.
3. *Gao L.H., Wang K.Z., Huang C.H., Zhou Y.F. et al.* // Thin solid films. 1996. V. 286. P. 237.
4. *Gail E. Fanucci, Melissa A. Petruska, Mark W. Meisel, Daniel R. Talham* // J. of solid state chemistry. 1999. V. 145. P. 443.
5. *Dabbousi B.O., Murray C.B., Rubner M.F., Bawendi M.G.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 216.
6. *Serra O.A., Rosa I.L.V., Medeiros C.L., Zaniquelli M.E.D.* // J. of luminescence. 1994. V. 60–61. P. 112.
7. *Qian Dong-Jin, Kong-Zhang Yang, Hiroo Nakahara, Kiyoshige Fukuda* // Langmuir. 1997. V. 13. Iss. 22. P. 5925.
8. *Chaney A., Astle M.J.* // J. Org. Chem. 1951. V. 16. № 1. P. 57.
9. *Adams J.T., Hauser C.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 7. P. 1220.
10. *Lee J.M., Waters R.M.J.* // Inorg. and Nucl. Chem. 1996. V. 28. № 8. P. 1625.
11. *Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1505.
12. *Zsako J., Neagu V., Tomoaia-Cotisel M., Chifu E.* // Revue Romaine de Chimie. 1998. V. 32. № 8. P. 739.
13. *Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S. et al.* // Acta Physica Polonica A. 1998. V. 93. P. 383.
14. *Mehrotra R.C., Bohra R., Gaur D.P.* Metal-β-Diketonates and Allied Derivatives. London: Acad. Press, 1978. P. 1.
15. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 217.
16. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 208.
17. *Ogoshio H., Nakamoto K.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 8. P. 3113.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 512–519

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ФЛЮИДОВ В ЩЕЛЕВИДНЫХ УЗКОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

© 2004 г. Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Д. В. Еремич

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

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 29.04.2003 г.

Построены кривые сосуществования пар–жидкость для адсорбата, находящегося в полидисперсной системе узких щелевидных пор. Адсорбат смоделирован сферическими частицами леннард-джонсовского типа. Расчет полных фазовых диаграмм проведен на основе модели решеточного газа в квазихимическом приближении учета межмолекулярных взаимодействий. Рассмотрен случай равномерной функции распределения пор по размерам. Показана связь пространственной структуры адсорбционных центров разных типов с многокупольностью фазовых диаграмм. Обсуждено влияние на вид фазовых диаграмм потенциала взаимодействия адсорбат – адсорбент, отклонения функции распределения пор по размерам от равномерного, концевых эффектов конечной протяженности щелевидных пор, а также многокомпонентности смеси адсорбатов.

Условия фазового перехода пар – жидкость для веществ, адсорбированных в узких порах, существенно отличаются от условий реализаций таких же макроскопических фаз. Потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конденсации, уменьшая критическую температуру [1–5]. Эти условия сильно зависят от структуры пористой системы. Принципиальное значение имеет ширина локальных участков пор. На условия конденсации адсорбата также влияют неоднородности стенок пор [6] и распределение пор по размерам. Диаграммы фазового состояния вещества традиционно представляются в виде сечений температура – плотность (или давление – температура). Для простых леннард-джонсовских молекул сферической формы кривая сосуществования жидкость – пар в объемной фазе имеет вид купола (с максимумом, характеризующимся критическими плотностями и температурой).

Пространственные области, в которых происходит процесс расслаивания адсорбата на низко- и высокоплотностные фазы при данном внешнем давлении, в сложных адсорбционных полях определяются природой потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбент. При определенных энергетических соотношениях взаимодействий адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент разные пространственные области могут достаточно четко отделяться друг от друга. В случае сильного притяжения адсорбат – адсорбент эти пространственные области по-разному проявляются в зависимости от степени заполнения адсорбента. Они являются квазиплоскими (квазидвумерными) при относительно малых заполнениях системы щелевидных пор, и объемными (трехмерными) при высоких степенях заполнений. В этих условиях при увеличении давления адсорбтива реализуется их последовательное заполнение. В результате для однокомпонентной системы сферически симметричных молекул (атомов) каждая пространственная область имеет свою кривую расслаивания в виде "купола", характеризующуюся своими критическими плотностями и температурами. Наличие множественности куполов для полной фазовой диаграммы в пористой системе (т.е. во всем диапазоне степеней заполнений пористой системы) – принципиальное отличие от фазовой диаграммы в объемной фазе, содержащей один купол [7, 8].

Можно считать установленными свойства фазовых диаграмм расслаивания адсорбата, зависящие от ширины поры для щелевидных микропористых и мезопористых систем (ширина пор варьировалась от одного до 20 монослоев) [8]. Кривые расслаивания при слабом взаимодействии адсорбата со стенками имеют вид, подобный виду для объемной фазы, а при сильном взаимодействии – критические плотности смещены к плотностям плотной фазы. Характер этого изменения зависит от соотношений взаимодействий молекул адсорбата со стенками и между собой. Величина критической температуры монотонно уменьшается с уменьшением ширины поры, причем скорость уменьшения критической температуры увеличивается с усилением взаимодействия адсорбата со стенками.

В то же время вопрос о типах фазовых диаграмм для пористых систем, состоящих из пор разной ширины, остается практически открытым. В данной работе впервые построены фазовые диаграммы паро-жидкостного расслаивания для си-

стемы щелевидных пор. В основе подхода находится процедура выделения модельных участков пористой системы с простой геометрией щелей, которая характеризуется функцией распределения пор по размерам, и с дополнительным включением сочленений разных типов участков пор. Такие структуры могут моделировать разные типы активных углей и глин [9, 10]. Рассмотрены фазовые диаграммы ряда систем "идеальных" щелевидных пор (без пересечения) и влияние пересечения пор на вид фазовых диаграмм. Уравнения для расчета равновесных характеристик построены на основе модели решеточного газа в квазихимическом приближении учета межмолекулярных взаимодействий [11]. Это приближение дает фазовые диаграммы для отдельных пор, хорошо согласующиеся с диаграммами, полученными с помощью методов молекулярной динамики и Монте-Карло [12, 13].

Уравнения модели решеточного газа. Идеи модели решеточного газа [11] использованы как для описания структуры сложной пористой системы (надмолекулярной уровень), так и для учета межмолекулярных взаимодействий (молекулярный уровень) [14, 15]. В основе описания надмолекулярного уровня сложной системы находится процедура выделения модельных участков пористой системы с простой идеальной геометрией щелевидных пор заданной длины и ширины, а также включающая в себя сочленения (переходные участки) разных участков системы.

На молекулярном уровне модель решеточного газа [11] описывает распределение молекул в поровом пространстве. Она учитывает собственный объем молекул и взаимодействия между ними. Модель применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур. Каждая щелевидная пора системы разбивается на отдельные монослои, и в пределах каждого монослоя его объем делится на элементарные ячейки $v_0 = \lambda^3$ (λ – постоянная решетки с z ближайшими соседями), соответствующие размеру молекулы, которые исключают двойное заполнение ячейки (адсорбционного центра или узла) разными молекулами. Подход [14, 15] для моделирования фазовых диаграмм адсорбата в сложных пористых системах непосредственно обобщается на многокомпонентные смеси. Символом $\{P\}$ обозначим полную совокупность всех парциальных давлений компонентов смеси $1 \le i \le s-1$, s – число состояний занятости каждого узла решетки, $i = s$ относится к свободному узлу – вакансии v. Для расчета парциальных изотерм адсорбции $\theta_i(\{P\})$ и локальных заполнений $\theta^i_{q,f}(\{P\})$ на разных адсорбционных центрах используем систему уравнений, полученных в работе [11], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между молекулами на расстоянии R координационных сфер, а также полидисперность системы щелеобразных пор [14, 15]:

$$\theta_i(\{P\}) = \sum_q F_q \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f}\theta^i_{q,f}(\{P\}),$$

$$a^i_{q,f}P_i = (\theta^i_{q,f}/\theta^v_{q,f})^{1+\gamma}\Lambda^i_{q,f},$$

$$\Lambda^i_{q,f} = \prod_r \prod_{p,g}\left(1 + \sum_{j=1}^{s-1} x^{ij}_{qp,fg}(r)t^{ij}_{qp,fg}(r)\right)^{d_{qp,fg}(r)}, \quad (1)$$

$$x^{ij}_{qp,fg}(r) = \exp(-\beta\varepsilon^{ij}_{qp,fg}(r)) - 1,$$

где F_q – нормированная доля пор типа q, $1 \le q \le Q$, Q – число пор разного размера, $\sum_{q=1} F_q = 1$, $F_{q,f}$ – нормированная доля узлов типа f для поры размера q, $1 \le f \le t(q)$, $t(q)$ – число типов узлов в поре размера q; $\sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f} = F_q$, P_i – парциальное давление адсорбтива сорта i; функция $\Lambda^i_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в квазихимическом приближении, а функция γ является калибровочной, уточняющей данное приближение в окрестности критической области (подробнее в [16]; вид калибровочной функции не меняется при переходе от чистого вещества к многокомпонентной смеси); $a^i_{q,f} = a^{oi}_{q,f}\exp(Q^i_{q,f})$ – локальная константа Генри, $a^{oi}_{q,f}$ – предэкспоненциальный фактор, $Q^i_{q,f}$ – энергия связи молекулы i с адсорбционным центром f в поре q. В формуле (1) допускается, что параметр латерального взаимодействия $\varepsilon^{ij}_{qp,fg}(r)$ соседних молекул ij на расстоянии r координационной сферы может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q,f и p,g (индекс g относится к участку поры типа p); взаимодействия с вакансиями ($i,j = s$) равны нулю. Парный индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}(r)$ узла q, f на расстоянии $r \le R$ внутри поры; R – радиус потенциала взаимодействия.

Функции $t^{ij}_{qp,fg}(r) = \theta^{ij}_{qp,fg}(r)/\theta^i_{q,f}$ описывают условную вероятность нахождения соседней частицы j в узле типа q поры размера p на расстоянии r от центральной частицы i в узле типа f поры размера q, тогда как функции $\theta^{ij}_{qp,fg}(r)$ описывают аналогичные полные вероятности. Для них выполняются уравнения

$$\theta^{ij}_{qp,fg}(r)\theta^{ss}_{qp,fg}(r) = \theta^{is}_{qp,fg}(r)\theta^{sj}_{qp,fg}(r)\exp[-\beta\varepsilon^{ij}_{qp,fg}(r)],$$

которые решаются с учетом следующих нормировочных соотношений:

$$\sum_{j=1}^{s} \theta_{qp,fg}^{ij}(r) = \theta_{q,f}^{i},$$

$$\sum_{i=1}^{s} \theta_{qp,fg}^{ij}(r) = \theta_{p,g}^{j}, \quad \sum_{i=1}^{s} \theta_{q,f}^{i} = 1.$$

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}^{i}$ находилось из системы уравнений (1) интерационным методом Ньютона при заданном наборе величин θ_i. В частности для однокомпонентной системы имеется аналитическое выражение

$$t_{qp,fg}^{AA}(r) = 2\theta_{p,g}/[\delta_{qp,fg}(r) + b_{qp,fg}(r)],$$

$$\delta_{qp,fg}(r) = 1 + x_{qp,fg}(r)(1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,q}),$$

$$b_{qp,fg}(r) = (\delta_{qp,fg}(r)^2 + 4x_{qp,fg}(r)\theta_{q,f}\theta_{p,g})^{1/2},$$

где $\theta_{q,f} = \theta_{q,f}^{A}$.

В формуле (1) учтено, что в щелевых порах реализуются слоевые распределения узлов разного типа: $d_{qp,fg}(r) = z_{q,f}(r)D_{qp,fg}(r)$ [14], $D_{qp,fg}(r) = F_{qp,fg}(r)/F_{q,f}$, где парная функция $F_{qp,fg}(r)$ характеризует вероятность нахождения пары узлов q,f и p,g на расстоянии r ($r \le R$); $\sum_{g=1}^{t(p)} D_{qp,fg}(r) = D_{qp}$. Функция $F_{qp} = F_q D_{qp}$ характеризует вероятность нахождения рядом двух участков пор типа q и p, она учитывает связанность разных типов участков пор на надмолекулярном уровне, $\sum_p F_{qp} = F_q$ или $\sum_p D_{qp} = 1$. Функция $D_{qp,fg}(r)$ учитывает характер изменения адсорбционных свойств узлов в переходной области, поэтому данная схема отражает связанность участков пор разного типа и особенности свойств стенок областей сочленений (их структурную и химическую неоднородности).

Условия расчетов. Точность решения системы (1) не менее чем 0.1%. Зная $\theta_{q,f}^{i}$ определяли равновесные давления P_i. В данной работе расчеты фазовых диаграмм выполняли для чистых компонентов: $s = 2$, i = A и v. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз определяли с помощью построения Максвелла в безразмерных координатах θ–$\ln(a_0 P_A)$ [11, 17]. (Аналогичному построению Максвелла для бинарной смеси, $s = 3$, i = A, B и v, отвечает варьирование P_A при P_B = = const или варьирование $P = P_A + P_B$, когда P_A/P_B = = const.)

При построении фазовых диаграмм ограничимся случаем взаимодействия ближайших соседей адсорбат–адсорбат ($R = 1$); энергию их взаимодействия обозначим через ε будем также считать, что $a_{q,f}^{0} = 1$. В случае бесконечно длинной щели с однородными стенками тип узла однозначно связан с номером монослоя [6, 13, 14]. Энергию взаимодействия молекулы с поверхностью представим как $Q_1 = \alpha\varepsilon$, где $\alpha = 9.24$ отвечает системе аргон – углерод [18], $\alpha = 3.9$ – адсорбции аргона на силикагеле [19]. Значения $\alpha = 1.0$ и 0 отражают случаи слабого притяжения адсорбата к стенке (в полимерных сорбентах) и отсутствие притяжения адсорбата к стенке соответственно. Для второго монослоя $Q_2 = Q_1/8$, что соответствует уменьшению притяжения как f^{-3}, где тип узла f в щелевидной поре соотнесен с номером монослоя, отсчитываемого от стенки поры; для $Q_{f>2} = 0$ [18].

Ширина пор H выражается числом монослоев адсорбата (здесь атомов аргона). Ширина монослоя равна λ. Функция распределения пор по размерам F_q для случая равномерного распределения имеет вид $F_q = 1/Q$. Основные свойства фазовых диаграмм пористых щелевидных систем рассмотрены для случая системы, состоящей из четырех пор ($Q = 4$) разной ширины (при $Q > 4$ требуется увеличение размера рисунков). Для системы изолированных бесконечно длинных пор функция $D_{qp} = \Delta_{qp}$ – дельта-функция Кронекера. Однако описание взаимного расположения узлов разного типа существенно усложняется при учете ограниченности длины щелевидных участков пор и способа их сочленений. Ниже в качестве примера рассмотрена простейшая регулярная структура системы щелевидных пор.

Расчеты выполнены для решеточной структуры $z = 6$, которой в объемной фазе отвечает $(\beta\varepsilon)^{-1}$ = = 1.234. Калибровочная функция не учитывалась ($\gamma = 0$). Все фазовые диаграммы построены в координатах: приведенная температура τ – безразмерная плотность θ, $\tau = (T/T_b)$, где T – текущая температура, T_b – критическая температура в объемной фазе.

Результаты расчетов. На рис. 1 представлены фазовые диаграммы атомов аргона, конденсирующихся в отдельных порах углерода шириной H = 5, 7, 9, 11 монослоев (точнее, рассматриваем четыре монодисперсные системы пор) и общую (полидисперсную) систему этих же пор с равномерной функцией распределения пор по размерам. Для монодисперсных систем с $H \ge 5$ и принятом потенциале адсорбент–адсорбат каждая полная фазовая диаграмма состоит из трех куполов. По мере увеличения плотности первые два купола относятся соответственно к первому и второму поверхностным монослоям, а третий купол отвечает заполнению оставшейся центральной (или объемной) части поры. Этот купол, описывающий конденсацию адсорбата в центральной части поры, обычно обсуждается в большинстве публи-

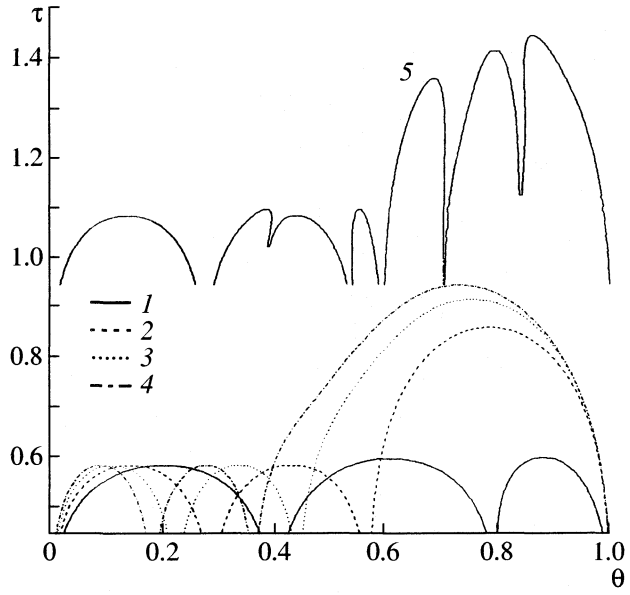


Рис. 1. Фазовые диаграммы аргона в изолированных щелевидных порах углерода шириной H/λ = 5 (*1*), 7 (*2*), 9 (*3*), 11 (*4*) и системы пор (*5*) с равномерным распределением пор по размерам. Кривая *5* сдвинута вверх по оси ординат на величину 0.5.

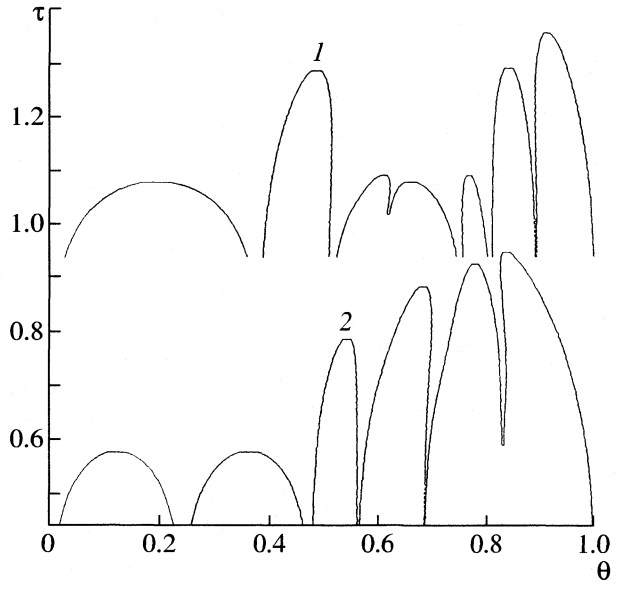


Рис. 2. Фазовые диаграммы аргона для системы из четырех изолированных щелей углерода шириной H/λ = = 4, 5, 6, 7 (*1*) и 6, 8, 10, 12 (*2*). Кривая *1* сдвинута вверх на величину 0.5 по оси ординат.

каций [7]. Чем шире пора, тем выше критическая температура и меньше критическая плотность третьего купола. С увеличением размера поры уменьшается область заполнений, при которых происходит формирование поверхностных слоев, поэтому первые два купола уменьшаются по ширине. Следует отметить, что высота обоих приповерхностных куполов практически одинакова. Это определяется двумерным характером конденсации в обоих приповерхностных слоях.

Полная фазовая диаграмма пористой системы (рис. 1, кривая *5*) состоит из семи куполов. Очевидно, что для непересекающихся пор она формируется как результат аддитивного сложения вкладов всех 12 отдельных куполов, представленных на кривых *1–4*. Первый купол относится к одновременному заполнению первых поверхностных слоев всех пор с H = 5, 7, 9, 11, поэтому его ширина отвечает заполнениям от нуля до $\theta \approx 0.25$. Второй купол относится ко второму приповерхностному слою поры с минимальной шириной H = 5, а вклады от остальных вторых слоев для пор с H = = 7, 9, 11 объединены в третий купол – их заполнение происходит при одном внешнем давлении адсорбтива. Оставшиеся четыре купола отвечают индивидуальным вкладам в полную фазовую диаграмму центральных областей каждой из пор с H = 5, 7, 9, 11. Их заполнение происходит при разных внешних давлениях – чем меньше ширина, тем меньше величина давления конденсации.

Следует подчеркнуть факт заметного искривления второго, пятого и седьмого куполов на полной фазовой диаграмме системы, тогда как купола в отдельных порах не имеют такого ярко выраженного искривления. Это есть результат влияния заполнения других пор и изменения общей степени заполнения пористой системы при фиксированном внешнем давлении. Таким образом, даже для совокупности изолированных друг от друга пор фазовая диаграмма зависит от доли пор разной ширины, входящих в общую систему.

Данные рис. 2 и 3 отражают влияние на вид фазовой диаграммы диапазона ширины пор (узких и относительно широких) при равномерной функции распределения F_q (рис. 2) и варьирование доли пор F_q в общей пористой системе (рис. 3). В случае узких пор для H = 4, 5, 6, 7 на рис. 2 положения центральных и приповерхностных куполов из разных пор могут меняться относительно положения куполов на кривой *5* рис. 1. Сначала, как и выше, идет общий купол для первых слоев. Второй купол относится к центральному слою в поре с H = 4 – он также может считаться как и второй слой в этой поре. Затем два купола последовательно относятся ко вторым слоям в порах с H = 5 и 6, 7. Расщепление куполов при заполнении вторых слоев в разных порах обусловлено тем, что молекулы второго слоя в поре с H = 4 непосредственно взаимодействуют между собой, тогда как при H > 4 такое взаимодействие отсутствует. Наконец, оставшиеся три купола соответствуют последовательному заполнению центральных областей пор с H = 5, 6, 7. На рис. 2 также можно отметить заметное искривление второго и третьего

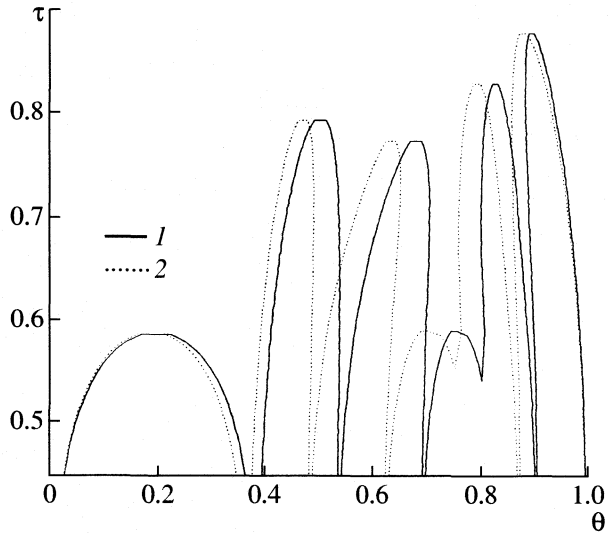


Рис. 3. Вид фазовых диаграмм аргона для систем щелевидных пор глинистого материала шириной H/λ = = 6, 8, 10, 10 с функцией распределения пор по размерам F_q слабо увеличивающейся (*1*) и уменьшающейся (*2*) с ростом q по сравнению с функцией распределения на рис. 2.

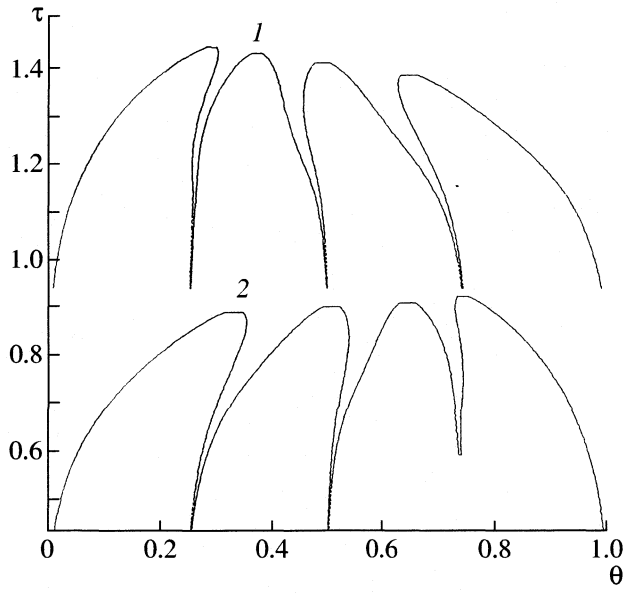


Рис. 4. Вид фазовых диаграмм аргона для систем щелевидных пор разных материалов (Q_1 = 0 (*1*) и 1 (*2*)) с равномерной функцией распределения пор по размерам при H/λ = 4, 5, 6, 7. Кривая *2* сдвинута вверх по оси ординат на величину 0.5.

куполов (существен вклад адсорбции молекул одновременно в разных участках пористой системы). Кроме того, коллективное поведение системы изолированных куполов приводит к отличиям для центральных куполов с H = 5 и 7 на рис. 2 от таких же куполов на рис. 1 (купола четвертый и пятый).

В случае относительно широких пор (кривая *2* на рис. 2) вид фазовой диаграммы системы меняется – исчезают расщепления приповерхностных куполов (они заполняются при одинаковых внешних давлениях), а вклады центральных областей разных пор разделены, и они последовательно заполняются по мере роста внешнего давления.

Варьирование функции распределения пор по размерам в случае узких пор показано на рис. 3. Здесь обе функции распределения F_q слабо отличаются от равномерной (показанной на рис. 2): величины F_q линейно уменьшаются с ростом q для кривой *1* и увеличиваются для кривой *2*. При малом изменении F_q эти изменения практически не влияют на кривизну куполов, но при существенных (на порядок и более) изменениях F_q возможно изменение кривизны куполов. Уменьшение (увеличение) доли поры с фиксированной шириной вызывает уменьшение (увеличение) ее вклада в ширину соответствующих куполов системы. При этом во всех случаях критическая температура куполов не меняется.

Отличия фазовых диаграмм для узких пор на рис. 2 и 3 (при одинаковой ширине пор для равномерной функции распределения пор по размерам) обусловлены разным потенциалом взаимодействия адсорбат – адсорбент. Эффект потенциала адсорбент – адсорбат для узких пор также иллюстрирует рис. 4. При слабых взаимодействиях роль поверхностного потенциала мала, и двумерной конденсации молекул в приповерхностных слоях не происходит. В процессе конденсации участвует весь объем поры. Вследствие малости потенциала стенки заполнения пор разной ширины происходят одновременно, поэтому купола, относящиеся к порам разной ширины, сильно искривлены. Однако и в этом случае критические температуры для всех куполов меньше, чем для объемной фазы, и меньшие по размеру поры заполняются в первую очередь.

Поры ограниченной длины. При учете ограниченности длины щелевидных участков пор и их сочленений способ задания узлов разного типа существенно усложняется. В качестве примера расчета фазовых диаграмм проведен для следующей регулярной структуры. Считается, что кристаллит имеет квадратную форму со стороной квадрата L и толщину H_1 (все длины измеряются в единицах λ). Пусть кристаллиты разделены между собой щелевидными порами шириной H и образуют стопку кристаллитов высотой $L = N_c(H + H_1)$, где N_c – число кристаллитов в стопке. Данная стопка кристаллитов находится в контакте с четырех сторон с боковыми поверхностями кристаллитов из других стопок, которые перпендикулярно ориентированы по отношению к данной стопке. Такие контакты торцов кристаллитов с

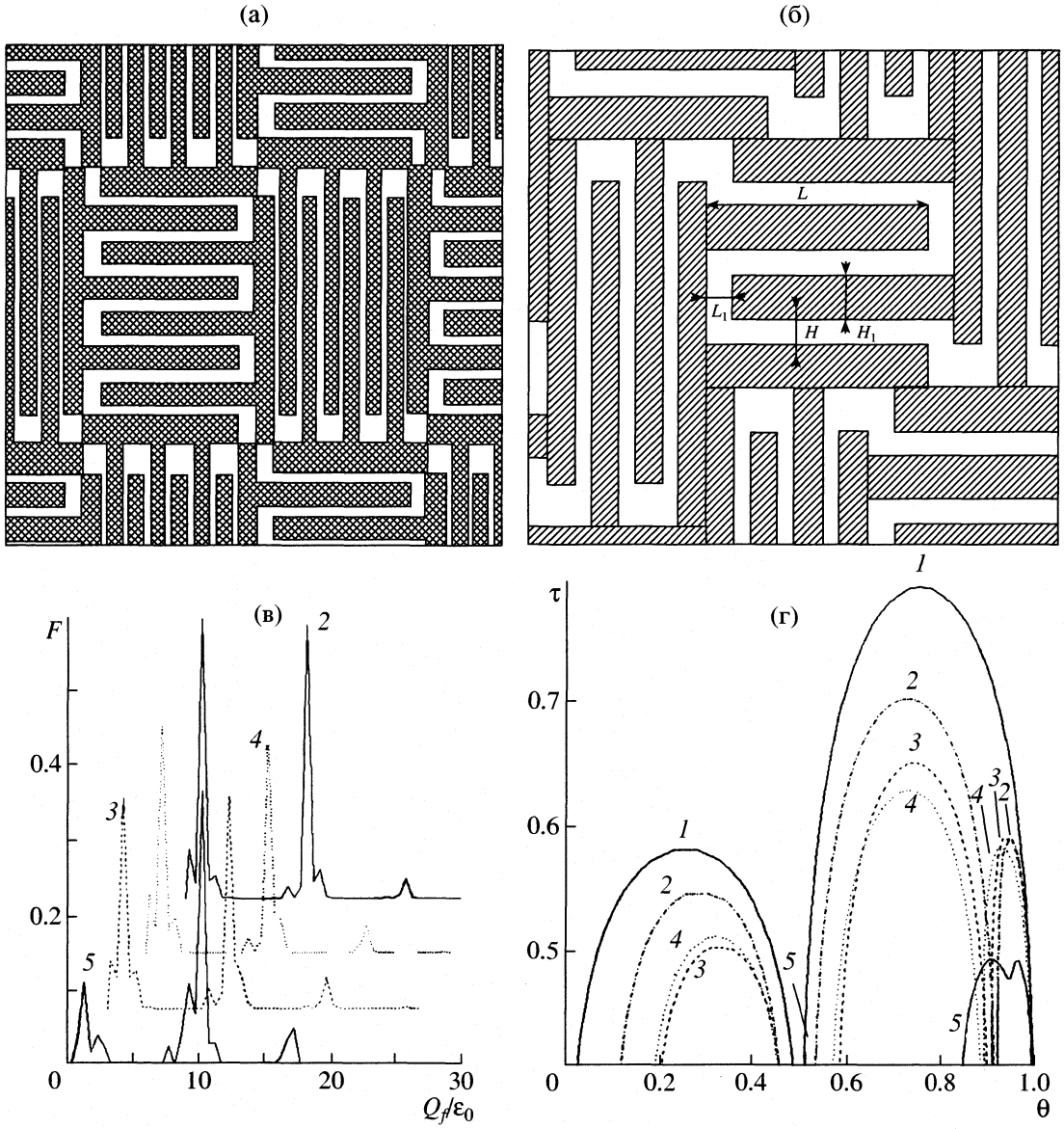


Рис. 5. Регулярная (а) и нерегулярная (б) структуры щелевидных пор; (в) функция распределения узлов пористой системы $F(Q)$ по энергии Q/ε (кривые сдвинуты по диагонали рисунка); (г) – влияние структурных (геометрических) параметров системы кристаллитов на вид фазовых диаграмм аргона в углеродной поре: $L/\lambda = \infty$ (*1*), 40 (*2*), 20 (*3–5*); $H/\lambda =$ $= 4$ (*1–4*), 2 (*5*); $H_1/\lambda = \infty$ (*1*), 10 (*2, 4*), 3 (*3, 5*).

боковыми поверхностями кристаллитов в других стопках обеспечивают регулярность структуры в объеме всего образца и его механическую стабильность.

Далее пусть все кристаллиты в каждой стопке через один сдвинуты в противоположные стороны на длину L_1. Расстояние между боковыми поверхностями соседних стопок в одном из направлений увеличивается на величину $2L_1$. При этом один торец кристаллита (в направлении сдвига) остается в контакте с боковой поверхностью кристаллита соседней стопки, а противоположный торец не имеет связи с боковой поверхностью кристаллита другой стопки. В этом месте осуществляется связь между щелевидными порами вдоль торца кристаллита. Объем стопки кристаллитов после их сдвига равен $L^2(L + 2L_1)$ вместо исходной величины L^3. Фрагменты пористой регулярной (а) и нерегулярной (б) структур показаны на рис. 5. Контакты между стопками для строго регулярной структуры представлены в виде точечных контактов (5а). Очевидно, что они механически мало устойчивы. В противоположность им нерегулярная структура (5б) механически стабильна, но ее описание требует введения дополнительных структурных элементов (и соответствующих геометрических параметров, описывающих контакты стопок).

Расчеты выполнены по полному потенциалу аргон–углерод, который представляется как интеграл по объему твердого тела ($\Omega = V_s$) при заданном атом-атомном потенциале $U_{As}(\rho)$ взаимодействия адсорбата с атомами твердого тела:

$$Q_{q,f} = \int_{\Omega} W_{As}(\rho) n_s dV, \qquad (2)$$

$$U_{As}(\rho) = 4\varepsilon_{As}[(\sigma_{As}/\rho)^{12} - (\sigma_{As}/\rho)^{6}],$$

где ρ – расстояние от узла f до участка dV твердого тела; n_s – плотность распределения атомов твердого тела в адсорбенте. Для плоской поверхности адсорбента из формулы (2) следует, что энергия связи адсорбата с поверхностью в первом монослое равна $Q_1 = 9.24\varepsilon$ [18]. На концах выступов кристаллита эта энергия (2) меньше Q_1, а в углах контакта между соседними кристаллитами – выше. Распределения весов адсорбционных центров $F(Q_f)$ по энергиям связи адсорбент–адсорбат Q_f для четырех вариантов щелевидных систем представлены на рис. 5в, а их фазовые диаграммы – на рис. 5г. Кривая *1* на рис. 5г отвечает идеальной щели бесконечной длины шириной $H = 4\lambda$. Она состоит из двух куполов одинаковой ширины, отвечающих заполнениям первого и второго монослоев. (На рис. 5в кривая *1* отсутствует: для идеальной щели $F(Q_1) = F(Q_2) = 2/H$ и $F(Q_{f>2}) = 1 - 4/H$).

Влияние структуры системы щелевидных пор на вид фазовой диаграммы представлено на кривых *2–5* (рис. 5г). Вследствие ограниченности длины разных типов пор возникает влияние их концевых участков (что проявляется в изменениях энергии связи) и изменяется локальная ширина пор в местах их сочленений. Ограниченным, но относительно длинным, щелям отвечают три купола (кривая *2*). Первый купол связан с областью центров, энергетика которых близка с центрам на грани первого монослоя в щели ($\sim Q_1$). Отметим, что в областях контакта между двумя кристаллитами по периметру трех боковых сторон кристаллита существуют центры с сильной энергией связи адсорбата ($\sim 1.6Q_1$), а в углах контакта трех кристаллитов существуют самые сильные центры с энергией $\sim 2.4Q_1$ (их доля заметна только для самой узкой щели – кривая *5*). Эти узлы заполняются в первую очередь, но они не формируют купол при малых θ, так как им отвечает квазиодномерная структура.

Второй купол отвечает заполнению центральной части щели, а третий купол связан с конденсацией молекул в областях пор шириной L_1 монослоев вдоль торцов кристаллита $H_к$. Уменьшение величины L в 2 раза (кривые *2* и *4*), так же как и уменьшение ширины кристаллита $H_к$ (кривая *3*), сохраняет тип фазовой диаграммы, меняя количественные соотношения между шириной куполов. Для кривой *5* уменьшение H резко уменьшает критическую температуру (если $\tau < 0.4$–0.5, то возможен переход к твердому состоянию адсорбата, которое не учитывается используемой моделью).

На рис. 5г показано, что в отличие от изолированных пор система пересекающихся пор за счет увеличения локального объема в областях их сочленения имеет большее число куполов. Такая ситуация затрудняет априорное определение полного числа куполов фазовой диаграммы для сложной пористой структуры на основе знания числа областей системы, имеющих центры с сильно различающимися адсорбционными свойствами.

Таким образом, нами впервые построены полные фазовые диаграммы для кривых сосуществования пар-жидкость для адсорбата находящегося в полидисперсной системе узких щелевидных пор. Проиллюстрирована взаимосвязь пространственной структуры адсорбционных центров разных типов с многокупольностью фазовых диаграмм. Показано, что при дискретном распределении пор по размерам в случае сильного притяжения адсорбат – адсорбент реализуется расщепление общего купола, относящегося к заполнению центральных узлов на ряд отдельных узких куполов, характерных для заполнений конкретных типов участков пор. Разработнная методика отражает эффект ограниченности объема в порах с разным характерным размером.

Ширина каждого купола аддитивно определяется весами пор, участвующих в одновременном заполнении. Уширение локального объема пор в областях сочленений пор разной геометрии может приводить к появлению дополнительных куполов, если доля этих областей достаточно заметна в общем объеме пористой системы. Концевые эффекты для щелевидных пор ограниченной протяженности сильно влияют на критические параметры куполов разного типа. Это приводит к тому, что в реальных адсорбентах характер фазового состояния адсорбата зависит как от размера пор в данной локальной области адсорбента, так и от размера пор в областях, окружающих данную область. В результате расчет фазовых распределений адсорбата требует информации не только о функции распределения пор по размерам, но и о функциях, характеризующих строение адсорбента.

Полученные результаты о природе многокупольности фазовых диаграмм однокомпонентных флюидов полностью переносятся на фазовые диаграммы для многокомпонентных систем. Многокупольная природа фазовых диаграмм обусловлена пространственной структурой пор и не зависит от числа сортов адсорбируемой смеси, хотя концентрационный состав куполов может различаться.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32072).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fisher M.E., Nakanishi H.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
2. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 3279.
3. *Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
4. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
5. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2652.
6. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
7. *Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1573.
8. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48.
9. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 514 с.
10. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
11. *Товбин Ю.К.* Теория Физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
12. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
13. *Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 501.
14. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 827.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
16. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
17. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 486.
18. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon Press, 1974.
19. *Tovbin Yu.K., Yeremich D.V.* // Colloids and Surfaces, A. 2002. V. 206. P. 363.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 520–524

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ КОЛОНКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2004 г. В. Г. Березкин*, В. Н. Сидельников, Ю. В. Патрушев**, В. С. Хотимский***

Российская академия наук

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

***Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Поступила в редакцию 21.01.2003 г.

Впервые получена газоадсорбционная поликапиллярная колонка с использованием в качестве газохроматографического адсорбента политриметилсилилпропина и определены ее основные хроматографические характеристики. На примере разделения углеводородных газов показана перспективность использования колонок этого типа в аналитической хроматографии.

Существенный прогресс в развитии газовой хроматографии связан с открытием и развитием открытых капиллярных колонок (см., например, [1–5]). Однако однокапиллярные классические колонки имеют некоторые ограничения. Во-первых, величина анализируемой пробы для этих колонок очень мала, что ограничивает чувствительность аналитического определения и создает определенные проблемы для введения анализируемой микропробы в классическую открытую микроколонку. Во-вторых, скорость разделения в классических капиллярных колонках также не всегда достаточно высока, и ее несомненно желательно увеличить. Для преодоления этих недостатков в середине прошлого века Голей [6] предложил использовать не открытую монокапиллярную колонку, а общую систему (пучок) капиллярных колонок, что должно было позволить резко увеличить общую величину анализируемой пробы. Практически реализовать данную идею можно было бы только при условии согласованности по удерживанию всех единичных капиллярных колонок в общем пучке колонок, т.е. в поликапиллярной колонке (ПКК). Эта очень сложная задача была решена российскими исследователями путем разработки новых принципов нанесения в капилляры ПКК хроматографических материалов иных по сравнению с используемыми в традиционной капиллярной хроматографии (см., например, [7–11]).

ПКК, которые представляют собой новый тип капиллярных колонок, характеризуются рядом положительных особенностей (по сравнению с другими типами капиллярных колонок), что достаточно отчетливо следует из характеристик различных типов капиллярных колонок, приведенных в таблице [10]. Как следует из этой таблицы, поликапиллярные колонки существенно превосходят

Основные характеристики капиллярных колонок различных типов [10]

Характеристика	Насадочные		Открытые (полые)		
d, мм	2	0.5	0.2	0.04	0.03
l, м	2	0.3	30	1	0.22
n	1	1	1	900	1200
p, атм	1–2	1–100	0.5–2	0.5–10	0.5–2
v, мл/мин	30–60	1–5	1–2	20–200	20–300
N_{PT}	2000	3000	100000	5000	2500
$N_{PT/m}$	1000	10000	3000	5000	9000
m, мкг	10	2–5	0.2	2	1–2
N'_{PT}	4	100	70	250	500

Обозначения: d и l – диаметр и длина колонки соответственно, n – число капилляров, p – давление на входе, v – объемная скорость газа-носителя, N_{PT} и $N_{PT/m}$ – общее и удельное число теоретических тарелок, m – величина пробы, N'_{PT} – число теоретических тарелок в единицу времени (1 с).

известные ранее капиллярные колонки других типов по ряду параметров.

Преимущества ПКК проявляются, прежде всего, в большой величине анализируемой пробы, что позволяет использовать ПКК без делителя потока (в отличие от классических капиллярных колонок) и, во-вторых, в экспрессности разделения. Высокая экспрессность и эффективность разделения современных ПКК небольшой длины определяется рядом следующих причин. Резкое сокращение длины капилляра традиционно используемой капиллярной колонки (диаметром ~0.2–0.3 мм) действительно существенно уменьшает продолжительность анализа, однако при этом общая (т.е. "работающая") эффективность короткой колонки уменьшется до 400–600 теоретических тарелок. Очевидно, что при такой малой эффективности колонки часто невозможно получить даже удовлетворительное разделение. Поэтому основная причина экспрессности ПКК, характеризующихся небольшой длиной, объясняется следующими факторами.

Для заметного повышения эффективности колонки (а не ее "сохранения") необходимо уменьшить диаметр колонки и использовать пленку сорбента небольшой толщины. Все эти положения следуют из уравнения Голея для зависимости ВЭТТ(H) от линейной скорости газа-носителя u:

$$H = B/u + (C_g + C_l)u. \quad (1)$$

Однако при больших скоростях газа-носителя (т.е. в условиях экспресс- анализа) уравнение (1) переходит в уравнение

$$H \approx (C_g + C_l)u, \quad (2)$$

$$C_g = \frac{(1 + 6k + 11k^2)}{24(1 + k)^2}\frac{r^2}{D_g}, \quad (3)$$

$$C_l = \frac{2k}{3(1 + k)^2}\frac{d_f^2}{D_l}, \quad (4)$$

где k – фактор удерживания; r – радиус капиллярной колонки; d_f – толщина слоя неподвижной фазы на стенках колонки; D_g и D_l – коэффициенты диффузии сорбата в газовой и неподвижной фазах соответственно. Из уравнения (2) следует, что для минимизации H (и, следовательно, повышения общей эффективности) необходимо использовать узкие капиллярные колонки с тонким слоем неподвижной фазы на внутренних стенках капилляра.

Однако минимизировать толщину слоя неподвижной фазы можно только до определенной границы, ибо создание очень тонких стабильных слоев сорбента затруднено, а их свойства при этом могут изменяться. Кроме того, для очень тонких слоев удерживание становится очень малым, и разделение ухудшается. Поэтому основным фактором, обеспечивающим реализацию экспрессных ПКК, является их малый диаметр (несколько десятков микрон). Изложенный выше подход к оценке важной роли диаметра в капиллярных колонках при проведении экспресс-анализа не является новым. Так, в монографии Схунмакерса [2] отмечается: "колонки с "узким просветом" ($d_c \leq 100$ мкм) позволяют сократить длительность ГХ -анализа".

В литературе до настоящего времени были описаны только ПКК с неподвижной жидкой фазой (НЖФ), хотя селективность и область применения ПКК могут быть существенно расширены, если использовать в них также твердые адсорбенты, а не только жидкие фазы. Поэтому основная цель данной работы – разработка ПКК, в качестве неподвижной фазы в которых применялись бы твердые адсорбенты.

В качестве твердого адсорбента в ПКК нам представлялось целесообразным использовать недавно предложенный в лаборатории хроматографии ИНХС РАН новый твердый полимерный адсорбент – политриметилсилилпропин (ПТМСП) [12, 13]. ПТМСП – пористый стеклообразный полимер, характеризующийся высокой долей свободного объема (до 20–26%), который реализуется в форме открытых пор с бимодельным распределением (10–15 и 3–5 Å) [14, 15]. Отметим, что ПТМСП активно исследовали и продолжают исследовать в мембранной технологии как перспективный материал для мембранного разделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент ПТМСП наносили на внутренние стенки ПКК из раствора в хлороформе, используя известную технологию для нанесения пленки неподвижной жидкой фазы, принципы которой описаны в [16]. Исследования ПКК со слоем ПТМСП проводили на модифицированном газовом хроматографе Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором. При получении экспрессных хроматограмм следует всегда учитывать возможность искажения элементами хроматографического тракта той картины разделения, которую может обеспечить хроматографическая колонка [17]. Для уменьшения влияния элементов прибора на хроматограмму использовали скоростной инжектор, аналогичный описанному в [18], электрометрический усилитель У5-11 с постоянной времени 10^{-3} с и систему обработки хроматографических данных с частотой опроса 1 кГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными характеристиками хроматографических колонок являются, как известно, селективность и эффективность [1–5]. Поскольку се-

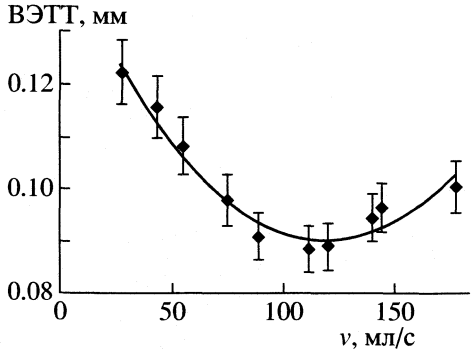


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ от объемной скорости газа-носителя (азота) для пентана. Условия эксперимента: колонка 30 см, 1400 капилляров, диаметр каждого 40 мкм, адсорбент – ПТМСП, 50°С.

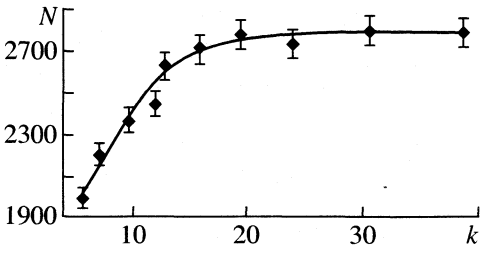


Рис. 2. Зависимость эффективности, (N – число теоретических тарелок) от фактора удерживания k для колонки с ПТМСП (30 см, 1400 капилляров, диаметр каждой 40 мкм) при постоянной скорости газа-носителя (азот).

лективность определяется в основном свойствами используемой неподвижной фазы, а необычная селективность ПТМСП, позволяющая достаточно просто реализовать ряд практически важных разделений, была показана в ряде недавних публикаций (см., например, [12, 13]), то в настоящей работе основное внимание было уделено вопросам оценки эффективности ПКК с ПТМСП как неподвижной фазой.

На рис. 1 представлена зависимость ВЭТТ от объемной скорости газа-носителя (азота), которую часто также называют зависимостью Ван-Деемтера. Как следует из приведенного рисунка, эта кривая имеет отчетливый минимум в области скоростей 110–120 мл/с, т.е. в указанной узкой области скоростей газа-носителя эффективность используемой ПКК максимальна и составляет для ПКК ~11000 теоретических тарелок (тт) на 1 м длины. Это, несомненно, достаточно высокая величина удельной эффективности, которая обусловлена в первую очередь малым диаметром монокапиллярных колонок (~30–50 мкм), образующих общую систему. Для сравнения укажем, что, например, капиллярная колонка с внутренним диаметром 100 мкм [4] характеризуется максимальной удельной эффективностью $(10–12) \times 10^3$ тт/м. Разумеется, что для моноколонки по сравнению с пучком моноколонок эффективность всегда выше. Однако полученная для ПКК удельная эффективность (11000 тт/м) является для практической газоадсорбционной хроматографии достаточно высокой, что позволяет реализовать экспрессное разделение анализируемых соединений [19, 20].

На рис. 2 приведена зависимость эффективности короткой колонки от фактора емкости. Как видно, общая эффективность колонки заметно увеличивается с ростом фактора удерживания k (от 2000 тт при $k = 5$ до 2800 тт при $k = 20–40$). Отметим, что для монокапиллярной колонки наблюдается обратная зависимость, т.е. эффективность колонки уменьшается с увеличением фактора емкости (см., например, [5]).

Увеличение ВЭТТ (H) с ростом k (в области небольших значений k) объясняется новыми "пакетными" особенностями ПКК, т.е. неидентичностью свойств отдельных капиллярных колонок в их общем пакете ПКК.

Математическое описание размывания хроматографической зоны в ПКК позволило получить следующее выражение для ВЭТТ:

$$H = H_0 + H_\sigma \frac{[2 + (3 - \alpha)k]^2}{4(1 + k)^2}, \qquad (5)$$

где H_0 – ВЭТТ для среднего единичного капилляра; $H_\sigma = L/N_\sigma$ – ВЭТТ для несорбирующегося компонента, N_σ – число теоретических тарелок для несорбирующегося компонента.

Поскольку зависимость толщины пленки неподвижной фазы d_f от радиуса капилляра описывается уравнением

$$d_f = C_A R^\alpha \qquad (6)$$

(где C_A и α – постоянные), то для определения функциональной зависимости H от k необходимо рассмотреть зависимость H от α. Это рассмотрение проведено в работах [10, 16, 20]. Согласно полученным результатам, эффективность поликапиллярной колонки определяется в значительной мере методами, которыми неподвижная жидкая фаза наносится на капилляры. Низкую эффективность колонки, которая обусловлена различием скоростей носителя для каждого капилляра, можно увеличить, если в каждом капилляре создать пленку фазы со следующей зависимостью ее толщины от радиуса капилляра: $d_f \approx R^\alpha$, где $1 < \alpha \leq 3$.

Для приготовленной таким образом ПКК можно будет наблюдать рост эффективности колонки от ее значения при $k = 0$ до величины, обусловленной способом нанесения фазы при $k \gg 1$, т.е. полу-

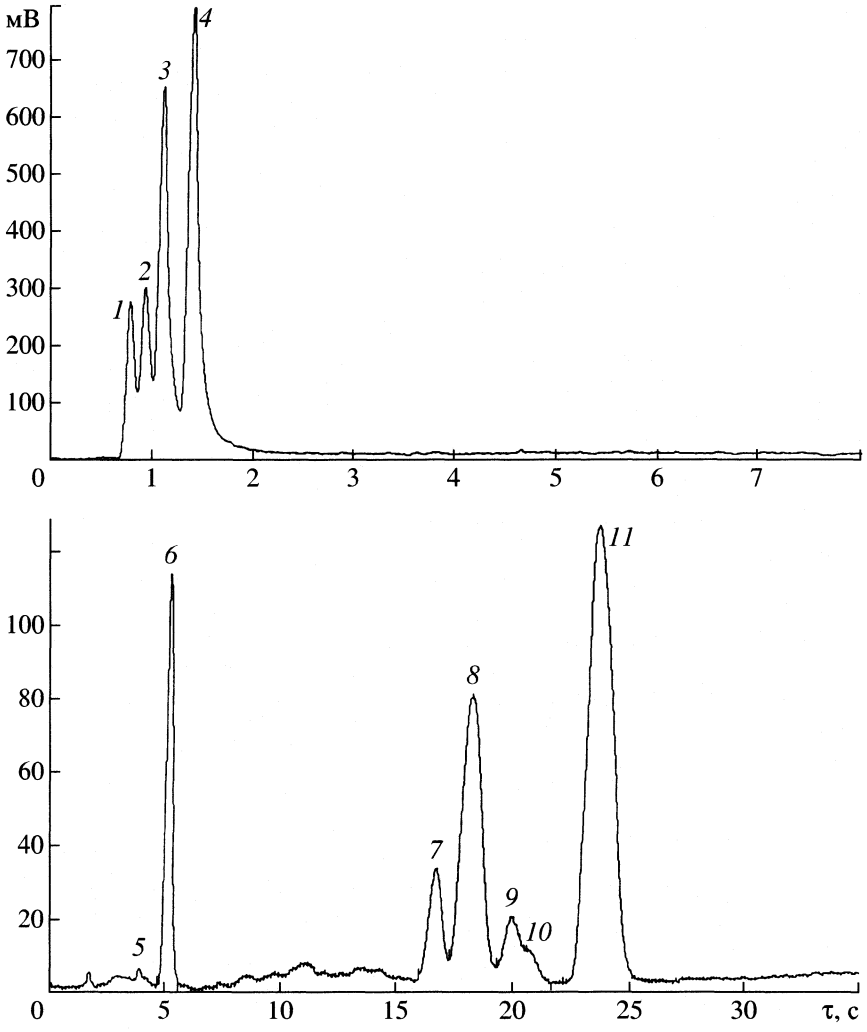


Рис. 3. Хроматограммы разделения углеводородных газов C_1–C_4. Условия эксперимента: колонка 30 см, 1400 капилляров, диаметр каждого 40 мкм, адсорбент – ПТМСП, 36°С; *1* – метан, *2* – ацетилен, *3* – этилен, *4* – этан, *5* – пропилен, *6* – пропан, *7* – бутен, *8* – *н*-бутан, *9*, *10* – бутен, *11* – изобутан.

чаемые закономерности будут обратными наблюдаемым для капиллярных колонок. Экспериментальное подтверждение этого факта можно найти в [16, 20].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об удовлетворительных характеристиках адсорбционного варианта поликапиллярной колонки и о возможности успешного практического использования ПКК со слоем органического адсорбента ПТМСП на внутренних стенках ее капилляров.

В качестве примера решения одной из практических задач на рис. 3 приведены хроматограммы разделения углеводородных газов C_1–C_4. Как следует из приведенной верхней хроматограммы, полученное разделение углеводородных газов C_1–C_2 представляет практический интерес, во-первых, для определения примесей ацетилена (каталитический яд) в этилене, во-вторых, для использования в непрерывном промышленном контроле на больших многотоннажных установках, поскольку все разделение может быть проведено в экспресс-режиме в течение 2 с.

На нижней хроматограмме в качестве примера приведено разделение смеси углеводородных газов C_1–C_4 в течение 25 с. Приведенные примеры свидетельствуют о целесообразности использования газоадсорбционных ПКК (с адсорбентом ПТМСП) для решения практических задач. В данной работе впервые реализована поликапиллярная газовая адсорбционная хроматография и показана целесообразность ее практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32536).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1998. 612 с.
2. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989.
3. *Berezkin V.G., de Zeeuw J.* Capillary Gas Adsorption Chromaography. Heidelberg: Huethig GmbH, 1996. 220 p.
4. *Poole C.F.* The Essence of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 2003.
5. *Тесаржик К., Комарек К.* Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 222 с.
6. *Golay M.J.E.* // Chromatographia. 1975. V. 8. P. 421.
7. *Солдатов В.П., Овечкин А.И., Сидельников В.Н. и др.* А.с. СССР № 986181. 1980.
8. *Власов А.А., Жданов В.П., Малахов В.В., Сидельников В.Н.* Росс. патент № 2060498. Бюлл.изобр. 1995. № 18.
9. *Baumbach J.I., Eiceman G.A., Klockow D. et al.* // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1997. V. 66. P. 225.
10. *Lobinski R., Sidelnikov V., Patrushev Y. et al.* // Trends in Analytical Chemistry. 1999. V. 18. № 7. P. 449.
11. *Rodriguez I., Mounicou S., Lobinski R. et al.* // Anal. Chem. A., 1999. V. 71. № 20. P. 4534.
12. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* // Докл. АН. 2000. Т. 370. С. 200.
13. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. P. 151.
14. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
15. *Plate N.A., Yampolskii Yu.A.* // Polymeric Gas Separations Membranes / Ed. by D.R. Pal. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
16. *Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 928. P. 201.
17. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* // Тез. докл. Всеросс. конф. "Анализ веществ и материалов". М., 2000. С. 300.
18. *Науменко И.И., Ефименко А.П., Солдатов В.П.* А. с. СССР № 1485126. 1989.
19. *Sidelnikov V.N., Patrushev Y.V., Parmon V.N.* // Principles and method for accelerated catalyst design and testing. Kluwer Academic Publishers. NATO Science Series. Mathematics, Physics and Chemistry. 2002. V. 69. P. 257.
20. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* // Росс. хим. журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 23.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 525–531

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

КОЛЕБАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ ДИФФУЗИИ ИОНОВ СКВОЗЬ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

© 2004 г. Н. А. Тихонов

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

E-mail: tikhonov@mathtina.phys.msu.su

Поступила в редакцию 05.02.2003 г.

Исследовано явление, заключающееся в том, что при стационарных внешних условиях в процессе диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану возникают низкочастотные колебания концентрации и потока ионов. Приведено объяснение этого многократно наблюдаемого экспериментально явления, которое получено на основе математического моделирования.

Одним из наиболее интересных вопросов, связанных с диффузией ионов сквозь мембрану, является возникновение колебаний концентрации и потока ионов при стационарных условиях в растворе, окружающем мембрану. Хорошо известны и изучены колебания и шумы, возникающие при "запредельных" значениях проходящего тока. Они объясняются возникающими флуктуациями в растворе [1]. Вместе с тем, наряду с хаотическими высокочастотными колебаниями, многократно экспериментально наблюдались низкочастотные периодические колебания [2–7] с периодом порядка нескольких минут. Естественно рассмотреть вопрос о том, могут ли такие колебания определяться относительно медленными процессами в самой мембране. В этом направлении в 60-е годы предпринимались попытки теоретического объяснения явления. Обзор таких работ можно найти в [4]. Однако по существу вопрос так и не был решен и остался открытым, поскольку рассмотренные подходы или требовали дополнительных предположений, или давали частоту колебаний, далекую от наблюдавшейся [4].

В настоящей работе изучается модель встречной диффузии ионов через мембрану. Показано, что в случае, когда коэффициенты диффузии ионов существенно различны, внутри мембран происходит усиление возмущения, возникающих на ее границе, а при определенных параметрах процесса в мембране генерируются периодические колебания.

Кроме того, предпринята попытка объяснить экспериментальные данные [6, 7] на основании общих свойств мембраны как потенциального источника колебаний. Автор работ [6, 7] дает свое объяснение полученному эффекту. Однако нам кажется более естественным другое объяснение.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ИОНОВ СКВОЗЬ МЕМБРАНУ

Рассмотрим следующий процесс. Пусть имеются две проточные камеры, заполненные электролитом различного состава, между которыми расположена ионообменная мембрана толщины L. Направим ось x перпендикулярно поверхности мембраны. Пусть сквозь мембрану в противоположных направлениях диффундируют ионы двух сортов одинакового заряда (противоионы для мембраны). Тот сорт ионов, у которого коэффициент диффузии выше, будем считать первым. Концентрацию ионов первого сорта в растворе обозначим c, его концентрацию в ионите – a, поток – q. Соответствующие величины для ионов второго сорта будем обозначать символами с чертой наверху: $\bar{c}$, $\bar{a}$, $\bar{q}$.

Как известно, к поверхности мембраны прилегает тонкий слой малоподвижного раствора, через который происходит диффузия ионов с поверхности мембраны в основной объем проточной камеры и в котором сосредоточены наведенные заряды. Обозначим толщину этого слоя l.

Рассмотрим ситуацию, при которой перенос ионов лимитируется мембраной. А именно, пусть коэффициенты диффузии ионов в мембране на несколько порядков меньше, чем в растворе, а концентрация раствора достаточно высокая. Пусть поток раствора через камеры существенно превосходит поток через мембрану. Тогда перепад концентрации в поверхностных слоях будет малым по сравнению с перепадами на мембране. Кроме того, в камерах всюду, кроме поверхностных слоев, можем считать электрическое поле равным нулю, а концентрации постоянными: в левой камере $c = c_{\mathrm{I}}$ и $\bar{c} = 0$, а в правой $c = 0$, $\bar{c} = \bar{c}_{\mathrm{II}}$, где c_{I} и $\bar{c}_{\mathrm{II}}$ – заданные значения.

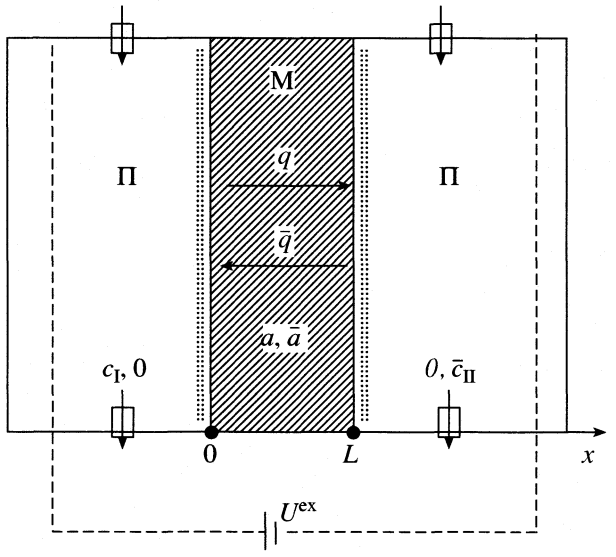


Рис. 1. Схема рассматриваемого процесса встречной диффузии ионов; М – мембрана, П – проточная камера.

В соответствии с законом Нерста–Планка, поток ионов в мембране определяется выражением

$$q(x, t) = d(\alpha E a - a_x),$$

где $E(x, t)$ – локальная напряженность электрического поля; d – коэффициент диффузии; $\alpha = Fz/RT$; F, R, T – фундаментальные физические константы и температура; z – заряд иона. Аналогично определяются остальные потоки ионов.

На границах раздела фаз, при $x = 0$ и $x = L$, выполнены условия непрерывности потоков компонентов. При этом концентрации ионов в жидкости и сорбированной фазе могут быть связаны достаточно сложным образом [8]. При модельном рассмотрении мы ограничимся более простым случаем. Учитывая, что нас интересуют процессы, характерное время которых значительно больше, чем время установления равновесия на границе раздела фаз, полагаем, что на левой границе $c = = \varphi_0(a)$, на правой – $c = \varphi_L(a)$. Здесь φ – изотермы, определяемые условиями ионного обмена и баланса вещества на границе. Явный вид φ для дальнейших рассуждений нам не требуется. Будем использовать лишь их очевидные свойства: считаем, что эти функции монотонно возрастающие и такие, что $\varphi(0) = 0$, $\varphi_0(a_\Sigma) = c_I$, $\varphi_L(a_\Sigma) = c_{II}$.

В результате, получаем систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} a_t + q_x = 0, \quad \bar{a}_t + \bar{q}_x = 0 \\ q = d(\alpha E a - a_x), \quad \bar{q} = \bar{d}(\alpha E \bar{a} - \bar{a}_x), \\ a + \bar{a} = a_\Sigma, \end{aligned}\right\} \text{ при } 0 < x < L, \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} q = D(\alpha E c - c_x), \quad \bar{q} = \bar{D}(\alpha E \bar{c} - c_x), \quad c + \bar{c} = \bar{c}_I \text{ при } -l < x < 0, \\ q|_{x=0-0} = q|_{x=0+0}, \quad \bar{q}|_{x=0-0} = \bar{q}|_{x=0+0}, \quad c = \varphi_0(a) \text{ при } x = 0, \\ c = c_I, \quad \bar{c} = 0 \text{ при } x = -l, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} q = D(\alpha E c - c_x), \quad \bar{q} = \bar{D}(\alpha E \bar{c} - c_x), \quad c + \bar{c} = \bar{c}_{II} \text{ при } L < x < L + l, \\ q|_{x=L-0} = q|_{x=L+0}, \quad \bar{q}|_{x=L-0} = \bar{q}|_{x=L+0}, \quad c = \varphi_L(a) \text{ при } x = L, \\ c = 0, \quad \bar{c} = \bar{c}_{II} \text{ при } x = L + l. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Пусть в камерах находятся (рис. 1) плоские электроды. Обозначим разность потенциалов между ними, задаваемую от внешнего источника, как U^{ex}. На границах раздела фаз, как известно, имеются скачки потенциала ΔU_0 и ΔU_L, определяемые эффектом Доннана. Введем обозначение $U = U^{ex} - \Delta U_0 - \Delta U_L$. Поскольку в растворе вне поверхностных слоев можно считать $E = 0$, а эффект Доннана меняет поле только в узком слое раздела фаз, то

$$U = -\int_{-l}^{0-0} E dx - \int_{0+0}^{L-0} E dx - \int_{L+0}^{L+l} E dx. \tag{4}$$

Система уравнений (1)–(4) образует модель процесса.

УРАВНЕНИЕ, ОПИСЫВАЮЩЕЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ ИОНОВ ВНУТРИ МЕМБРАНЫ

Обозначим суммарный поток ионов через мембрану как J. Поскольку в мембране $a + \bar{a} = a_\Sigma$, то $J_x = 0$. Из уравнений (1) имеем

$$J = q + \bar{q} = d(\alpha E a - a_x) + \bar{d}(\alpha E \bar{a} - \bar{a}_x) =$$

$$= d(\alpha E a - a_x) + \bar{d}(\alpha E(a_\Sigma - a) - a_x).$$

Отсюда

$$\alpha E = (a_x + R)/(a + \gamma), \quad (5)$$

где $R = J/\Delta$, $\gamma = a_\Sigma \bar{d}/\Delta$, $\Delta = d - \bar{d}$. Выше было принято, что символы без черты относятся к тому виду ионов, коэффициент диффузии a которых больше. Поэтому $d > \bar{d}$, $\gamma > 0$. Знак R зависит от направления суммарного потока J. Имеем

$$q = d(\alpha E a - a_x) = d\left(\frac{a_x + R}{a + \gamma} a - a_x\right) =$$

$$= d\left(R - \gamma \frac{a_x + R}{a + \gamma}\right) = d(R - \gamma \alpha E).$$

Теперь из уравнения переноса $a_t + q_x = 0$ получаем

$$a_t = d\gamma\left(\frac{a_x + R}{a + \gamma}\right)_x. \quad (6)$$

Это и есть искомое уравнение, описывающее изменение концентрации внутри мембраны. Удобно обозначить $(a + \gamma) = b$, $d\gamma t = \tau$. Тогда уравнение (6) получаем в виде

$$b_\tau = \left(\frac{b_x + R}{b}\right)_x. \quad (7)$$

Рассмотрим прежде всего стационарное по времени решение уравнения (6). Все величины, связанные со стационарным режимом будем отмечать верхним индексом "st". В стационарном режиме $a_t = 0$. Поскольку $q = d(R - \gamma\alpha E)$, а $q^{st} = \text{const}$, то получаем, что и $E^{st} = \text{const}$. Обозначим

$$\frac{1}{\gamma}\left(\frac{q^{st}}{d} - R\right) = -\frac{q^{st}\bar{d} + \bar{q}^{st} d}{a_\Sigma d\bar{d}} = m.$$

Тогда $\alpha E^{st} = -m$ и

$$b_x^{st} = -mb^{st} - R. \quad (8)$$

Отсюда находим стационарное решение

$$b^{st}(x) = b_0^{st} e^{-mx} + \frac{R}{m}(e^{-mx} - 1)$$

или

$$a^{st}(x) = a_0^{st} e^{-mx} + (e^{-mx} - 1)(R/m + \gamma). \quad (9)$$

Здесь и в дальнейшем нижний индекс "0" или "L" показывает, что значение берется при $x = 0$ или $x = L$ соответственно.

ВОЗМУЩЕНИЯ В МЕМБРАНЕ

Покажем, что возмущения (по крайней мере малые), возникшие на фоне стационарного режима в мембране, усиливаются при распространении в направлении диффузии малоподвижных ионов.

Обратимся к уравнению (6). Оно отражает действие нескольких факторов. Для их наглядности запишем (6) в виде

$$a_t + va_x = (ka_x)_x,$$

где $v = R/(a + \gamma)^2$, а $k = d\gamma/(a + \gamma)$. Тогда первый очевидный фактор – это диффузионное "размывание" решения, порожденное наличием производной a_{xx} в правой части. Другой фактор, определяемый слагаемым va_x, по физическому смыслу означает перенос вещества. Наконец, третий фактор – это переменный эффективный коэффициент диффузии k, возникший в результате учета локального поля E. В мембране концентрация ионов a, а, следовательно, и эффективный коэффициент диффузии k монотонно и существенно меняются вдоль x.

Для того чтобы понять на качественном уровне, как изменение k влияет на решение, рассмотрим простейший случай $R = 0$ и уравнения $a_t = (ka_x)_x$ с кусочно-постоянным вдоль x значением k. На участке с постоянным коэффициентом k имеем решение в виде затухающей волны:

$$\exp[i\omega(t - x(2k\omega)^{-1/2})]\exp[-(\omega/2k)^{1/2}x].$$

Затухание тем слабее, чем ниже частота ω. Пусть эта волна доходит до границы раздела участков, после которой значение k меняется на меньшее. Тогда, используя условия сопряжения на границе, легко проверить, что при переходе на новый участок амплитуда проходящей волны возрастает. Это возрастание связано с уменьшением длины волны и скорости ее распространения. Теперь представим мембрану как слоистую среду с последовательно убывающими коэффициентами k в слоях. Тогда можно ожидать, что действие фактора "переменного эффективного коэффициента" в уравнении (6) выразится в появлении у решения (в виде волны) экспоненциального множителя с показателем, зависящим от скорости изменения k по x.

Пусть на фоне стационарного решения возникло возмущение в виде волны концентрации a. Фактор диффузионного размывания и фактор "переменного эффективного коэффициента" оказывают противоположное влияние на амплитуду этого возмущения. Поскольку диффузия будет малой для низких частот и большой для высоких частот, то естественно ожидать, что низкочастотные возмущения возрастают, а высокочастотные – убывают, продвигаясь в направлении возрастания a. Заметим, что рассматриваемый эффект должен иметь общий характер для процессов в ионообменных мембранах, поскольку при выводе уравнения (6) использовались лишь условия (1) и то, что ионы имеют различные коэффициенты диффузии $d \neq \bar{d}$.

Для обоснования приведенных качественных соображений построим в явном аналитическом виде решение для случая малых возмущений на фоне стационарного решения (8) при $R = 0$, т.е. в случае равных встречных потоков ионов, реализуемый, например, при отключенных электродах. (В экспериментах [6, 7] возмущения были существенно меньше стационарных величин). Рассмотрим этот случай.

Пусть $b = b^{st} + \delta$, где δ – малое возмущение. Пренебрегая квадратом δ и его производных по сравнению с первой степенью, получаем из (7) линеаризованное уравнение:

$$b^{st}\delta_\tau = \delta_{xx} - 2\frac{b_x^{st}}{b^{st}}\delta_x + \left(\frac{b_x^{st}}{b^{st}}\right)^2\delta.$$

При $R = 0$ значение $m > 0$. Согласно (8), функция $b^{st}(x)$ удовлетворяет соотношению $b_x^{st} = -mb^{st}$. Получаем

$$b^{st}\delta_\tau = \delta_{xx} + 2m\delta_x + m^2\delta. \qquad (10)$$

Пусть до момента $t = 0$ процесс диффузии имел стационарный характер, а затем на правой границе мембраны (при $x = L$) возникло возмущение $\delta(L, t)$. Не касаясь того, что происходит на левой границе ($x = 0$) при переходе возмущения в раствор, интересуясь только распространением возмущения от правой границы к левой внутри мембраны, можем рассматривать задачу как задачу на полубесконечном участке $x \le L$. Сделав в (10) замену функции $\delta = e^{m(L-x)}f$ и возвращаясь к переменной времени t, приходим к задаче:

$$\begin{cases} f_t = \dfrac{d\gamma}{b^{st}}f_{xx} \quad (x \le L), \\ f|_{t=0} = 0, \quad f|_{x=L} = \delta(L, t). \end{cases} \qquad (11)$$

Отсюда видно, что для нахождения $\delta(x, t)$ необходимо решать уравнение диффузии (11) с граничным условием $\delta(L, t)$, а затем полученный результат умножать на $e^{m(L-x)}$. Этот множитель определяет возможность возрастания возмущения δ при переходе его сквозь мембрану в направлении диффузии "малоподвижных" ионов.

Рассмотрим два примера.

1. Пусть $\delta(L, t) = \text{const} = A$. Тогда, через некоторое время решение (11) выходит на стационарное значение $f = A$. Получаем, что $\delta|_{x=0} = f|_{x=0}e^{mL} = Ae^{mL}$. Это естественный результат. А именно, было старое стационарное решение $b^{st}(x) = b_0^{st}e^{-mx}$. Введя стационарное возмущение, мы получили новое стационарное решение: $\tilde{b}^{st}(x) = \tilde{b}_0^{st}e^{-mx} = (b_0^{st} + \delta(0))e^{-mx} = b^{st}(x) + \delta(0)e^{-mx}$. Отсюда $\delta(x) = \delta(0)e^{-mx}$, в частности $\delta(L) = A = \delta(0)e^{-mL}$. Следовательно, $\delta(0) = Ae^{mL}$.

2. Пусть $\delta(L, t) = pe^{i\omega t}$, где p – малая величина: $p \ll a^{st}(L)$. Ищем решение (10) в виде $\delta(x, t) = e^{i\omega t}e^{-mx}g(x)$. Для функции g получаем уравнение: $g_{xx} - i\omega Be^{-mx}g = 0$, где $B = b_0^{st}/d\gamma$. Вводим переменную $\xi = \frac{2}{m}(\omega B)^{1/2}e^{-mx/2}$. Переходя к дифференцированию по ξ, находим $g_{\xi\xi} + g_\xi/\xi - ig = 0$. Это – модифицированное уравнение Бесселя. Оно имеет линейно независимые решения: $H_0^{(1)}(i^{3/2}\xi)$ и $H_0^{(2)}(i^{3/2}\xi)$.

Если в качестве g выбрать $H_0^{(2)}(i^{3/2}\xi)$, то δ представляет собой волну, распространяющуюся в сторону возрастания x и убывающую в этом направлении. Это решение нас не интересует.

Исследуем другое решение

$$\delta(x, t) = p_1e^{i\omega t}e^{-mx}H_0^{(1)}(i^{3/2}\xi) = p_1e^{i\omega t}\xi^2[\text{ker}(\xi) + i\text{kei}(\xi)],$$

где p_1 – множитель. (Значения функций ker и kei можно найти, например в [9].) Представим часть решения, зависящую от координаты в показательном виде:

$$\xi^2[\text{ker}(\xi) + i\text{kei}(\xi)] = A(\xi)e^{i\Phi(\xi)}.$$

На рис. 2 приведены зависимости $A(\xi)$ и $\Phi(\xi)$. При $x = 0$ значение $\xi = \xi_0 = 2(\omega B)^{1/2}/m$. При $x = L$ значение $\xi = \xi_L = \xi_0e^{-mL}$. Из рис. 2 видно, что $A(\xi_0) > A(\xi_L)$, если значение ξ_0 не слишком велико, например, меньше ξ_{max}. Таким образом, при малых ω (соответственно малых ξ_0) выполнено условие

$$|\delta(0, t)| = A(\xi_0) > A(\xi_L) = |\delta(L, t)|,$$

т.е. амплитуда волны δ возрастает при переходе от $x = L$ к $x = 0$. Фаза волны ($\omega t + \Phi$) как видно из рис. 2, убывает в этом направлении. Следовательно, гармоническое по времени граничное возмущение $\delta(L, t) = e^{i\omega t}$ приводит к появлению возрастающей по амплитуде волны, движущейся в направлении границы $x = 0$ мембраны, при достаточно низкой частоте колебаний. При больших величинах ω, когда значение ξ_0 настолько велико, что $A(\xi_0) < A(\xi_L)$, роста амплитуды волны δ не происходит.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

В работах [2–4] были описаны экспериментальные наблюдения периодических колебаний в системах, подобных рассматриваемой на рис. 1. Покажем, что в рамках изучаемой модели (1)–(4) воз-

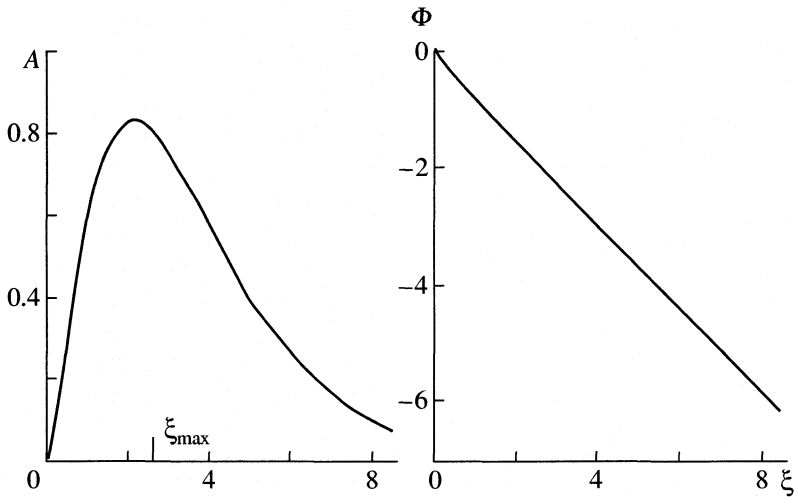


Рис. 2. Зависимости амплитуды A и фазы Φ от ξ.

можно возникновение колебательного режима. После несложных преобразований модель (1)–(4) сводится к следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} a_\tau = a_\Sigma\left(\dfrac{R+a_\xi}{a+\gamma}\right)_\xi, \\ \dfrac{a_\xi}{a+\gamma} - \dfrac{c_\xi}{c_i H + c}\dfrac{DHc_i}{d\gamma} = \dfrac{RL}{\gamma}\left(\dfrac{a}{a+\gamma} - \dfrac{c\nu}{c_i H + c}\right)_{\xi=0,1}, \\ c_0 = \varphi_0(a_0), \quad c_L = \varphi_L(a_L), \\ R = \left[\ln\dfrac{a_0+\gamma}{a_L+\gamma} - \alpha U + \right. \\ \left. + \ln\dfrac{c_L + c_{II}H}{c_0 + c_I H}\dfrac{1+H}{H}\right] \Big/ \left[\int\limits_0^1 \dfrac{d\xi}{a+\gamma} + \int\limits_{-l/L}^{0} \dfrac{d\xi}{c + Hc_I} + \right. \\ \left. + \int\limits_1^{1+l/L} \dfrac{d\xi}{c + Hc_{II}}\right], \end{cases} \tag{12}$$

где $\xi = x/L$, $H = \bar{D}/(D - \bar{D})$, $\mu = \gamma/a_\Sigma = \bar{d}/(d - \bar{d})$, $\tau = td\mu/L^2$, $\nu = \dfrac{D}{D-\bar{D}}\dfrac{d-\bar{d}}{d}$, $c_i = c_I$ при $\xi = 0$ и $c_i = c_{II}$ при $\xi = 1$.

Учитывая, что $l/L \ll 1$, $G_I - c_0 \ll c_I$, $c_L \ll c_{II}$, $\gamma \ll 1$, $\gamma \ll H$,

$$c_x|_{x=0} \approx \Delta c/l = [\varphi_0(a_0) - \varphi_0(a_\Sigma)]/l \approx \approx \varphi_0'(a_\Sigma)(a_0 - a_\Sigma)/l,$$

$$c_x|_{x=L} \approx \Delta c/l = \varphi_L(a_L)/l \approx \varphi_L'(0)a_L/l,$$

можем записать для функции $y = a/a_\Sigma$ более простые соотношения:

$$\begin{cases} y_\tau = \left(\dfrac{\tilde{R}+y_\xi}{y+\mu}\right)_\xi \text{ при } 0<\xi<1, \\ (1-y)\tilde{c}_I + y_\xi = \tilde{R}(1-y)\dfrac{H\varphi_0'(a_\Sigma)}{\mu(1+H)} \text{ при } \xi = 0, \\ y\tilde{c}_{II} + \dfrac{y_\xi}{y+\mu} = \tilde{R}\dfrac{y}{(y+\mu)\mu} \text{ при } \xi = 1, \\ \tilde{R} = \left[\ln\dfrac{y_0+\mu}{y_L+\mu} - \alpha U\right] \Big/ \int\limits_0^1 \dfrac{d\xi}{y+\mu}, \end{cases} \tag{13}$$

где $\tilde{c}_I = DHLc_I\varphi_0'(a_\Sigma)/d\gamma l(1+H)$, $\tilde{c}_{II} = DHL \times \times c_{II}\varphi_L'(0)/d\gamma lH$, $\tilde{R} = RL/a_\Sigma$.

Численное моделирование процесса, описываемого уравнениями (13), показывает возможность возникновения периодических колебаний в системе. При этом наблюдается следующая качественная картина происходящего. Пусть $U < 0$ и соответственно $R > 0$. Общий поток ионов движется от границы $\xi = 0$ к границе $\xi = 1$. Согласно последнему соотношению (13), поток через мембрану зависит от величины $I = \int_0^1 \dfrac{d\xi}{y+\mu}$. Значение этого интеграла в основном определяется той областью, в которой величина $(y + \mu)$ мала, т.е. участком вблизи границы $\xi = 1$. Пусть имелся некоторый стационарный режим, а потом под действием какого-либо фактора (например, флуктуации напряжения U) значение $\tilde{R}$ стало ниже $\tilde{R}^{st}$. Тогда, согласно правой части в граничном условии в уравнениях (13), отток рассматриваемого компонента

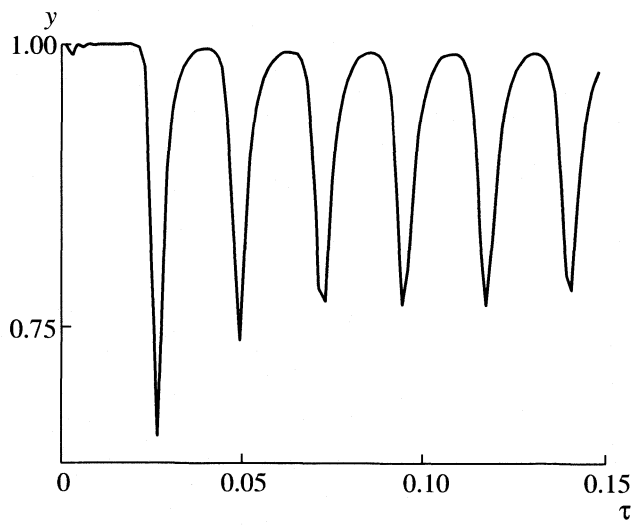


Рис. 3. Значения концентрации $y(\tau)$ на границе мембраны ($\xi = 0$), рассчитанные по модели (13).

от границы $\xi = 0$ внутрь мембраны уменьшается. Соответственно на левой границе значение y становится больше y^{st}. Это увеличенное значение концентрации y "распространяется" в мембрану. После того, как волна изменения концентрации достигнет области вблизи $\xi = 1$, значения I и $\tilde{R}$ увеличиваются, причем компонент быстро выходит через правую границу, а на левой концентрация y становится меньше y^{st}. Теперь уже малое значение y "распространяется" по мембране от границы $\xi = 0$. И т.д.

Запаздывание потока R относительно изменения концентрации на границе $\xi = 0$ определяет генерацию волн. Мембрана как бы "дышит". Она относительно медленно набирает подвижный компонент через одну границу, затем ее проводимость возрастает, и она "сбрасывает" подвижный компонент через другую границу. После этого цикл повторяется.

На рис. 3 приведен пример результатов расчета на ЭВМ процесса в рамках модели (13) при следующих значениях параметров: $D/d = 100$, $\bar{d}/d = 0.15$, $\bar{D}/D = 2/3$, $L/l = 10$, $c_I/a_\Sigma = c_{II}/a_\Sigma = 0.04$, $U = -1.5$/В. Период колебания на рис. 3 составляет $\Delta\tau \approx 0.025$. При $L = 1$ мм, $d = 10^{-10}$ м^2/с это соответствует периоду колебаний, равному 2 мин. Если считать $d = = 10^{-11}$ м^2/с, то период равен 20 мин.

При моделировании процесса в зависимости от значений параметров наблюдались периодические колебания (как на рис. 3), затухающие колебания, а также отдельные всплески, вызванные отклонением начальных значений концентрации от значений при стационарном процессе. Периодические колебания наблюдаются при существенно различных наборах параметров. При каждом наборе параметров такие характеристики колебаний как амплитуда и частота (а иногда и вся качественная картина) могут заметно меняться при варьировании каждого из параметров на 10–20%. Это соответствует данным работы [4], где отмечалось, что экспериментальные условия, в которых наблюдались незатухающие периодические колебания, были жесткими.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ [6, 7]

Для обсуждения результатов экспериментов [6, 7] нам придется их схематично изложить, отсылая читателя за деталями к первоисточнику. Суть наблюдаемого эффекта в следующем. Имеется система, изображенная на рис. 4. К ионообменной мембране (катиониту) с одной стороны прилегает камера В, с другой – камеры А и С, которые разделены непроницаемой перегородкой. Камеры А и В – проточные, в них находятся различные электролиты, концентрации которых поддерживаются постоянными. В камере А – электролит с "массивными" катионами А, у которых коэффициент диффузии через мембрану мал. В камере В – электролит с подвижными катионами В. В камере С – чистая вода. Электрическое поле созда-

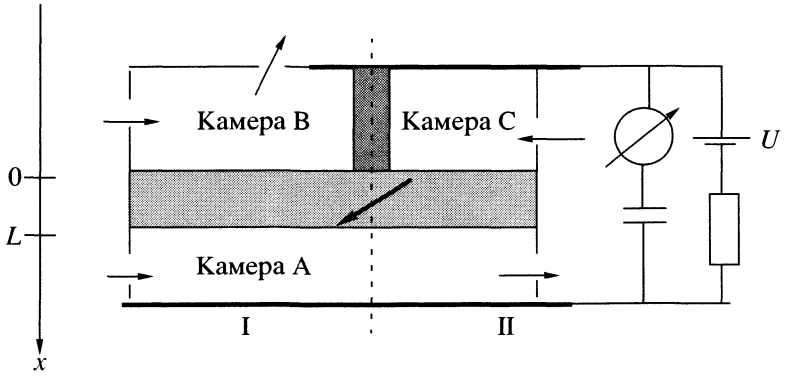


Рис. 4. Схема эксперимента.

ется электродами, изображенными жирными линиями.

Система находится в равновесии. Затем при $t = 0$ в камеру С вводят малую порцию разбавленного электролита, содержащую изучаемый катион С. При выборе определенной разности потенциалов U происходит следующее. Система "выжидает" в течение некоторого времени (~10 мин), а затем возникают колебания тока через измерительный прибор или отдельные выбросы тока. При этом время "выжидания" зависит от иона С. Чем он подвижнее, тем время меньше, т.е. в принципе, по времени "выжидания" можно определить состав введенных в камеру С катионов.

Нам кажется, что наблюдаемый эффект можно легко объяснить, исходя из рассмотренного выше в настоящей работе. А именно, пунктирной линией на рис. 4 условно разобьем систему на две части. В части I, включающей камеру В, часть камеры А и часть мембраны между ними, ситуация соответствует рис. 1 с некоторым усложнением геометрии за счет сдвига верхнего электрода. Это основная часть, в которой могут возникать колебания концентраций ионов. Для начала такого возмущения на фоне стационарного режима необходима "затравка" – начальное возмущение. Таким "затравочным" элементом является часть II, состоящая из камеры С, мембраны под ней и части камеры А.

Рассмотрим эту часть более подробно. Вначале в камере С была чистая вода, поэтому в мембране сорбирован ион А. В момент внесения образца происходит перемещение ионов С к поверхности мембраны, а сопутствующих ионов другого знака – к электроду в количестве, необходимом для нейтрализации наведенными зарядами поля в камере С. В результате появляются кратковременный импульс тока и соответствующий сигнал на измерительном приборе. После этого начинаются ионный обмен ионов А на С и диффузия последних сквозь мембрану. Проводимость камеры С равна нулю вследствие крайне низкой концентрации ионов в ней. Поэтому суммарный поток ионов J сквозь часть II мембраны, а, следовательно, и параметр R равны нулю. Будем обозначать концентрацию ионов С в мембране прежним символом a. Диффузия этих ионов описывается уравнением (6). В силу малости концентрации a справедливо: $a \ll \gamma = a_\Sigma \bar{d}/(d - \bar{d})$. Пренебрегая членами, содержащими квадрат a, по сравнению с линейными членами, из (6) получаем самое простое уравнение диффузии $a_t = da_{xx}$, где d – коэффициент диффузии иона С. Таким образом, скорость диффузии зависит только от выбора иона С и будет различной для образцов разного состава.

Через время порядка $t = kL^2/d$, где коэффициент k определяется геометрией установки, ионы С доходят до части I (жирная стрелка из камеры С в часть I камеры А на рис. 4). Их приход вызывает малое возмущение концентраций в этой части мембраны, т.е. является "затравкой" для развития возмущений в части I установки. После того, как возрастающее возмущение дойдет в камеру В, появится соответствующий сигнал на измерительном приборе. Таким образом, время между двумя сигналами (при вводе образца и при достижении возмущением камеры В) определяет время "выжидания" системы и зависит от значения коэффициента d, т.е. характеризует ион С.

Таким образом, локальное электрическое поле, появление которого определяется различными коэффициентами диффузии компонентов, приводит к формированию переменного, монотонно меняющегося по толщине мембраны, эффективного коэффициента диффузии. Это является фактором, усиливающим возмущения, переносимые в направлении движения ионов с меньшим коэффициентом диффузии. Запаздывание по времени проводимости мембраны за изменением граничных значений концентрации компонентов может вызывать появление колебаний в рассматриваемой системе. Эти колебания представляют собой волны концентрации, распространяющиеся в направлении диффузии подвижного иона.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-01-00680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956.
2. *Teorell T.* // J. Gen. Physiol. 1959. V. 42. P. 831.
3. *Forgacs C.* // Nature. 1961. V. 190. P. 339.
4. *Каплан С.Р., Микулевски Д.С.* // Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Изд. Мир, 1968. С. 420–511.
5. *Kanamori T., Ohmori T., Yamagushi T.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 287.
6. *Dolgonosov A.M.* // React. Funct. Polym. 1997. V. 34. P. 47.
7. *Долгоносов А.М.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 1. С. 6.
8. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 236 с.
9. *Двайт Г.Б.* Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 255 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 532–535

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.135:530.1

КИНЕТИКА ОСТРОВКОВОГО РОСТА АНОДНО-ИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2004 г. А. Н. Четырбоцкий*, И. В. Лукиянчук**, В. С. Руднев**

Российская академия наук, Дальневосточное отделение

**Дальневосточный геологический институт, Владивосток*

E-mail: Chetyrbotsky@fegi.ru

***Институт химии, Владивосток*

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 28.11.2002 г.

Изучена кинетика осаждения анодных покрытий на сплав алюминия из ванадатно-фосфатного электролита под действием электрических пробоев. Рассмотрены процессы заполнения поверхности доискровой оксидной пленки Al_2O_3 участками новой фазы, содержащей соединения фосфора, ванадия и алюминия. Приведена методика обработки изображений поверхности образцов, предшествующая их оцифровыванию. Для различных плотностей тока рассмотрена динамика числа участков новой фазы (зародышей), числа кластеров (слившихся зародышей) и размеров их площадей. Исследовано влияние плотности тока на генерацию непосредственно самих зародышей и процессы формирования кластеров. Для описания эволюции этой системы предложен формальный подход, основанный на уравнении Ерофеева. Показано, что параметризация модели позволяет обобщить ее для случаев различных плотностей тока. Приведена оценка адекватности модели проведенным лабораторным экспериментам.

Анодной обработкой вентильных металлов в электролитах в режиме искрения и микродуг (далее – анодно-искровое осаждение) получают оксидные слои, включающие компоненты электролита, что расширяет области применения формируемых поверхностных структур. Примером может служить формирование на титане слоев, содержащих гидроксоаппатит и повышающих биосовместимость титановых имплантантов [1, 2], а также сегнетоэлектрики, такие как титанаты бария, стронция или свинца [3, 4]. Полученные на алюминии и его сплавах поверхностные структуры, содержащие фосфаты двух- и трехвалентных металлов [5, 6], оксиды переходных металлов (циркония, гафния, ванадия, вольфрама, титана, ниобия и других) [7–10], представляют интерес для различных областей практики.

Известны три основных механизма формирования поверхностных слоев методом анодно-искрового осаждения [11]. Первый (I) заключается в равномерном по толщине росте покрытий под действием многочисленных изолированных электрических пробоев. Во втором случае (II) на первичной анодной пленке происходит образование островков (зародышей) новой фазы определенной конфигурации, содержащей компоненты электролита, с последующим их ростом и слиянием, причем пробои сконцентрированы по периметру зародышей. По третьему механизму (III) наблюдается возникновение электрических разрядов в виде светящейся области определенных геометрических размеров или протяженной линии. При перемещении таких разрядов (распространяющиеся разряды) за ними остается пленка конечной толщины (от нескольких до десятков мкм), содержащая компоненты электролита.

Реализация того или иного механизма формирования покрытий зависит не только от состава электролита, но и от режима анодно-искрового оксидирования. Отметим, что формирование покрытий по механизмам II и особенно III имеет много общего с процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [11, 12]. В настоящей работе рассматривается формирование покрытий по механизму II, который, по всей видимости, является промежуточным между механизмами I и III.

Островковый механизм роста покрытий (или механизм II) наблюдается во многих электролитах, содержащих гетерополиоксоанионы [11]. Например, в водных электролитах с ванадофосфорными гетерополиоксоанионами на первичном слое Al_2O_3 в областях, прилегающих к каналам электропробоев, появляются красно-коричневые участки (зародыши) новой фазы (рис. 1) высотой 1–2 мкм, содержащие (мас. %): 16 V, 18 P, 13 Al. Образовавшиеся зародыши расширяются, соединяются, заполняя всю поверхность первичного оксида к моменту перехода искровых разрядов в микродуговые. Далее наблюдается равномерное (не островковое) нарастание толщины слоя, содержащего компо-

ненты электролита. В [13] показано, что при гальваностатическом формировании покрытий на сплаве алюминия в электролите с ванадофосфорными гетерополиоксоанионами наблюдаются следующие закономерности:

1) число участков новой фазы на единице поверхности n зависит от плотностити тока i, увеличение i приводит к уменьшению n;

2) "возраст" участка коррелирует с его размером, т.е. преимущество в росте имеют первоначально образовавшиеся зародыши;

3) на образование 1 см^2 новой фазы затрачивается постоянное количество электричества Q_0 = = 3.5 ± 0.3 Кл/см^2;

4) распространение новой фазы происходит при примерно постоянном напряжении U на электродах, которое растет с i;

5) электрические пробои наблюдали в виде линии искр на границе раздела новая фаза/первичная пленка Al_2O_3, т.е. рост кластеров осуществляется по их периметру.

По-видимому, рост новой фазы имеет термокаталитическую природу, стимулируемую и поддерживаемую электрическим током. Сам же рост обусловлен интенсивным массопереносом на границе раздела трех фаз: новая фаза – электролит – Al_2O_3 (или Al).

Цель работы – количественное описание эволюции островкового роста покрытия из ванадатно-фосфатного электролита. Ставились задачи оценить: а) скорость заполнения анодной оксидной пленки новой ванадийсодержащей фазой; б) изменение числа кластеров во времени. Актуальность решения подобных задач также обусловлена их многочисленными постановками для достаточно большого круга проблем. Формирование и эволюция ледяного покрова замерзающих морей, образование зародышей при фазовых переходах, полимеризация и агрегация протеинов – все это может рассматриваться как задача эволюции участков новой фазы на некоторой поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролит готовили последовательным растворением в дистиллированной воде 30 г/л $Na_6P_6O_{18}$ марки "ч." и 15 г/л $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ марки "ч.д.а.". Условия приготовления электролита и ячейка для анодирования описаны в [11]. Предварительная подготовка образцов сплава алюминия АМцМ размерами 40 × 10 × 1мм заключалась в их механическом шлифовании и химическом полировании в смеси концентрированных кислот HNO_3 : : H_2SO_4 : H_3PO_4 = 1 : 2 : 4 (по объему) при 120°С с выдержкой по 0.5 мин 5–6 раз с промежуточным промыванием водой до образования зеркальной поверхности. Анодные слои формировали гальваностатически при плотностях тока от 1 до 10 А/дм^2. Через определенные промежутки времени, начиная с момента искрения, процесс прерывали, образец вынимали из электролита, высушивали фильтровальной бумагой, сканировали, затем продолжали анодно-искровую обработку. Процедура улучшения контраста изображений реализована в интерактивном режиме посредством преобразования значений пикселов исходного изображения таким образом, чтобы гистограмма яркостей пикселов результирующего изображения соответствовала некоторой предопределенной гистограмме [14]. Далее значения пикселов результирующего бинарного изображения инвертировались и для каждого сканированного изображения определялись как изолированные пиксели (зародыши), так и связные области пикселов объектов (далее по тексту кластеры).

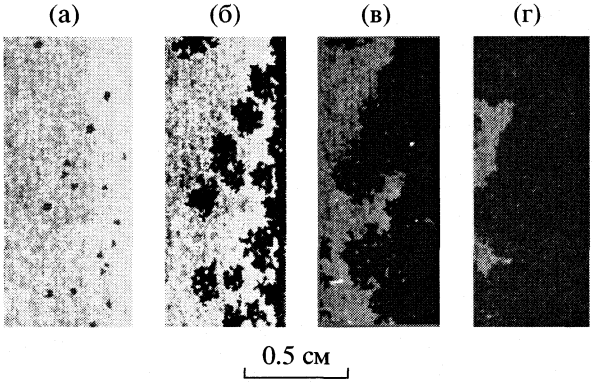


Рис. 1. Фотографии образцов при i = 10 А/дм^2 в разные моменты времени t: а – 10, б – 20, в – 30, г – 40 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изображения образцов в разные моменты времени t при i = 10 А/дм^2. Кинетика образования новой фазы состоит из образования зародышей (центров конденсации), их роста и слияния. Число образованных в единицу времени зародышей dN/dt, согласно теории флуктуаций, определяется вероятностью их образования и процессами доставки вещества к центрам конденсации [15]. Существует ряд способов количественного описания поведения рассматриваемой системы. Один из них может быть формализован на языке топохимических реакций – гетерогенных процессов, в которых участвуют, по крайней мере, одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции [16]. Они локализованы на границе раздела между твердым исходным веществом и твердым продуктом химического превращения. Согласно положениям топохимии площадь покрытия A определяется уравнениями Авраами и Ерофеева. Так как уравнение Ерофеева отражает основные особенности эволюции рас-

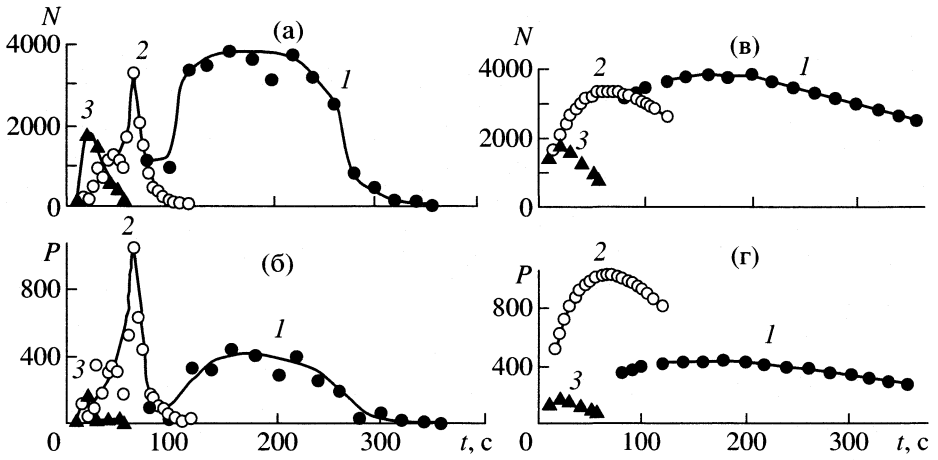


Рис. 2. Экспериментальные (а, б) и модельные (в, г) зависимости числа кластеров N и числа зародышей P от времени анодно-искрового осаждения при различных плотностях тока: *1*– 1, *2* – 3, *3* – 10 А/дм^2.

сматриваемой системы и имеет более простой вид, то именно его модификация будет в дальнейшем использоваться. Потребность модификации обусловлена необходимостью учета параметра инициации, т.е. плотности тока i. Поэтому для рассматриваемого здесь случая модифицированное уравнение Ерофеева имеет вид:

$$A = A^*[1 - \exp(-k(it)^{\gamma+3})], \qquad (1)$$

где A^* – общая площадь поверхности образца; k и γ – подлежащие определению из экспериментов неотрицательные константы.

Рамки применимости (1) ограничены тем обстоятельством, что в этой модели предполагается независимый рост отдельных кластеров, и поэтому допускается перекрывание их площадей. В действительности зародыши трансформируются в образования определенных размеров (кластеры), которые сливаются между собой и представляют объекты последующих агрегаций. Вместе с тем численная оценка адекватности подобного представления проведенным лабораторным экспериментам указывает на приемлемость использования (1) для изучения кинетики рассматриваемой системы. В частности, реализованные методом наименьших квадратов (МНК) оценки параметров определяются следующими значениями:

$$k = 0.022 \pm 0.004, \quad \gamma = 0.636 \pm 0.186, \quad R = 0.924,$$

где R – коэффициент корреляции между площадью новой фазы и соответствующим модельным представлением. Необходимо заметить, что исходную выборку составляют результаты экспериментов, которые выполнялись для разных плотностей тока. Значение R показывает высокую степень совпадения (1) и результатов лабораторных экспериментов. Следовательно, предлагаемое представление может быть использовано в качестве приемлемого механизма заполнения поверхности образца новой фазой. Вместе с тем уравнение (1) не позволяет получить численную оценку числа кластеров.

Качественную картину динамики числа кластеров можно получить при анализе результатов экспериментов. Согласно им, существует такой момент времени t^*, что для $t < t^*$ общее число кластеров растет, а для $t > t^*$ – падает. В итоге остается покрывающий всю поверхность образца один кластер. При этом t^* является убывающей функцией плотности тока i. Таким образом, при росте i время достижения максимума общего числа кластеров t^* сдвигается в сторону меньших значений, а эволюция покрытия поверхности образца новой фазой происходит существенно интенсивнее. Количественной аппроксимацией указанного механизма может служить соотношение

$$dN/dt = N(\beta/t - \lambda), \qquad (2)$$

где β и λ – неотрицательные параметры. Согласно уравнению (2), в последующих за начальным моментах времени ($t \ll \beta/\lambda$) на поверхности образца имеет место интенсивное появление зародышей. При $t \sim \beta/\lambda$ начинается перекрывание их площадей, они сливаются между собой, и их число далее стремительно падает. Очевидно, что параметры зависят от величины плотности тока (рис. 2б).

Рассмотрим простейший случай $\lambda \sim i\lambda$, где i – плотность тока. Тогда решение уравнения (2) имеет вид:

$$N(i, t) = g(i)(it)^{\beta}\exp(-it\lambda), \qquad (3)$$

где $g(i)$ – некоторая функция плотности тока. Для ее определения воспользуемся тем обстоятельством, что

$$N_{max}(i) = g(i)(t^*)^{\beta}\exp(-\beta), \qquad (4)$$

где $N_{max}(i)$ – максимальное число кластеров на поверхности образца, $t^* = \beta/i\lambda$ – момент времени достижения максимального числа кластеров. Тогда выражение для общего числа кластеров принимает вид

$$N(i, t) = N_{max}(i)(t/t^*)^{\beta}\exp[\beta(1 - t/t^*)]. \quad (5)$$

Поскольку общий вид зависимостей как числа кластеров N, так и числа зародышей P от времени принципиально не отличается (рис. 2), то в качестве оценки числа зародышей примем аналогичное выражение:

$$P(i, t) = P_{max}(i)(t/t^*)^{\gamma}\exp[\gamma(1 - t/t^*)]. \quad (6)$$

Так как логарифмы соотношений (5) и (6) линейны относительно параметров β и γ, то оценим их исходя из эксперимента (рис. 2) с помощью МНК: $\beta = 3.899 \pm 0.448$ и $\gamma = 3.298 \pm 0.386$. Расчетные кривые также приведены на рис. 2.

При помощи ряда статистических процедур легко показать, что с высоким уровнем значимости можно принять гипотезу совпадения оценок β и γ. Повторив процедуру оценки для объединенной выборки, получим усредненную оценку β и γ, равную 3.599 ± 0.296. Анализ распределения остатков указывает на высокую степень адекватности предлагаемых представлений и экспериментальных наблюдений. Например, коэффициент корреляции между наблюдаемой величиной N и рассчитанной из предложенной модели равен 0.681, а для P – 0.647. При этом коэффициент корреляции между наблюдаемыми величинами N и P равен 0.7, а между рассчитанными из модельных представлений – 0.746.

Высокое значение коэффициента корреляции между N и P не отражает различий между процессами коагуляции кластеров и генерацией зародышей для рассматриваемого набора плотностей тока. Это различие заключается в том, что при низких плотностях тока сначала имеет место достаточно равномерная по всей поверхности генерация зародышей. Увеличение плотности тока способствует усилению подобной генерации. При дальнейшем повышении плотности тока генерация зародышей и процесс их коагуляции происходят единовременно и существенно интенсивнее (рис. 2). Анализ динамики числа кластеров на рис. 2 показывает, что увеличение плотности тока способствует уменьшению числа кластеров и повышению их размеров. Численное значение плотности тока служит фактором интенсификации эволюции покрытия поверхности образца новой фазой.

Таким образом, получены аналитические выражения, связывающие скорость заполнения новой фазой первичной анодной оксидной пленки, изменения со временем числа зародышей и кластеров новой фазы с плотностью тока. В дальнейшем предполагается разработка модели с учетом пространственных эффектов и механизма пробоя диэлектрика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine. 1999. V. 10. № 8. P. 453.
2. *Ishizawa H., Ogino M.* // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 23. P. 6279.
3. *Гордиенко П.С., Гнеденков С.В.* Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 185 с.
4. *Schlottig F., Dietrich D., Schreckenbach J. et al.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 358. P. 105.
5. *Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al.* // J. of Electroanal. Chem. 2001. V. 497. P. 150.
6. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Коньшина Г.И. и др.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 8. С. 970.
7. *Гордиенко П.С., Руднев В.С., Орлова Т.И. и др.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 5. С. 739.
8. *Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С. и др.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1395.
9. *Руднев В.С., Морозова В.П., Яровая Т.П. и др.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 524.
10. *Недозоров П.М., Килин К.Н., Яровая Т.П. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68. № 4. С. 511.
11. *Гордиенко П.С., Руднев В.С.* Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
12. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 223.
13. *Лукиянчук И.В., Четырбоцкий А.Н., Руднев В.С.* // Химия: фундаментальные и прикладные иследования, образование. Сб. научн. тр. 24–27 июня 2002. Хабаровск.: Дальнаука, 2002. Т. 1. С. 135–137.
14. *Рудаков П.И., Сафонов В.И.* Обработка сигналов и изображений. MATLAB 5x. М.: Диалог МИФИ, 2000. 413 с.
15. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 463 с.
16. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. 496 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 536–542

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.182

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ЗОЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ НУКЛЕАЦИОННОГО ВЗРЫВА

© 2004 г. С. В. Восель*, П. А. Пуртов**

Российская академия наук, Сибирское отделение,
**Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*
***Институт химической кинетики и горения, Новосибирск*
E-mail: purtov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.01.2003 г.

Рассмотрен случай сильно пересыщенных коллоидных растворов с относительно низкими значениями поверхностного натяжения на границе раздела твердая фаза – раствор. В рамках модели нуклеационного взрыва с использованием формализма термодинамики малых систем проведен анализ процессов, происходящих в ходе распада пересыщенного раствора с начальным пересыщением, превышающем критическое. Сформулирована система уравнений, совместное решение которых приводит к формуле для расчета величины критического пересыщения. Конкретные расчеты проведены на примере водного раствора аморфного кремнезема. Сделан вывод, что величину критического пересыщения в такого типа системах можно истолковывать и как такое пересыщение, выше которого возможно образование высокодисперсных метастабильных золей; поэтому в данном случае ее можно называть также и критическим пересыщением золеобразования.

Выпадение осадков из пересыщенных гомогенных растворов это широко распространенный в природе и достаточно сложный и многостадийный процесс. На практике этот процесс чаще всего останавливается на какой-либо из этих промежуточных стадий. Например, даже на стадии первичной нуклеации, то есть в условиях, далеких от равновесия, вместо осадка могут образовываться достаточно стабильные золи первичных частиц гидроксидов металлов, в которых далее может идти процесс гелеобразования [1]. В настоящее время достаточно хорошо изучен процесс образования золей и гелей аморфного кремнезема. В то же время причины стабильности золей первичных частиц до сих пор были не достаточно ясны.

Согласно классическим представлениям, сформулированным Оствальдом, при любом исходном пересыщении раствора, превышающем некоторое критическое пересыщение x_c, раствор должен находиться в лабильном (по отношению к процессу образования осадка макроскопического размера частиц) состоянии. Процессы образования стабильных золей не укладываются в рамки этих представлений. В то же время известно, что в той же самой системе, в которой происходит образование, например, стабильных золей первичных частиц аморфного кремнезема, при других исходных концентрациях реагентов может наблюдаться образование осадков частиц макроскопического размера [2]. Это вполне соответствует классическим представлениям о процессах, которые должны идти в лабильных системах. Логично предположить, что системы типа раствора аморфного кремнезема обладают свойством лабильности лишь в некотором диапазоне пересыщений вблизи критического пересыщения, а при более высоких пересыщениях теряют лабильность, переходя в силу определенных причин (например, достаточно низкого значения поверхностного натяжения аморфного кремнезема) в высокодисперсное метастабильное состояние. Можно ожидать, что стабильность таких систем связана с особенностями их термодинамического потенциала в области больших пересыщений (т.е. с тем, что он имеет в этой области те или иные особые точки).

В рамках модели нуклеационного взрыва [3, 4] на основе формализма термодинамики малых систем [5, 6] проведен анализ процессов, происходящих при распаде пересыщенного разбавленного раствора, в котором исходное пересыщение (x_t) превышает критическое. Анализ проведен на примере бинарного раствора кремнезема в воде. Как следует из этого анализа при больших пересыщениях образующийся коллоидный раствор при определенной его дисперсности должен проходить через локальный минимум термодинамического потенциала. Этот минимум тесно связан с условием достижения максимума числа частиц в системе в процессе нуклеационного взрыва, в ходе которого между дисперсной фазой и раствором все время имеет место фазовое равновесие. Наличие такого минимума может приводить к образо-

ванию устойчивого коллоидно-дисперсного состояния системы (золя). Вероятность перехода в это устойчивое состояние зависит от величины исходного пересыщения. Проведенная в рамках модели оценка [4] среднего диаметра частиц (d) дает для этого состояния системы вода – кремнезем значение $d \approx 2$ нм, что соответствует размерам частиц кремнезема в его гелях [7]. Расчетная величина критического пересыщения для этой системы $x_c \approx 3$.

Причиной появления локального минимума термодинамического потенциала являются нелинейные члены, связанные с учетом вклада в энтропию дисперсной системы поправок на броуновское вращательное и поступательное движение коллоидных частиц. Строго говоря, его наличие можно рассматривать лишь как необходимое условие устойчивости дисперсной системы по отношению к процессу роста размера образовавшихся частиц по механизму коалесценции. При этом их коагуляция может вести к образованию цепочечных структур. Оценка времени жизни системы в этом состоянии локального равновесия – это достаточно сложная проблема. Пока ее решение найдено только при описании распада пересыщенных твердых растворов типа сплавов Cu–Al, Fe–Be, Pd–W и других подобных систем [8]. Причина нелинейности, приводящая к особенностям термодинамического потенциала в таких системах, это упругие деформации вокруг образующихся микроскопических выделений новой фазы [8]. Время релаксации упругих напряжений определяется скоростью генерации вакансий в кристаллической решетке сплава, и оно может быть очень большим при достаточно низкой температуре процесса распада. Таким образом, коллоидное равновесие [8–10] здесь может затягиваться на неопределенно долгое время [8]. Такой механизм стабилизации не может реализовываться в случае золей, так как в жидкой дисперсионной среде упругие деформации не возникают. В свою очередь, предложенный в [4] механизм возникновения нелинейности термодинамического потенциала не может объяснить стабилизацию дисперсной системы в случае твердых растворов, поскольку здесь заморожены вращательные и поступательные степени свободы коллоидных частиц.

Механизм нуклеационного взрыва, предложенный в [11–13], предполагает короткий взрыв нуклеации, за которым следует диффузионный рост образовавшихся критических ядер. Этот механизм хорошо работает для частиц с размерами вплоть до нескольких нанометров в диаметре, хотя образующийся пик распределения частиц по размерам не очень узкий; его ширина сравнима со средним размером частиц [14]. В модели взрыва нуклеации [12, 13] предполагается, что при поздних временах образуется небольшое количество ядер, в то время как уже существующие растут в избытке оставшегося растворенного вещества и подкритических ядер. Образование и последующий рост критических ядер вызывает заметное уменьшение концентрации растворенного вещества, т.е. заметное увеличение критического радиуса. Как следствие при анализе процесса распада пересыщенного раствора нами предполагалось [3, 4], что функция распределения частиц по их размерам в ходе этого процесса все время имеет максимум, соответствующий радиусу частиц не слишком превышающему критический радиус.

Обсуждаемый подход может быть применим лишь для систем с исходным пересыщением $x_t > x_c$. В то же время классическая теория нуклеации Гиббса – Фольмера [15] применяется для расчетов скорости флуктуационного образования критических зародышей в системах с относительно малыми пересыщениями $x_t < x_c$. Можно ожидать, что в области пересыщений $x_t \approx x_c$ оба эти подхода должны давать аналогичные результаты. В частности, приблизительно к одному результату должен приводить расчет самой величины критического пересыщения x_c (данная работа посвящена рассмотрению этого вопроса). Цель работы – вывод формулы для расчета критического пересыщения. При этом мы считаем, что это пересыщение должно соответствовать лабильному (по терминологии Оствальда [15]) состоянию раствора и рассматриваем случай образования только твердых, а не жидких (или газообразных) частиц, т.е. образование золей.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим замкнутую гомогенную пересыщенную двухкомпонентную систему при температуре T и давлении p, состоящую из N_s молекул растворителя и N_t молекул растворенного вещества. Для определенности будем говорить о пересыщенном растворе и предполагать раствор разбавленным, т.е. таким, в котором $N_s \gg N_t$ (что означает, что вещество малорастворимо). Учитывая это неравенство, будем считать объем системы V равным объему растворителя. Такая система, являясь метастабильной, со временем переходит в гетерогенное состояние золя твердых коллоидных частиц. В рамках термодинамики малых систем изменение потенциала Гиббса дисперсной системы в процессе при постоянных p, T и N_s имеют вид [6]

$$dG = \mu' dN + \mu_p dN_p + \mu N_p d\bar{n}, \qquad (1)$$

где $N \le N_t$ – число молекул в растворе, N_p – суммарное число коллоидных частиц, $\bar{n}$ – среднее число молекул в них. Величину $\bar{n}$ будем называть далее средним размером частицы. Выражение для расчета химического потенциала частиц (μ_p) в случае невзаимодействующих частиц запишем как [6]

$$\mu_p(p, T, X_p, \bar{n}) = kT\ln X_p + \psi_p(p, T, \bar{n}), \quad (2)$$

где $X_p = N_p/N_s \ll 1$. Химический потенциал растворенных молекул –

$$\mu'(p, T, X) = kT\ln x + \mu_0(p, T), \quad (3)$$

где $X = N/N_s \ll 1$, $x = X/X_0$ – пересыщение раствора, $X_0 = N_0/N_s$ – концентрация, а N_0 – число растворенных молекул в насыщенном растворе, μ_0 – их химический потенциал, равный таковому в массивной фазе. В (1) также введен химический потенциал (μ) молекул, входящих в дисперсную фазу [6]

$$\mu(p, T, \bar{n}) = \left(\frac{\partial\mu_p}{\partial\bar{n}}\right)_{N_p, p, T} = \left(\frac{\partial\psi_p}{\partial\bar{n}}\right)_{p, T}. \quad (4)$$

Поскольку в замкнутой системе выполняется условие сохранения числа молекул

$$\bar{n}N_p + N = N_t, \quad (5)$$

то

$$dG = (\mu_p - \bar{n}\mu')dN_p + (\mu - \mu')N_p d\bar{n}. \quad (6)$$

Таким образом, термодинамический потенциал системы $G(\bar{n}, N_p)$ можно рассматривать как функцию двух переменных, в качестве которых в (6) выбраны N_p и $\bar{n}$.

Ниже мы будем считать, что не известная нам и изменяющаяся по ходу процесса нуклеационного взрыва функция распределения частиц по их размерам $P_n = N_{pn}/N_p$, где N_{pn} – число частиц в системе, состоящих из n молекул ($n > 1$), все время имеет форму достаточно узкого пика с максимумом при $n = \bar{n}$. В таком приближении, пренебрегая энтропийным вкладом, связанным с разбросом частиц по размерам, и считая, что все частицы имеют размер $n = \bar{n}$, используем для μ_p и μ выражения, полученные для несжимаемого вещества [5] монодисперсной системы (N, p, T-модель). Считая частицы сферами радиуса R и рассматривая их поверхностную энергию (U) в справедливом при $n \gg 1$ приближении $U = 4\pi R^2\alpha = \alpha s n^{2/3}$, где α – коэффициент поверхностного натяжения, не зависящий от R, $s = 4\pi r^2$, r – радиус молекулы, удовлетворяющий соотношению $R^3 = r^3 n$, в случае твердых частиц имеем [5]:

$$\mu_p(\bar{n}) \cong -kT\ln\frac{aV(kT)^3\bar{n}^4}{N_p} + \alpha s\bar{n}^{2/3} + \bar{n}\mu_0, \quad (7)$$

$$\mu(\bar{n}) \cong \mu_0 + \frac{2\alpha s}{3\bar{n}^{1/3}} - \frac{4kT}{\bar{n}}, \quad (8)$$

где $a = (0.4)^{3/2}64\pi^5(Mr)^3/\hbar^6$, $\hbar$ – постоянная Планка, M – масса молекулы. Отметим, что формулы (7) и (8) не годятся для случая жидких или газообразных коллоидных частиц [16, 17].

Как было показано Гиббсом, работа образования (A) в неограниченном объеме пересыщенного раствора единственной частицы критического радиуса R_c равна одной трети ее поверхностной энергии: $A = 4\pi R_c^2\alpha/3 = \alpha s n_c^{2/3}/3$. В случае, когда такой процесс происходит при постоянных давлении p и температуре T эта работа равна изменению энергии Гиббса системы (G) при образовании этой единственной частицы: $A = \Delta G$. Поскольку $A > 0$, то ее (или величину ΔG) можно рассматривать как энергетический (свободно энергетический) барьер при образовании частицы радиуса, равного или больше критического радиуса. В слабо пересыщенном растворе критический радиус велик и соответственно велик энергетический барьер образования критического зародыша. Это приводит к малой скорости их образования. С ростом пересыщения энергетический барьер быстро уменьшается, что легко объясняет наблюдающееся в эксперименте экспоненциально быстрое увеличение скорости образования критических зародышей и ускорение выпадения осадка. В то же время при сильном увеличении пересыщения в термодинамический потенциал замкнутой системы дает все больший относительный вклад энтропия броуновского поступательного, а в случае твердых частиц и вращательного движения образующихся в ней зародышевых частиц.

Учет энтропийного вклада приводит к тому, что в выражениях для химических потенциалов (7), (8) появляются отрицательные слагаемые [4, 5]. В результате этого изменение потенциала Гиббса дисперсной системы, состоящей из частиц, средний радиус которых равен критическому ($\bar{n} = n_c$), при образовании в ней еще одной частицы критического радиуса приобретает вид

$$\frac{\Delta G}{kT} = \frac{\mu_p - n_c\mu}{kT} = \frac{bn_c^{2/3}}{2} - \ln\frac{V\tau n_c^4}{N_p}, \quad b = \frac{2\alpha s}{3kT}, \quad (9)$$

где $\tau = a(kT)^3/e^4$. Здесь учтено, что процесс (6) происходит при условии $\mu' = \mu$.

Число частиц в системе N_p не может превышать [4] некоторого их максимального количества $N_{p\,max}$. Поэтому, как видно из (9), при достаточно малых значениях коэффициента поверхностного натяжения и достаточно больших пересыщениях (малых n_c) работа образования критической частицы (образование которых максимально не выгодно) может стать достаточно малой и даже отрицательной величиной. Таким образом, образование даже таких частиц может стать энергетически выгодным ($\Delta G < 0$). В последнем случае, наоборот, не выгодным должен стать как раз обратный процесс исчезновения частиц (и поэтому величину $|\Delta G|$ можно называть энергетическим барьером этого процесса). Например, в случае образования золей аморфного кремнезема в воде [4] при пересы-

щениях порядка критического неравенство $\Delta G < 0$ соответствует размеру $n_c < n_s \approx 130$. Физический смысл величины n_s заключается в том, что в рамках приближения (7) при пересыщениях порядка критического потенциал Гиббса системы $G = G(\bar{n}, N_p)$ при $\bar{n} = n_s$ имеет седловую точку [4], положение которой соответствует условию $dG = 0$ и как следует из (6) и (3), (7), (8) определяется равенствами

$$\frac{\mu' - \mu}{kT} = \ln x - \frac{b}{n_s^{1/3}} + \frac{4}{n_s} = 0, \qquad (10)$$

$$\frac{\mu_p - n_s\mu}{kT} = \frac{bn_s^{2/3}}{2} - \ln\frac{V\tau n_s^4}{N_p} = 0. \qquad (11)$$

Отметим, что координата n_s этой точки в области $x_t \approx x_c$ слабо изменяется при вариации общего пересыщения x_t [4]. Численное значение величины n_s в основном определяется значением приведенного коэффициента поверхностного натяжения b (10), (11).

Казалось бы, исчезновение энергетического барьера должно вести только к резкому увеличению скорости образования критических частиц и, как следствие, к резкому увеличению в системе их числа (N_p). Однако в замкнутой системе в такой ситуации возникает необходимость учета ограничений, накладываемых на рост N_p законом сохранения количества растворенного вещества. В рамках модели нуклеационного взрыва, который происходит при соблюдении условия $\mu' = \mu$ (для критических частиц по ходу их образования все время выполняется уравнение Гиббса – Томсона (10)), баланс массы описывается уравнением (5) при $\bar{n} = n_c$. Таким образом, из (5) следует, что число критических частиц N_p и критический радиус n_c (т.е. концентрация раствора) связаны между собой соотношением

$$n_c N_p(n_c) = N_t - N_0 \exp\left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{4}{n_c}\right). \qquad (12)$$

Отметим, что (12) может быть верным лишь при достаточно большой скорости образования критических частиц. Необходимо принимать во внимание, что частицы, образовавшиеся ранее текущего момента времени, за счет непрерывного неравновесного процесса их роста могут иметь радиус заведомо превышающий текущий критический радиус n_c несмотря на то, что последний в ходе процесса уменьшения концентрации раствора тоже должен непрерывно увеличиваться. В частности, в случае достаточно большой скорости неравновесного процесса средний размер частиц $\bar{n}$ может в какой-то момент времени даже превысить величину n_s (это означает, что система в этот момент фактически преодолеет седловую точку).

Функция $N_p(n_c)$, при некотором значении $n_c = m$ имеет максимум $N_p(m) = N_{p\,max}$, положение которого определяется уравнением

$$n_c N_p' = -N_p(n_c) + \\ + \frac{N_0}{3n_c}\left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{12}{n_c}\right)\exp\left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{4}{n_c}\right) = 0. \qquad (13)$$

В отличие от n_s с ростом исходного пересыщения x_t величина $m(x_t)$ быстро уменьшается [4]. Поэтому при пересыщениях x_t выше некоторого значения x_c будет выполняться неравенство $m(x_t) < n_s(x_t)$. Что же касается самой величины x_c, то условием для ее нахождения очевидно является равенство корней уравнений (11) и (13) $m(x_c) = n_s(x_c)$. Иными словами, одновременное выполнение этих уравнений, дает возможность найти величину x_c. Отметим, что для золя кремнезема в воде численный расчет [4] дает значение $x_c = 2.625$, что порядка критического пересыщения для данной системы.

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Из вышеизложенного следует, что в области пересыщений $x_t > x_c$ в случае, если процесс протекает так, что число частиц критического размера растет достаточно быстро, дисперсная система таких частиц в ходе этого процесса оказывается в той части седловой поверхности $G(\bar{n}, N_p)$, где $N_p = N_{p\,max}$, а $\bar{n} = m < n_s$. В таком случае далее возникают очевидные затруднения с переходом из этой области в область седловой точки, поскольку при таком переходе необходимо уменьшать число частиц в системе [4], а это в данном случае требует преодоления энергетического барьера ($|\Delta G|$ в расчете на одну исчезающую частицу). Иными словами, дисперсная система при пересыщениях $x_t > x_c$ может оказаться в состоянии относительной стабильности (метастабильности).

Вероятность перехода в это метастабильное состояние достаточно трудно рассчитать, поскольку ее величина определяется соотношением плохо поддающихся расчету скоростей процесса образования критических частиц и происходящего неравновесным образом процесса увеличения их размеров [4]. В то же время, понятно, что в точке $x_t = x_c$ эта вероятность заведомо равна нулю и проблема с ее расчетом снимается. При исходном пересыщении $x_t = x_c$ даже в случае, если предполагать, что в процессе нуклеационного взрыва скорость образования частиц критического радиуса чрезвычайно велика, так что дополнительным увеличением их размеров из-за вклада этого неравновесного процесса можно полностью пренебречь, в тот момент, когда их количество станет равным $N_{p\,max}$, дисперсная система окажется в седловой точке (и следовательно без каких-либо затрудне-

ний пройдет через нее), так как в этот момент средний размер частиц $\bar{n} = m$ будет равен n_s; т.е. в этот момент, наряду с (10), будут выполняться уравнения (11) и (13).

Итак, при пересыщении $x_t = x_c$ рассматриваемая система в любом случае должна быть лабильной относительно ее перехода в конечное состояние макроскопических частиц; т.е. введенная величина x_c имеет смысл критического пересыщения. Отметим, что ввиду неравновесности системы ее непосредственный переход в это конечное состояние может произойти и при пересыщении $x_t > x_c$. Вероятность такого перехода меньше единицы, и чем больше отклонение x_t от x_c, тем больше скорость нуклеации и соответственно тем меньше эта вероятность.

В ходе процесса нуклеационного взрыва, т.е. при выполнении условия (10) при любых $\bar{n}$ (а не только при $\bar{n} = n_s$) кроме равенства (5) появляется еще одна связь между независимыми переменными N, N_p и $\bar{n}$, что уменьшает их число до единицы. Если выбрать в качестве независимой переменной $\bar{n}$, то в этом процессе (6) приобретает вид

$$dG(\bar{n}) = (\mu_p - \bar{n}\mu)\frac{dN_p}{d\bar{n}}d\bar{n}. \qquad (14)$$

Функция $G(\bar{n})$ имеет экстремумы в тех точках, где обращается в нуль хотя бы один из стоящих в правой части (14) сомножителей (т.е. выполняется хотя бы одно из уравнений (11) или (13)) или точку перегиба, если они обращаются в нуль одновременно. Последнее означает, что одновременное выполнение уравнений (11) и (13) соответствует тому, что в процессе нуклеационного взрыва термодинамический потенциал системы $G(\bar{n})$ как функция от $\bar{n}$ имеет точку перегиба.

Величина критического пересыщения x_c соответствует такому исходному пересыщению x_t, при котором (11) и (13) выполняются одновременно. Однако для ее нахождения удобнее рассматривать уравнения (11)–(13) как систему трех уравнений с тремя неизвестными: n_c, N_p и $x_t = N_t/N_0$. Обозначим корни этой системы как m, N_{pm} и x_c соответственно. Подставляя величину N_p из (14) в (13) и (12) имеем:

$$x_c = \left(1 + \frac{b}{3m^{1/3}} - \frac{4}{m}\right)\exp\left(\frac{b}{m^{1/3}} - \frac{4}{m}\right), \qquad (15)$$

$$\frac{bm^{2/3}}{2} - \ln\left(\frac{3V\tau m^{16/3}}{bN_0}\left(1 - \frac{12}{bm^{2/3}}\right)^{-1}\right) + \frac{b}{m^{1/3}} - \frac{4}{m} = 0. \qquad (16)$$

Таким образом, задача сводится к решению уравнения (16).

Учитывая наше исходное приближение ($n \gg 1$), будем искать решение уравнения (16) в приближении

$$m/2 \gg 1 \gg 4/bm^{2/3}, \qquad (17)$$

когда в (16) двумя последними членами и малым членом под знаком логарифма можно пренебречь. Тогда вместо (16) имеем

$$\nu m^{2/3} = \beta\ln(\nu m^{2/3}), \qquad (18)$$

где $\nu = (3V\tau/bN_0)^{1/8}$, $\beta = 16\nu/b = 16(3V\tau/N_0)^{1/8}/b^{9/8}$.

Величина a даже для небольших молекул очень велика. Поэтому имеющая размерность частичной концентрации величина τ при $T \approx 300$ K также очень велика (например, при $T = 300$ K для аморфного кремнезема, принимая, что его плотность равна 2400 кг/м^3, получим $\tau = 7 \times 10^{35}$ м$^{-3}$, а для воды $\tau = 1.5 \times 10^{34}$ м$^{-3}$). Эта величина должна превосходить насыщенную концентрацию N_0/V примерно на десять порядков (и более для малорастворимых веществ или паров). Поэтому слабо зависящая от своих аргументов функция ν велика по сравнению с единицей. Например, для паров воды и водного раствора аморфного кремнезема $\nu \approx 30$. Отсюда следует, что величина $\beta \gg 1$ даже для достаточно больших значений $b < 50$.

Уравнение (18) при $\beta > e$ имеет два корня. Очевидно, что при $\beta \gg 1$ меньший из них должен быть порядка единицы, т.е. $\nu m^{2/3} \approx 1$ или $m \approx \nu^{-3/2} \approx \approx 0.01 \ll 1$, что не имеет физического смысла. Таким образом, уравнение (18), а следовательно и описывающая лабильное состояние система (11)–(13), имеет фактически единственное решение

$$m^{2/3} = \frac{16}{b}(1 + y(\beta))\ln\beta, \qquad (19)$$

где введены очень медленно меняющаяся ограниченная положительная при $\beta > e$ функция $y(\beta)$ и корень уравнения $\ln\ln\beta + \ln(1 + y(\beta)) = y(\beta)\ln\beta$. Легко показать, что функция $y(\beta) = 0$ при $\beta = e$ и на бесконечности, имеет максимум $y_{max} = y(\exp(e - 1)) = = (e - 1)^{-1}$, а при $\beta \gg 1$ (с хорошей точностью) равна $y(\beta) = (\ln\beta - 1)^{-1}\ln\ln\beta$.

Результаты численного расчета по (16) и для сравнения по (18) для различных значений безразмерного коэффициента поверхностного натяжения b приведены в таблице для значений $b \geq 1$. Таблица составлена для случая образования золя аморфного кремнезема в воде при $T = 300$ K, однако, поскольку величина $\ln\beta$ чрезвычайно слабо зависит от иных (чем b) физических параметров системы (T, a, N_0/V), то практически такие же числа получились бы и для других систем и температур. Например, для случая образования твердых частиц при конденсации в камере Вильсона находящихся в газе–носителе пересыщенных паров

Результаты расчетов по (16) для различных значений безразмерного коэффициента поверхностного натяжения b

b	$\ln\beta$	$y(\beta)$	n_0	$m(16)$	$m(19)$	x_c	$b^{3/2}/\ln x_c$
1	6.23	0.34	570	1544	1544	1.116	9.1
2.718	5.1	0.4	114	265.6	267.6	1.693	8.51
4	4.68	0.43	54	131.3	134.0	2.625	8.29
6	4.22	0.46	30	61.0	64.1	6.20	8.05
10	3.65	0.5	12.5	21.3	24.7	61.67	7.7

воды при температурах ниже температуры ее замерзания.

Для сравнения на рисунке приведены графики, полученные тем же способом, что и в [4], функции $\Delta G(\bar{n}) = G(\bar{n}) - G_0$ для золя кремнезема с использованием приведенного в таблице рассчитанного при $b = 4$ значения $x_t = x_c = 2.625$. Здесь G_0 – потенциал Гиббса системы в ее конечном состоянии макроскопических частиц при полностью снятом пересыщении. При таком значении x_t функция $G(\bar{n})$ действительно имеет точку перегиба (рисунок). Ее положение легче всего определить по положению точки максимума приведенной на том же рисунке функции, описывающей число частиц в системе $N_p(\bar{n})$.

Уравнение (18) и полученная на его основе формула (19) справедливы лишь в случае $b \le 10$ (таблица), поскольку иначе нарушается одно из неравенств (17) (первое), т.е. в случае достаточно малых коэффициентов поверхностного натяжения и размеров молекул ($\alpha s \le 15kT$), например, паров воды ($b \approx 5.5$) и низкомолекулярной органики или водных суспензий аморфного кремнезема, для которого $s \approx 6 \times 10^{-19}$ м^2, $\alpha \approx 50$ мДж/м^2 [7], $b \approx 4$. В лабильной системе на этапе увеличения в ней числа частиц их масса увеличивается незначительно (таблица), примерно в 2–3 раза (от n_0 до m). Кроме того (15) при $1 \le b \le 10$ практически сводится к следующей простой зависимости

$$\ln x_c \approx b^{3/2}/8.4 \approx (b/4)^{3/2}. \qquad (20)$$

Нетрудно видеть, что это связано с тем, что при малых b входящая в (15) величина $b/3m^{1/3} < 1$ (см. таблицу). Действительно, при выполнении этого условия из (15), (17) и (19) имеем

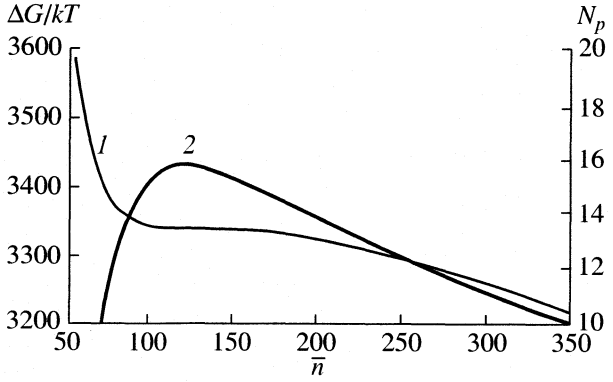
$$\ln x_c \approx \frac{4b}{3m^{1/3}} = \frac{b^{3/2}}{3((1 + y(\beta))\ln\beta)^{1/2}}. \qquad (21)$$

Прямая пропорциональная зависимость между $\ln x_c$ и $b^{3/2}$ связана с тем, что в отличие от числителя знаменатель формулы (21) представляет собой весьма медленно меняющуюся функцию приведенного коэффициента поверхностного натяжения b.

Проведем теперь сравнение величины x_c с аналогичной по смыслу величиной, получаемой в классической теории флуктуационного образования зародышей Фольмера. Эта теория хорошо описывает экспериментальные данные по конденсации в камере Вильсона находящихся в газеносителе пересыщенных паров воды, спиртов и других органических веществ, имеющих относительно небольшие значения коэффициентов поверхностного натяжения. В ее рамках [15, 18] число жидких или твердых зародышей (Jt), возникающих в одном кубическом сантиметре за время пребывания в состоянии наивысшего пересыщения (t)

$$Jt = At\exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3\nu^2}{3(kT)^3(\ln x)^2}\right) = At\exp\left(-\frac{b^3}{2(\ln x)^2}\right), \qquad (22)$$

где $\nu = 4\pi r^3/3$, $x = p/p_0$, p_0 и p – давление насыщенного и пересыщенного пара соответственно. Предполагается, что предэкспоненциальный множитель A слабо зависит от давления и температуры и равен примерно числу двойных соударений молекул пара в кубическом сантиметре за 1 с, $A \approx 10^{25}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$ [15]. Величина Jt резко изменяется с ростом пересыщения пара x, и при его повышении до некоторого критического значения x_c система стано-



Изменения потенциала Гиббса $(G - G_0)/kT$ (*1*) небольшой замкнутой подсистемы вода – кремнезем (N_t = = 10 000) и числа частиц (N_p) в ней (*2*) как функции от $\bar{n}$ при $b = 4$ и $x_t = 2.625$.

вится в практическом отношении нестабильной. Характерное время ее жизни в гомогенном состоянии становится сравнимым со временем наблюдения. Считая, что такая нестабильность соответствует величине $J = J_c$ для x_c из (22) получим

$$\ln x_c = b^{3/2}/(2\ln(A/J_c))^{1/2}. \qquad (23)$$

Из теории Фольмера тоже следует прямая пропорциональность между величинами $\ln x_c$ и $b^{3/2}$, т.е. формулы (23) и (21) находятся в качественном соответствии друг с другом. Кроме того, как и знаменатель (21) знаменатель в (23) представляет собой очень медленно изменяющуюся функцию входящих в него параметров. Так, при изменении скорости образования зародышевых частиц J_c в широком диапазоне, например, от 1 до 10^{18} см$^{-3}$ с$^{-1}$ при $A = 10^{25}$ см$^{-3}$ с$^{-1}$ его значение изменяется всего лишь в 2 раза (от 10.7 до 5.7). Из проведенной оценки следует, что коэффициент пропорциональности между величинами $\ln x_c$ и $b^{3/2}$ в (23) равен ~1/8. Формула (21) дает такой же коэффициент пропорциональности.

Из вышеизложенного следует, что термодинамический подход к описанию коллоидно-дисперсной системы дает возможность независимого и прямого расчета величины критического пересыщения x_c. В рамках классических представлений всегда предполагается, что x_c это такое пересыщение, выше которого дисперсная система в любом случае является абсолютно лабильной системой. В то же время, рассчитанная нами для случая систем, имеющих относительно небольшую величину приведенного коэффициента поверхностного натяжения $b \le 10$, величина x_c имеет несколько другой физический смысл. Такие системы обладают свойством лабильности лишь в некотором диапазоне пересыщений вблизи критического, а при более высоких пересыщениях теряют лабильность, переходя в высокодисперсное метастабильное состояние. Величина x_c здесь играет фактически роль границы между двумя (докритической и сверхкритической) областями метастабильности коллоидно-дисперсной системы. Действительно, хотя при пересыщении $x_t > x_c$ ввиду неравновесности системы переход в ее конечное состояние (макроскопическая фаза плюс насыщенный раствор) и может произойти, вероятность непосредственного перехода в это конечное состояние меньше единицы, поскольку в данном случае существует возможность образования (кинетически) устойчивого промежуточного состояния дисперсной системы [4]. Поэтому величину критического пересыщения в рассматриваемых здесь системах можно истолковывать также и как такое пересыщение, выше которого возможно образование высокодисперсных метастабильных золей и называть ее критическим пересыщением золеобразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-65315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. Boston: Academic Press, 1990. 312 p.
2. *Stober W., Fink A., Bohn E.* // J. Coll. Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
3. *Восель С.В., Пуртов П.А.* // Докл. АН. 2001. Т. 337. № 5. С. 647.
4. *Восель С.В., Пуртов П.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1956.
5. *Hill T.L.* Thermodynamics of small systems. N.Y., Amsterdam: Benjamin, 1963. Part 1. 171 p.
6. *Hill T.L.* Thermodynamics of small systems. N.Y., Amsterdam: Benjamin, 1964. Part 2. 210 p.
7. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.
8. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
9. *Конобеевский С.Т.* // ЖЭТФ. 1943. Т. 13. Вып. 6. С. 185.
10. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
11. *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 482.
12. *LaMer V. K., Dinegar R. H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4847.
13. *LaMer V.K.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 1270.
14. *Park J., Privman V., Matijevic E.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11630.
15. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
16. *Reiss H., Katz J. L., Cohen E. R.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
17. *Reiss H., Bowles R.K.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 7501.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1964. Т. 5. 567 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 543–549

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 538.975_L-B:935

НАПРАВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В БИСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ФИТОХЛОРИН-ФУЛЛЕРЕНА И ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА

© 2004 г. А. С. Алексеев*, И. Н. Домнин**, Н. В. Ткаченко***, Х. Лемметюйнен***, Х. Стубб****

*Российская академия наук, Институт общей физики, Москва

**Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет

***Институт химии материалов, Технологический университет Тампере, Финляндия

****Физический факультет, Университет Або Академи, Турку, Финляндия

Поступила в редакцию 23.05.2003 г.

Бислойные структуры Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), включающие монослой донорно-акцепторной диады фитохлорин-фуллерена и монослой частично полимеризованных молекул диацетиленового спирта, использованы для изучения межслойного направленного переноса фотоиндуцированного электрона. Установлено, что при фотовозбуждении фитохлорина (донора) наблюдается направленный двухступенчатый перенос электронов сначала от фитохлорина к фуллерену, а затем от полимеризованного диина на катион фитохлорина. Отмечено, что по сравнению с монослоем диады в такой бислойной структуре возрастает расстояние между разделенными зарядами и увеличивается время жизни этого состояния. Обнаружены зависимости фотовольтаических откликов образцов от формы полидиацетилена (красная или голубая) и от степени полимеризации монослоя мономеров диина. Обсуждены две модели фотохимических реакций.

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к конструированию донорно-акцепторных молекулярных систем и изучению в них фотоиндуцированного разделения и направленного переноса зарядов [1–4]. Результаты таких исследований могут быть использованы при создании молекулярных устройств с заданными свойствами путем расположения отдельных молекул в определенной последовательности. Открытие и практическое использование фуллеренов в значительной степени способствовали прогрессу в этом направлении [5–11]. Фуллерен C_{60} является активным акцептором, способным принять до шести электронов [12]. Учитывая слабое оптическое поглощение фуллерена при создании донорно-акцепторной системы, электронный донор подбирается с достаточным поглощением в видимой области спектра. Так была синтезирована донорно-акцепторная диада, состоящая из фитохлорина и фуллерена, (ФхФл) [13]. Фотохимия диады детально исследована в растворах [14]. Показано, что при поглощении фотона фитохлорином световая энергия превращается в энергию электростатическую посредством внутримолекулярного переноса электрона от фитохлорина к фуллерену.

Синтезированная диада представляет собой амфифильную систему, включающую гидрофобный фуллерен и ковалентно связанный с ним гидрофильный фитохлорин. Это позволяет использовать диаду для приготовления методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) упорядоченных и однородно ориентированных молекулярных пленок, на которых проведены исследования направленного фотоиндуцированного переноса электрона от фитохлорина (донор) к фуллерену (акцептор) путем измерения временной зависимости напряжения смещения, возникающего в результате образования пары разделенных зарядов (электрон–дырка). Такое состояние носит название Максвелловского заряда смещения [15]. В эксперименте данный метод позволил получить прямую информацию о перемещении электрона в направлении, перпендикулярном плоскости пленки ЛБ.

В бислойных структурах, состоящих из монослоя молекул ФхФл диады и монослоя поли(3-гексилтиофена) (вторичный донор), фотовольтаические отклики зависят как от ориентации молекул диады, так и от порядка следования монослоев в структуре образца друг за другом [16].

Цель настоящей работы – приготовление ЛБ-структур, в которых возможно не только наблюдать направленный перенос фотоиндуцированных зарядов с временным разрешением, но и воздействовать на характеристики данного процесса путем изменения свойств монослоя вторичного донора. Для этого к монослою молекул до-

норно-акцепторной диады был добавлен монослой молекул диацетиленового спирта. Выбор молекул производной диацетилена для получения монослоя вторичных доноров обусловлен в первую очередь уникальными оптическими свойствами диинов [17]. В зависимости от условий УФ-облучения диинов полимеризация мономеров может происходить в красную (максимум полосы поглощения около 500 нм) или голубую (~630 нм) форму полимера [18]. Ожидалось, что изменение состояния вторичных доноров будет приводить к изменению фотоэлектрических характеристик образцов диада/диин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве растворителя для приготовления растворов использовался хлороформ аналитической степени чистоты (Merck). Октадециламин (ОДА) имел чистоту 99% (Sigma). Процедура приготовления диады фитохлорин-фуллерен подробно описана в работе [13]. Способ приготовления производной диацетилена, 6-гидрокси-2,4-гексадииниловый эфир гептадекановой кислоты, $C_{16}H_{33}CO_2CH_2(C{\equiv}C)_2CH_2OH$, представлен в [19].

Приготовление ЛБ-структур. Для формирования ленгмюровских пленок и переноса их на твердые подложки использовали установку KSV LB 5000 (KSV Instruments Ltd., Финляндия). При изготовлении образцов для оптических измерений в качестве подложек применяли кварцевые пластинки, а для фотоэлектрических измерений применялись стеклянные пластинки, частично покрытые полупрозрачной проводящей пленкой, состоящей из индия и окиси олова (ITO-электрод). Перед нанесением ЛБ-пленок на подложки последние подвергались химической и плазменной очистке по стандартной технологии [20]. При подготовке субфазы использовали воду, очищенную с помощью фильтрующей системы Millipore Milli-Q (Millipore Corp., США), с добавлением 1 ммоля Na_2HPO_4 и 0.2 ммоля NaH_2PO_4, что давало величину pH ~ 6.5. Формирование монослоя молекул после их распределения на поверхности субфазы осуществлялось с помощью двух барьеров ванны, двигавшихся навстречу друг другу со скоростью 10 мм/мин. Сформированные монослойные пленки переносились на подложки методом вертикального лифта при поверхностном давлении в слое 25 мН/м в случае ОДА и 30 мН/м в случае диина или смеси молекул диады и ОДА (молярное соотношение 3 : 7).

Полимеризация диацетилена. Полимеризация монослоев диацетилена в структурах образцов осуществлялась с помощью ртутной лампы ($\lambda_{макс}$ = = 254 нм) низкого давления мощностью 15 Вт с расстояния ~250 мм.

Нанесение верхних электродов. Непосредственно перед началом измерений фотовольтаических характеристик образца на его структуру, приготовленную на стеклянной подложке с ITO-электродом (нижним), наносили верхние электроды. Верхними электродами служили контактные площадки в виде полосок алюминия шириной 1 мм и толщиной 20 нм, которые получались с помощью масок при термическом распылении алюминия в вакууме (ниже 10^{-5} Торр) с расстояния ~300 мм. Скорость напыления составляла от 0.5 до 0.7 нм/с. Скорость напыления и толщина напыленного слоя контролировались с помощью кварцевого датчика.

Спектры поглощения. Спектры поглощения образцов, приготовленных на кварцевых подложках, записывали и анализировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC.

Измерение заряда смещения с временным разрешением. Для измерения заряда смещения, возникавшего при оптическом возбуждении образца, использовали устройство, описанное ранее в [21–23]. Здесь регистрировали напряжение, появляющееся на электродах в результате перемещения зарядов в ЛБ-структуре в направлении нормали к плоскости подложки. Исследуемые образцы имели следующую структуру: стеклянная подложка/ITO-электрод/9 слоев ОДА/монослой диина/монослой смеси молекул диады и ОДА/20 слоев ОДА/Al-электрод. Активными в такой структуре являются слои диина и диады. Перенос монослоя на подложку мог осуществляться как при перемещении подложки из воздуха в субфазу (вниз), так и в обратном направлении (вверх). Это позволяет получать пленочные структуры с различной ориентацией молекул донорно-акцепторной диады и диина по отношению к поверхности ITO-электрода. Величина перекрытия верхнего и нижнего электродов устанавливалась с помощью механической маски, через которую происходило напыление алюминия и составляла от 3 до 10 мм^2. В этих условиях электрическая емкость образцов оказалась менее 10 нФ. Темновая проводимость образцов незначительна, а типичное сопротивление превышает величину 10^9 Ом. Благодаря значительной величине входного сопротивления усилителя (100 МОм или 10 ГОм) измерения Максвелловского заряда смещения проводили в фотовольтаическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 0.01 с или 1 с соответственно. Таким образом, амплитуды сигналов прямо пропорциональны числу зарядов и их смещению в направлении, перпендикулярном плоскости пленочной структуры. Для оптического возбуждения образцов использовался лазер на красителях с длиной волны излучения 670 нм, который накачивался с помощью второй гармоники Nd:YAG-лазера с модулированной добротностью. Ширина импульса возбуждения составляет 10 нс и определяет временное разрешение системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЛБ-пленки. Условия формирования монослоев диина и смеси молекул диады и ОДА, а также их переноса на твердые подложки описаны ранее в работах [15, 24, 25].

Исследования ряда дииновых спиртов, модифицированных в гидрофобной части молекулы, показали высокую активность молекул выбранной производной диацетилена в реакции топохимической фотополимеризации в ЛБ-пленках [25, 26]. Важно отметить, что процедура приготовления монослоя диина при формировании полной структуры образца существенным образом влияет на результаты последующей фотополимеризации диина и, в конечном счете, на функциональные свойства исследуемых образцов. Ранее было показано, что мономерные молекулы дииновых спиртов в ЛБ-пленках под действием УФ-облучения переходят в состояние полидиацетилена так называемой красной формы уже при малых дозах облучения [25]. Считалось, что отсутствие голубой формы полимера в таких пленках обусловлено, в основном, достаточно плотной упаковкой мономеров и малым расстоянием между диацетиленовым фрагментом молекулы и поверхностью подложки. Это существенно ограничивает подвижность мономеров в процессе полимеризации и возможность образования более протяженных цепей сопряжения полимера, характерных для голубой формы [18].

В данной работе в результате УФ-облучения образцов, имевших в своей структуре монослой мономеров производной диацетиленового спирта, оказалось возможным получать как красную, так и голубую форму полидиацетилена. Последовательность переноса монослоев активных молекул на твердые подложки одинакова для большинства образцов. На подложку с девятью изолирующими слоями ОДА (гидрофобная поверхность) при ее перемещении из воздуха в субфазу (вниз) наносили монослой мономеров диина. Затем поверхность субфазы очищали и на нее наносили смесь молекул диады ФхФл и ОДА. После формирования монослоя смеси подложку перемещали из субфазы на воздух (вверх) и пленку переносили на поверхность образца. Последовательность активных молекул в такой структуре в направлении нормали к плоскости подложки была следующей: диацетилен (вторичный донор) – фитохлорин (первичный донор) – фуллерен (акцептор). Такая последовательность в расположении активных молекул наиболее предпочтительна при изучении процесса направленного фотоиндуцированного переноса заряда в бислойной структуре [16]. Последние этапы приготовления полной структуры образца – нанесение двадцати изолирующих монослоев ОДА и верхних Al-электродов.

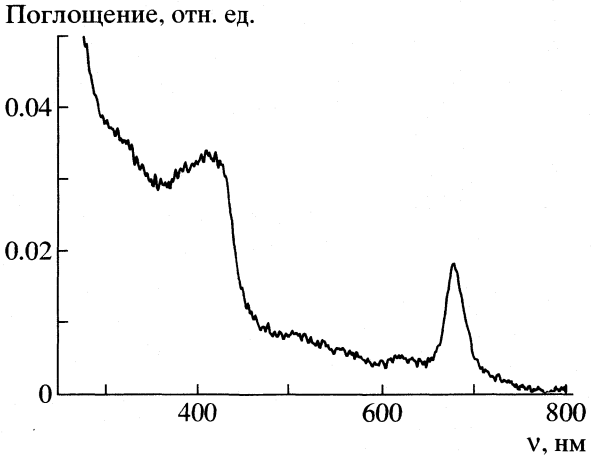


Рис. 1. Спектр поглощения ЛБ-монослоя смеси молекул донорно-акцепторной диады и октадециламина (молярное отношение 3 : 7).

При проведении экспериментов обнаружено, что небольшое изменение в технологии приготовления образца приводит к существенному изменению результатов измерений фотовольтаического отклика. В процессе приготовления ряда образцов после переноса на подложку с девятью слоями ОДА монослоя мономеров диина (движение образца из воздуха в субфазу) поверхность водной субфазы очищали. Затем образец перемещали из субфазы через ее чистую поверхность в воздушную атмосферу. После 30 мин просушивания при комнатной температуре образец снова погружали в водную субфазу. Далее приготовление полной структуры образца продолжалось по обычной схеме, т.е. осуществлялся последовательный перенос монослоя смеси диады и ОДА (вверх) и 20 слоев ОДА. Влияние таких изменений в технологии приготовления образцов на результаты оптических и фотоэлектрических измерений описано ниже.

УФ-облучение структур. УФ-облучение образцов осуществлялось непосредственно после приготовления структур, но перед нанесением верхних электродов. Время облучения варьировалось от 30 с до нескольких минут.

Спектры поглощения образцов. Спектр поглощения ЛБ-пленки смеси молекул диады и октадециламина показан на рис. 1. В спектре отчетливо видны две полосы (в области 680 и 430 нм), соответствующие первому и второму возбужденному синглетному состоянию фитохлорина, известные как полоса *Q* и полоса Soret [15] соответственно. Следует отметить, что облучение таких пленок УФ-светом в течение 10 мин не приводит к каким-либо заметным изменениям их спектров поглощения.

Спектр поглощения монослоя диина существенно зависит от условий переноса монослоя мо-

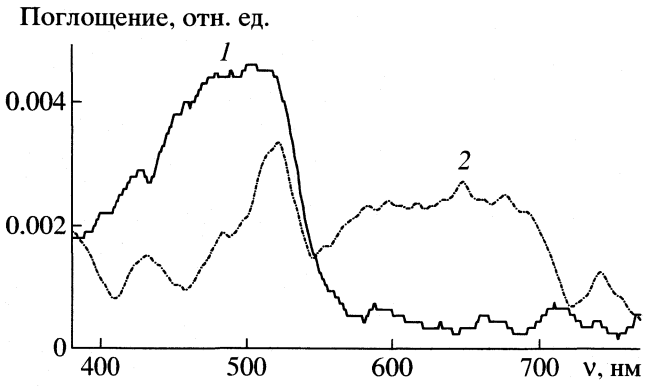


Рис. 2. Спектры поглощения монослоя частично полимеризованных молекул диина: *1* – красная форма полимера, *2* – голубая форма полимера.

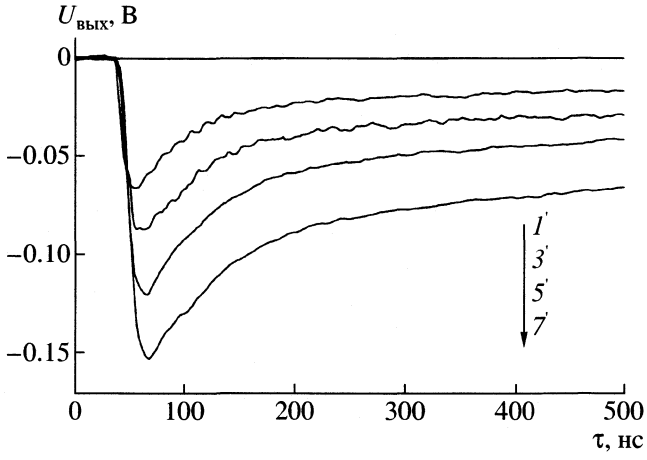


Рис. 3. Фотовольтаические отклики бислойных структур при наличии красной формы полимера в слое вторичного донора. Амплитуда сигнала растет с увеличением дозы УФ-облучения монослоя диина.

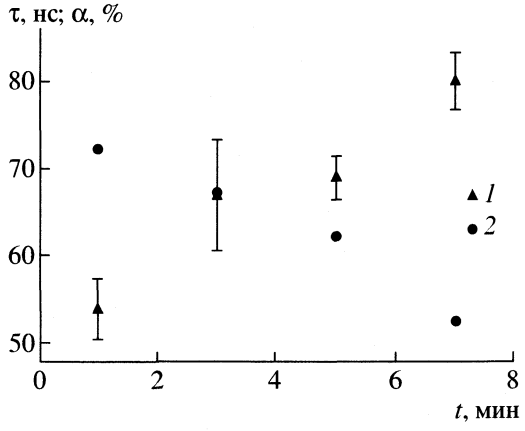


Рис. 4. Изменения времени жизни τ (*1*) и относительной амплитуды α (*2*) быстрой компоненты фотовольтаического сигнала в зависимости от дозы УФ-облучения монослоя диина (*t* – время облучения).

номеров на твердую подложку, состояния поверхности подложки и наличия или отсутствия верхних изолирующих слоев ОДА в структуре образца перед его облучением УФ-светом.

В данных экспериментах образцы, приготовленные по обычной схеме (см. выше) и подвергнутые УФ-облучению, имеют в своей структуре монослой частично полимеризованных диинов с красной формой полимера, $П_к$ (рис. 2, спектр *1*). В то же время, как отмечалось выше, внесение небольших изменений в технологический процесс приготовления образцов позволяет получать ЛБ-структуры, в которых под действием УФ-облучения в монослое диина образуется преимущественно голубая форма полидиацетилена, $П_г$ (рис. 2, спектр *2*). Необходимо отметить, что *Q*-полоса поглощения диады и полоса поглощения красной формы полимера существенно разнесены по шкале длин волн, в то время как *Q*-полоса диады практически попадает в область поглощения голубой формы полимера. Это означает, что при наличии только красной формы полимера возможно селективное возбуждение хромофора фитохлорина (670 нм). В случае же голубой формы полидиацетилена происходит одновременное фотовозбуждение фитохлорина (первичный донор) и полимера (вторичный донор).

Фотовольтаические отклики образцов. В настоящей работе результаты измерений фотовольтаических сигналов на бислойных структурах диин/диада зависели от формы полидиацетилена, возникавшей в монослое вторичного донора в результате частичной фотополимеризации мономеров диина, а также от дозы УФ-облучения образцов.

На рис. 3 представлены фотовольтаические отклики образцов, в которых в результате предварительной фотополимеризации диинов в монослое вторичного донора образуется только красная форма полимера. Видно, что с увеличением дозы УФ-облучения и ростом доли полимеризованных молекул в монослое вторичного донора амплитуда фотовольтаического отклика бислойных структур при селективном фотовозбуждении фитохлорина возрастает.

В отдельной пленке ФхФл рекомбинация состояния $Фх^+Фл^-$ происходит, в основном, за время ~30 нс (т.н. быстрая компонента), хотя при этом затухание сигнала фотовольтаического отклика носит многоэкспоненциальный характер, что связано с миграцией электронов в слое фуллерена [15]. В бислойной структуре диин/диада положение еще более усложняется. На рис. 4 показаны изменения времени жизни и относительной амплитуды быстрой компоненты фотовольтаического сигнала в зависимости от дозы УФ-облучения образцов. С ростом степени полимеризации пленки диинов наблюдается рост времени жизни состояния с разделенными зарядами (быстрая ком-

понента). При этом растет полная амплитуда сигнала фотоотклика, а амплитуда сигнала быстрой компоненты уменьшается по отношению к полному сигналу. Увеличение времени жизни состояния с разделенными зарядами (быстрая компонента) по сравнению со случаем отдельного монослоя диады обусловлено увеличением расстояния, на которое переносится заряд при включении в процесс переноса вторичного донора – полидиацетилена. Однако в бислойной структуре доминирующая роль принадлежит долгоживущей компоненте времени жизни, поскольку дырка, появившаяся в полимере после перехода электрона на катион фитохлорина, может мигрировать по цепям полимера, значительно увеличивая время жизни состояния с разделенными зарядами в образце. Следует заметить, что процессы миграции зарядов происходят в плоскости ЛБ-пленки и не могут влиять на амплитуду фотовольтаических сигналов, но существенно влияют на время жизни состояния с разделенными зарядами.

Согласно модели двухступенчатого перехода [16], фотовозбужденный электрон переходит с фитохлорина на фуллерен: $ПФх^{*}Фл \longrightarrow ПФх^{+}Фл^{-}$ (внутримолекулярный переход), а затем электрон с полимера спонтанно переходит на катион фитохлорина: $ПФх^{+}Фл^{-} \longrightarrow П^{+}ФхФл^{-}$ (межслойный переход). Амплитуда фотовольтаического сигнала структуры $П_{к}ФхФл$ превосходит амплитуду сигнала структуры ФхФл [16] из-за увеличения расстояния между разделенными зарядами. Ее величина зависит от степени полимеризации монослоя диинов, так как с ростом числа полимеризованных мономеров растет количество двухступенчатых переходов электрона. Время жизни состояния с разделенными зарядами в структуре $П_{к}ФхФл$ оказалось значительно длиннее, чем в пленке диады, что обусловлено процессом миграции заряда по цепям сопряжения полимера. В структуре $П_{к}ФхФл$ короткоживущая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами зависит от количества полимеризованных диинов, играющих роль вторичных доноров в бислойной пленке. При малой степени полимеризации диинов, когда количество двухступенчатых переходов невелико, быстрая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами определяется, в основном, рекомбинацией состояния $Фх^{+}Фл^{-}$.

С ростом степени полимеризации монослоя диинов растет количество двухступенчатых переходов электрона, что приводит к росту значения быстрой компоненты времени жизни состояния с разделенными зарядами (рис. 4). Понятно, что в таких условиях численное значение этой компоненты – величина усредненная, учитывающая одновременную рекомбинацию по двум состояниям: $Фх^{+}Фл^{-}$ (там, где рядом с фитохлорином только мономеры диина) и $П_{к}^{+}ФхФл^{-}$ (там, где фитохлорин находится в контакте с полимером). Из рис. 4 следует, что усредненная короткоживущая компонента при рекомбинации состояния с переносом заряда в структуре $П_{к}ФхФл$ имеет время жизни более 80 нс при достигнутой в эксперименте степени полимеризации монослоя диинов. К сожалению, оценить количественно степень полимеризации мономеров диина в монослое вторичного донора образцов не представляется возможным из-за малой величины поглощения в монослое вторичного донора и значительного рассеяния света многослойной структурой образцов.

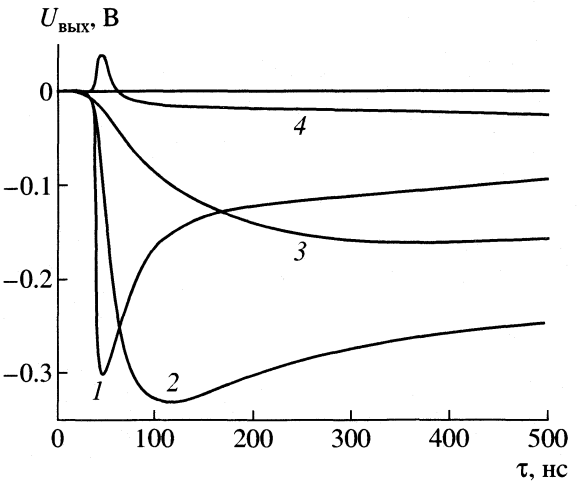


Рис. 5. Изменения характера фотовольтаических откликов бислойных структур (донор 2 – донор 1 – акцептор) с ростом количества полидиацетилена голубой формы в монослое вторичного донора (от кривой *1* к кривой *3*). Кривая *4* – отклик структуры: донор 2 – акцептор – донор 1.

При образовании в монослое диина под действием УФ-излучения преимущественно голубой формы полидиацетилена (рис. 2, спектр *2*), характер временных зависимостей фотовольтаического отклика образцов существенно меняется с увеличением доли полимеризованных молекул в слое вторичного донора (рис. 5). С увеличением степени полимеризации молекул диина (от кривой *1* к кривой *3*) заметно увеличивается время жизни состояния с разделенными зарядами, а нарастание сигнала фотовольтаического отклика наблюдается и после окончания действия импульса лазерного возбуждения.

Основной причиной наблюдаемого эффекта является одновременное фотовозбуждение фитохлорина (первичный донор) и полимера с голубой формой (вторичный донор). При малой степени полимеризации мономеров диина параметры затухания сигнала фотовольтаического отклика образца близки к параметрам образцов, состоявших только из монослоя диады [15]. Короткожи-

вущая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами ~30 нс и доминирует в сигнале фотоотклика, однако амплитуда сигнала от образца с голубым полимером больше. Появление небольшого количества вторичных доноров не может заметно повлиять на величину быстрой компоненты времени жизни, но полная амплитуда сигнала увеличивается за счет переходов фотовозбужденных электронов с образовавшегося полимера на катионы фитохлорина или непосредственно на фуллерен.

С увеличением времени УФ-облучения образца (рис. 5, кривая *2*) количество голубого полимера, способного поглотить фотоны возбуждающего излучения лазера, возросло. Результатом этого стало: а – некоторое уменьшение числа фотовозбужденных фитохлоринов из-за поглощения большего количества фотонов полимером; б – увеличение числа двухступенчатых переходов электрона; в – увеличение времени жизни состояния с разделенными зарядами (долгоживущая компонента) за счет миграции заряда и возбужденного состояния по полимерным цепям сопряжения.

При дальнейшем увеличении времени УФ-облучения монослоя диинов в образце, т.е. степени полимеризации монослоя диинов (рис. 5, кривая *3*), доля фотонов, поглощаемых полимером при фотовозбуждении образца, продолжает расти, а количество возбужденных фитохлоринов падает. Таким образом, количество двухступенчатых переходов электрона уменьшается. Это приводит к уменьшению амплитуды фотовольтаического отклика образца, более плавному нарастанию этого сигнала и увеличению времени жизни состояния с разделенными зарядами (рис. 5, кривая *3*). В конце концов, доминирующим в процессе переноса заряда здесь мог оказаться прямой переход электрона непосредственно с полимера на фуллерен, что должно привести к значительному росту времени жизни зарядов в разделенном состоянии.

Кривые *1–3* на рис. 5 измерены на образцах, имеющих следующую последовательность активных молекул: вторичный донор (голубой полимер) – первичный донор (фитохлорин) – акцептор (фуллерен). Когда же последовательность компонентов иная (вторичный донор – акцептор – первичный донор), характер зависимости фотовольтаического отклика от времени регистрации существенно меняется (рис. 5, кривая *4*). Здесь при фотовозбуждении образца конкурируют два пути переноса электрона с доноров на акцептор. Первый связан с быстрым переносом фотовозбужденного электрона от первичного донора (фитохлорина) на фуллерен (положительная часть сигнала). Второй соответствует переходу фотовозбужденного электрона с вторичного донора (голубого полимера) на фуллерен (сигнал отрицательный). Небольшая амплитуда сигнала обусловлена с одной стороны малым количеством фотовозбужденных фитохлоринов, а с другой стороны большой удаленностью вторичного донора от акцептора (на длину гидрофобной части молекулы диина), что снижает вероятность перехода электрона с вторичного донора на акцептор. Заметим, что время УФ-облучения образца, а, следовательно, и степень полимеризации мономеров диина в монослое, здесь такие же, как и в случае кривой *2*.

Обобщая результаты исследования, можно предложить две несколько отличные друг от друга модели поведения бислойных образцов.

Согласно первой модели изначально количество "работающих" вторичных доноров меньше количества диад. Однако с увеличением дозы УФ-облучения образца число вторичных доноров возрастает, что приводит к заметному увеличению времени жизни состояния с разделенными зарядами. Таким образом, с ростом числа вторичных доноров должно наблюдаться возрастание амплитуды долгоживущей компоненты фотовольтаического отклика образца и всего сигнала в целом. При этом амплитуда короткоживущей компоненты сигнала будет уменьшаться. Такую модель можно назвать моделью переключения, имея в виду, что добавление вторичного донора переключает режим функционирования диады из одной моды (короткоживущей) в другую (долгоживущую).

Вторую модель можно назвать моделью перестраиваемой моды. В этом случае вторичные доноры "перемещаются" ближе к диадам. Такой подход имеет смысл, поскольку в монослоях существуют распределения диад и вторичных доноров, а при увеличении плотности вторичных доноров (с ростом дозы УФ-облучения) эффективно уменьшается расстояние между диадами и донорами. Таким образом, в данном случае увеличение плотности вторичных доноров должно приводить к плавному росту среднего времени жизни состояния с разделенными зарядами, к увеличению амплитуды сигнала фотовольтаического отклика и к изменению кинетики затухания сигнала от экспоненциальной к некоторой "распределенной".

Если первая из предложенных моделей больше подходит для объяснения результатов данной работы, полученных при использовании полимера красной формы в качестве монослоя вторичных доноров, то вторая модель более приемлема для случая голубой формы полидиацетилена. При этом следует учесть, что когда в монослое вторичного донора присутствует полимер голубой формы и возбуждающее излучение поглощается как первичными, так и вторичными донорами, амплитуда сигнала с увеличением степени полимеризации мономеров диина сначала будет расти, а затем может уменьшаться из-за поглощения большего числа фотонов полимером.

Ясно, что реально в условиях эксперимента, особенно когда в монослое вторичного донора имеются полимеры как красной, так и голубой формы, одновременно могут работать оба механизма и разделить их действие не представляется возможным, по крайней мере, на данном этапе исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gust D., Moore T. A.* // Topics in Current Chemistry, Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1991. V. 159.
2. *Wasielewski M. R.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 435.
3. *Naito K., Sakurai M., Egusa S.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2350.
4. *Wang Y., Suna A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5627.
5. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
6. *Kuciauskas D., Lin S., Seely G. R. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 15926.
7. *Liddell P. A., Kaciauskas D., Sumida J. P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 1400.
8. *Carbonera D., Valentin M. D., Corvaja C. et al.* // Ibid. 1998. V. 120. P. 4398.
9. *Imahori H., Tamaki K., Araki Y. et al.* // Ibid. 2002. V. 124. P. 5165.
10. *Guldi D. M., Maggini M., Scorrano G., Prato M.* // Ibid. 1997. V. 119. P. 974.
11. *Sariciftci N. S., Wudl F., Heeger A. J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247. P. 510.
12. *Imahori H., Sakata Y.* // Adv. Mater. 1997. V. 9. P. 537.
13. *Halaja J., Tauber A. Y., Abel Y. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1999. P. 2403.
14. *Tkachenko N. V., Rantala L., Tauber A. Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 9378.
15. *Tkachenko N. V., Vuorimaa E., Kesti T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6371.
16. *Alekseev A. S., Tkachenko N. V., Tauber A. Y. et al.* // Chem. Phys. 2000. V. 275. P. 243.
17. *Tieke B., Bloor D.* // Macromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2275.
18. *Арсланов В. В.* // Успехи химии. 1991. V. 60. P. 1155.
19. *Грудинин А. Л., Кошкина И. М., Домнин И. Н.* // Журн. орган. химии. 1993. V. 29. P. 1947.
20. *Roberts G.* // Langmuir-Blodgett Films. N.Y. & L.: Plenum Press, 1990.
21. *Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N., Lemmetyinen H.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 1993. V. 2. P. 115.
22. *Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N., Lemmetyinen H.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 1993. V. 2. P. 211.
23. *Tran-Thi T.-H., Fournier T., Sharonov A. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 273. P. 8.
24. *Alekseev A. S., Viitala T., Domnin I. N. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3337.
25. *Alekseev A., Domnin I., Grudinin A. et al.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 1317.
26. *Алексеев А. С., Домнин И. Н., Лемметюйнен Х. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. V. 76. P. 898.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 550–554

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ И РАСТВОРИМОЙ β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 2004 г. О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 12.05.2003 г.

Проведено сравнительное исследование термостабильности β-галактозидазы (КФ 3.2.1.23) различных источников в растворах и адсорбционных слоях на поверхности твердых носителей. Показано, что при иммобилизации меняются кинетические параметры каталитической реакции и константы скорости инактивации. Рассмотрен кинетический механизм локальной диссоциации иммобилизованного фермента различных источников. Предложен метод расчета равновесной константы локальной диссоциации $K_{loc.dis}$ и кинетических констант скорости первого порядка k_1 и k_d. Для рассмотренных образцов растворимой и иммобилизованной β-галактозидазы из грибов (*Penicillium canescens*, *Kluyveromyces fragilis* и *Kluyveromyces lactis*) и бактерий (*Escherichia coli*) показано, что различные факторы внешней среды (pH, температура, химическая природа поверхности и т.п.) влияют на стабильность, причем во всех случаях обнаруживается диссоциативный механизм термоинактивации.

β-Галактозидаза (КФ 3.2.1.23) – олигомерный фермент, имеющий сложную четвертичную структуру. В соответствии с рентгеноструктурными данными [1] бактериальный фермент из *Escherichia coli* представляет собой плоский гомотетрамер, молекулярная масса каждого протомера 116 кДа. В растворе в равновесии находятся димерная и мономерная формы фермента [2]. Плоским тетрамером является также β-галактозидаза из *Penicillium Canescens*, молекулярная масса протомера по данным гель-фильтрации и электрофореза составляет ~120 кДа [3]. Для фермента из *Kluyveromyces lactis* помимо тетрамера выделены также тримерная, димерная и мономерная формы, молекулярная масса субъединицы 124 кДа [4]. Фермент из *Kluyveromyces fragilis* представляет собой димер с молекулярной массой ~200 кДа [5]. Каталитически активными формами β-галактозидазы являются димеры и тетрамеры, ассоциаты более высокого порядка и мономеры неактивны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Грибная β-галактозидаза (штамм F-178) получена во ВНИИ Биотехника. Содержание белка в препарате 15%. Для определения активности использовали синтетический субстрат – *о*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид (*о*-НФГ), "Sigma". Гидротермальный широкопористый силикагель имел удельную поверхность 20 м^2/г и средний диаметр пор 150 нм. Фосфат-цитратные буферные смеси различных значений pH готовили смешением 0.1 М раствора лимонной кислоты с 0.2 М раствором гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4).

Определение активности β-галактозидазы по *о*-НФГ основано на реакции

$$o\text{-НФГ} + H_2O \longrightarrow \text{галактоза} + o\text{-}NO_2(C_6H_4OH).$$

Продукт реакции *о*-нитрофенол имеет максимум поглощения при 420 нм в щелочной среде. Реакцию проводили в гомогенной или гетерогенной системе в присутствии субстрата в фосфат-цитратном буфере с pH 4.2. Периодически отбирали по 0.1 мл и вносили эту пробу в 1 М раствор соды для остановки реакции и проявления характерного окрашивания продукта реакции (*о*-нитрофенола), которое и определяли колориметрическим методом при 420 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2МП в кювете толщиной 0.5 см, объем пробы 2 мл.

Адсорбцию фермента проводили на гидротермальном широкопористом силикагеле из водных растворов при 4–5°C в течение 7 суток. Было приготовлено две серии образцов: 1) фермент адсорбировали из водного раствора с концентрацией 1–2 мг/мл (E/SiO_2); 2) фермент адсорбировали из смеси водного раствора белка и полисахаридов крахмала (1.5 : 1 по массе); концентрация фермента также составляла 1–2 мг/мл {(E + Kp)/SiO_2}. Количество адсорбированного фермента определяли по изменению активности в контактном растворе или по изменению концентрации белка методом Брендфорда с помощью красителя кумаси [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Penicillium Canescens*, адсорбированной на силикагеле (SiO_2)

и силикагеле в присутствии полисахаридов крахмала (SiO_2 + Кр). Кинетику термоинактивации изучали при 60.5°С. Экспериментальные данные (рис. 1а) спрямляются в координатах уравнения первого порядка, а на соответствующих зависимостях рис. 1б четко проявляются индукционные периоды, которые соответствуют скрытым структурным изменениям олигомеров β-галактозидазы с возникновением последовательно множественных форм активных олигомеров, отличающихся стабильностью.

β-Галактозидаза представляет собой довольно сложный адсорбат. В растворах фермента преобладают активные тетрамеры при небольшом содержании димерных форм. Два других олигомера появляются в образце в процессе термоинактивации. При термоинактивации β-галактозидазы тетрамеры распадаются на димеры и мономеры по последовательному диссоциативному механизму, описываемому схемой

$$E_{4x} \longrightarrow E'_{4x} \longrightarrow \ldots \longrightarrow 2E_{2x} \longrightarrow 4E_x \longrightarrow 4E_d,$$

где E_{4x} – стабильный тетрамер, E'_{4x} и E_{2x} – промежуточные активные формы (лабильный тетрамер и димер), E_x – неактивный мономер, E_d – денатурированный мономер. Лабильные димеры и тетрамеры выделены в процессе термоинактивации β-галактозидазы [7].

Схема процесса диссоциативной термоинактивации β-галактозидазы включает образование промежуточных форм фермента – интермедиатов, которые также обладают каталитической активностью. Промежуточные формы β-галактозидазы, возникающие в процессе термоинактивации фермента при 60°С обнаружены авторами работы [7]. Если при $\tau \longrightarrow 0$ на кинетической кривой четко проявляется индукционный период, то это означает, что белок претерпевает скрытые изменения в структуре, которые не связаны с инактивацией фермента. В этом случае кинетический анализ должен учитывать возможность возникновения множественных активных форм. Например, последовательное возникновение активных димеров, отличающихся стабильностью, или одинаково активные тетрамеры и димеры. Кинетический анализ позволяет с помощью эмпирического соотношения

$$n = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta) \qquad (1)$$

вычислить минимальное число стадий, которые претерпевает фермент при термообработке или другом физическом воздействии. В (1) n – минимальное число скрытых стадий, а δ – безразмерный параметр, определяемый по величине отрезка $(1 + \delta)$, отсекаемого на ординате асимптотой, проведенной к ниспадающей части кинетической кривой, построенной в координатах $v/v_0 - \tau$.

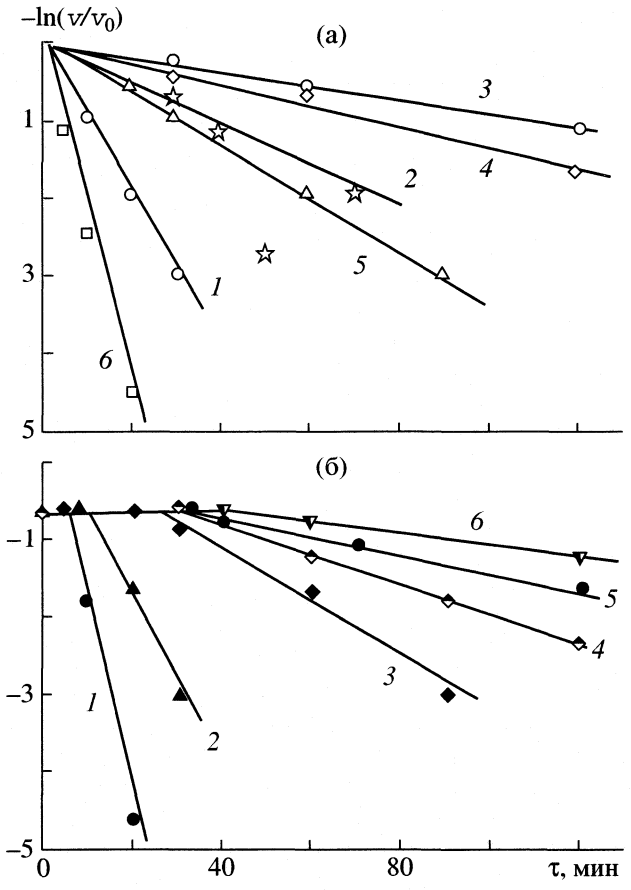


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Penicillum canescens*, адсорбированной на SiO_2 (а) и SiO_2 + Кр (б) при 60.5°С и различных значениях pH: *1* – 4, *2* – 4.2, *3* – 5, *4* – 5.2, *5* – 5.5, *6* – 6.

Необходимые экспериментальные данные получены для β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле путем совместной адсорбции с полисахаридами крахмала (рис. 1б). Наличие индукционного периода позволяет с помощью уравнения (1) по кинетическим кривым, построенным в координатах $v/v_0 - \tau$, вычислить параметр n, характеризующий минимальное число скрытых стадий, предшествующих необратимой инактивации фермента, или минимальное число промежуточных активных форм фермента, которые возникают в процессе термоинактивации или других физических воздействий. Расчеты показали, что в этих условиях $n = 5$ и не зависит от pH.

Если сравнивать поведение иммобилизованного фермента и фермента в растворе, то оказывается, что и в том, и в другом случаях величина pH оказывает существенное влияние на стабильность фермента. Минимальное значение константы скорости инактивации фермента в растворе при 60.5°С составляет $(1–1.5) \times 10^{-4}$ с$^{-1}$ и соответствует pH 5–5.2. Как показано на рис. 1, для фермента, иммобилизованного на силикагеле, k =

Таблица 1. Значение эффективных констант скорости ($k \times 10^4$, c^{-1}) инактивации β-галактозидазы из *P. Canescens* в различных условиях

pH	Раствор	E/SiO_2	E/SiO_2 + Kp
3.8	38	–	–
4	–	17	17
4.2	12	5	5.2
4.5	4.6	1.8	1.8
4.7	–	–	2.2
4.8	2.1	–	1.9
5	1.4	1.5	1.7
5.2	1.1	2.2	2.4
5.5	3.1	5.4	7
6	18	33	38

$= (1.7–2.4) \times 10^{-4}$ c^{-1}. Сравнение значений эффективных констант скорости инактивации и их зависимости от pH показывает, что в результате адсорбции β-галактозидазы на поверхности силикагеля происходит расширение оптимума стабильности от pH 5–5.2 для фермента в растворе до интервала pH 4.5–5.2 для иммобилизованной β-галактозидазы, т.е. наблюдается сдвиг оптимума pH стабильности в "кислую" область. Соответствующие результаты, полученные на основании кинетического анализа данных рис. 1, приведены в табл. 1. Эти данные показывают, что при изменении pH от 5 до 6 скорость инактивации в данных условиях возрастает более чем на порядок.

В работах последнего времени [5, 9, 10] и в том числе для β-галактозидазы из *P. canescens* показано, что начальные этапы инактивации при температурах, не превышающих 60°C, протекают по более простому механизму – сначала наблюдается обратимая диссоциация фермента на субъединицы, которые затем претерпевают необратимые изменения – денатурацию. Такой механизм назван диссоциативной термоинактивацией. Наиболее простое решение получается для случая диссоциации активных димеров на неактивные мономеры при $x = 1$ в схеме:

$$E_{2x} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2E_1 \xrightarrow{k_d} 2E_d. \qquad (2)$$

Эта задача имеет ограниченную по температуре область применения. Она относится к температурному интервалу, когда выполняется условие $k_d \ll k_1$, т.е. пока измеряемая скорость необратимого изменения белка остается меньшей скорости обратимых процессов диссоциации.

Для большинства ферментов, построенных из субъединиц, при повышении температуры увеличивается константа равновесия диссоциации

$$K_{dis} = [E_1]^2/[E_2], \qquad (3)$$

поэтому образец фермента, быстро нагретый до температуры T, при которой изучается термоинактивация, дополнительно диссоциирует в той мере, которая отвечает новому значению K_{dis} при данной температуре. При этих условиях кинетическая кривая термоинактивации фермента, отвечающая кинетическому механизму (1), в полулогарифмических координатах имеет "точку излома" при $\tau = \tau_и$, определяемую как точку пересечения асимптот к прямолинейным участкам этой кривой. Согласно условию $k_d \ll k_1$, диссоциация протекает быстрее, чем необратимое изменение E_1. Это позволяет приближенно выделить на кинетической кривой две области: 1) при $\tau < \tau_и$ (диссоциация практически до положения равновесия при данной температуре) и 2) область медленного необратимого изменения субъединиц при $\tau > \tau_и$. Здесь v_0 – скорость ферментативной реакции при $\tau = 0$; v_τ – скорость той же реакции при $\tau = \tau_и$.

Если при $\tau = \tau_и$ пренебречь количеством денатурированного белка, то по положению точки излома можно определить K_{dis}, если в начальный момент времени весь белок представлен в виде димерной формы:

$$K_{dis} = 4[E_0](v_0 - v_\tau)/v_0 v_\tau. \qquad (4)$$

Иммобилизация влияет на кинетику процесса термоинактивации, по крайней мере, в двух отношениях. Во-первых, могут измениться численные значения кинетических постоянных. Во-вторых, многоточечное связывание фермента с носителем приводит к локализации всех продуктов его диссоциации в одном месте. Это изменяет термодинамическое описание процесса диссоциации фермента. При иммобилизации диссоциация, в результате которой происходит изменение активности белка, может описываться таким же законом, как и перестройка в пределах одной частицы. Этот процесс характеризуется безразмерной константой локальной диссоциации, которая в прежних обозначениях следующим образом выражена через измеряемые на опыте величины:

$$K_{loc.dis} = (v_0 - v_\tau)/v_\tau. \qquad (5)$$

Первоначальное уменьшение активности фермента при диссоциативной термоинактивации обусловлено установлением "квазиравновесного" состояния системы, которое достигается в связи с диссоциацией димерной формы белка с последующим процессом денатурации мономеров. Константу скорости первого порядка процесса диссоциации для иммобилизованного фермента легко найти обычным методом кинетики обратимых реакций первого порядка:

$$k_1 = \frac{2.3}{\tau}\frac{(v_0 - v_\tau)}{v_0}\lg\frac{(v_0 - v_\tau)}{v_0 v_\tau}. \qquad (6)$$

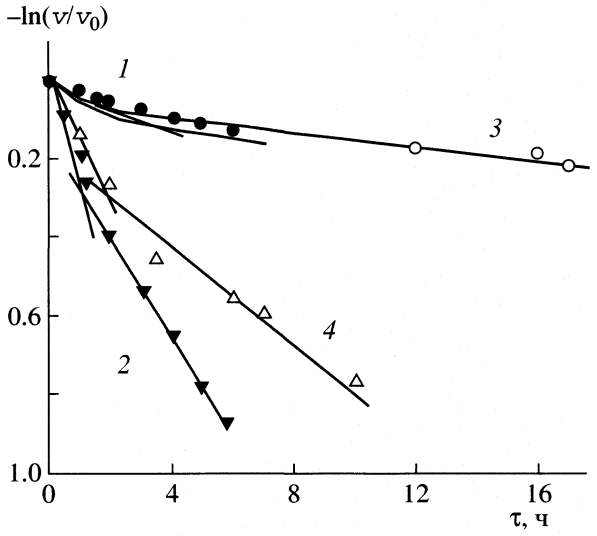


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Kluyveromyces fragilis*, иммобилизованной на силикагеле при 40 (*1*) и 45°C (*2*) [10] и β-галактозидазы из *Kluyveromyces lactis*, иммобилизованной на графите при 37 (*3*) и 45°C (*4*) [11].

Для определения константы скорости денатурации мономеров иммобилизованного фермента получено уравнение

$$\ln v = \text{const} - \frac{(v_0 - v\tau_и)}{v_0} k_d \tau. \qquad (7)$$

Таким образом, для анализа кинетики диссоциативной термоинактивации димерных ферментов, состоящих из неактивных мономеров, используются уравнения (5)–(7), полученные для иммобилизованных ферментов. Главное отличие иммобилизованных ферментов от ферментов в растворе – наличие безразмерной константы локальной диссоциации (5).

На рис. 2–4 приведены кинетические кривые термоинактивации растворимой и иммобилизованной β-галактозидазы из различных источников [9–12]. Эти данные получены разными авторами и обработаны нами с использованием математического аппарата диссоциативной термоинактивации ферментов в растворе и в иммобилизованном состоянии [8].

β-Галактозидаза из *Kluyveromyces fragilis* представляет собой димер с молекулярной массой ~200 кДа [5], т.е. кривые термоинактивации при 37–45°C подчиняются кинетической схеме (2) при условии, что для иммобилизованного фермента на алюмосиликате и графите первая стадия диссоциации характеризуется безразмерной константой равновесия локальной диссоциации – (5), а константы скорости диссоциации и денатурации вычислены по уравнениям (6) и (7) соответственно. Как показано на рис. 2, все кривые имеют точку

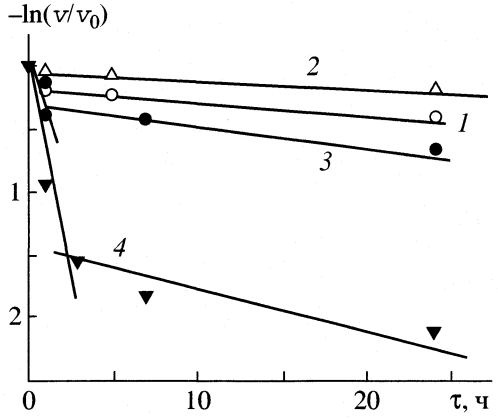


Рис. 3. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Escherichia coli* в растворе (*1*, *2*) и в ковалентно иммобилизованном состоянии на алюмосиликате (*3*, *4*) при pH 7 (*1*, *3*) и 9 (*2*, *4*) [12].

излома, что соответствует диссоциативному механизму термоинактивации. Кинетические константы представлены в табл. 2.

При 37–40°C химическая природа носителя мало влияет на параметры стабильности иммобилизованной β-галактозидазы из *K. fragilis*, но при повышении температуры до 45°C, когда значение $K_{loc.dis}$ увеличивается в 7 раз, можно считать, что на графите фермент стабильнее, чем на алюмосиликате.

В работе [2] показано, что β-галактозидаза из *E. coli* в растворе представляет собой равновесную систему димер–мономер с константой равновесия $K_{дис} = 2.5 \times 10^{-7}$ М. На положение равновесия влияет присутствие ионов магния, хлорида натрия и 2-меркаптоэтанола. Диссоциация димеров на протомеры возрастает в щелочных растворах, начиная с pH 8.5. На рис. 3 по данным [11] приве-

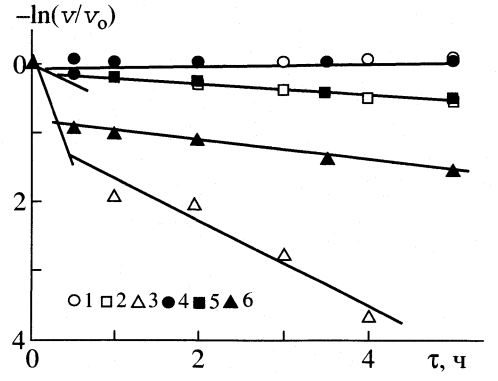


Рис. 4. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *Escherichia coli* в растворе (*1–3*) и в ковалентно иммобилизованном состоянии на алюмосиликате (*4–6*) при 40 (*1*, *4*), 45 (*2*, *5*) и 55 (*3*, *6*) [12].

Таблица 2. Кинетические параметры диссоциативной локальной диссоциации β-галактозидазы из *K. fragilis* [9] и *K. lactis* [10] по данным рис. 2

Носитель	t, °C	$k_1 \times 10^6$, c^{-1}	$k_d \times 10^6$, c^{-1}	$K_{loc.dis} \times \times 10^{-2}$
Алюмосиликат [9]	40	8.3	4.6	9
	45	56	30	61
Графит [10]	37	10	2.3	9
	45	38	13	59

Таблица 3. Эффективные кинетические параметры диссоциативной термоинактивации β-галактозидазы из *E. coli* [11] по данным рис. 3

Носитель	pH	$k_1 \times 10^6$, c^{-1}	$k_d \times 10^6$, c^{-1}	$K_{loc.dis} \times \times 10^{-2}$
Раствор	7	35	3.3	20
Раствор	9	–	2.2	–
Алюмосиликат	7	–	3.9	47
Алюмосиликат	9	180	5	488

дены кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *E. coli*. Все кинетические кривые в этих координатах имеют точку излома, что согласуется с диссоциативным механизмом термоинактивации. Эффективные кинетические параметры указанного механизма согласно схеме (2) для растворимой и иммобилизованной β-галактозидазы из *E. coli* представлены в табл. 3. Приведенные результаты показывают, что β-галактозидаза из *E. coli* стабильна в растворе при изученных pH и наименее стабильна при pH 9 в иммобилизованном состоянии на алюмосиликате. При этом резко увеличиваются константа равновесия локальной диссоциации и константа скорости диссоциации, тогда как константа скорости денатурации изменяется незначительно. При нейтральном значении pH β-галактозидаза из *E. coli* в растворе и в иммобилизованном состоянии мало отличается по устойчивости при 40–45°C, но при 55°C фермент в растворе быстро инактивируется, тогда как в адсорбированном состоянии процесс замедляется (рис. 4).

Таким образом, для рассмотренных образцов растворимой и иммобилизованной β-галактозидазы из грибов (*Penicillium canescens*, *Kluyveromyces fragilis* и *Kluyveromyces lactis*) и бактерий (*Escherichia coli*) показано, что различные факторы внешней среды (pH, температура, химическая природа поверхности и т.п.) влияют на стабильность, причем во всех случаях обнаруживается диссоциативный механизм термоинактивации. Наиболее стабильные образцы иммобилизованной β-галактозидазы получены в результате совместной адсорбции фермента с полисахаридами крахмала. При адсорбции фермента на силикагеле его максимальная скорость уменьшается от 5 до 0.6 мМ/(мг белка мин), т.е. почти на порядок, но если адсорбцию проводить в присутствии полисахарида крахмала (амилозы), то v_{max} = 3.7 мМ/(мг белка мин), что составляет ~75% исходной активности.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jacobson R.H., Zhang X.J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
2. *Gallagher C.N., Huber R.E.* // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 1281.
3. *Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2169.
4. *Becerra M., Cerdan E., Gonzalez Siso M.B.* // Biotechnology. Technique. 1998. V. 12. P. 253.
5. *Ladero M., Santos A., Garcia J.L., Carrascosa A.V.* // Enzyme and Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 392.
6. *Bredford M.* // Anal. Biochem. 1978. V. 86. P. 142.
7. *Chang B.S., Mahcney R.R.* // Biothechnol. Appl. Biochem. 1994. V. 15. P. 169.
8. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Итоги науки и техники. Биотехнология. Т. 5. 1986. С. 50–86.
9. *Ladero M., Santos A., Garcia-Ochoa F.* // Enzyme and Microbial Technology. 2000. V. 27. P. 583.
10. *Zhou Q.Z.K., Dong X.* // J. Food Engineering. 2001. V. 48. P. 69.
11. *Lodero M., Santos A., Garcia J.L., Garcia-Ochoa F.* // Enzyme and Microbial Technology. 2001. V. 29. P. 181.
12. *Ovsejevi K., Brena B., Batista-Viera F., Carlsson J.* // Ibid. 1995. V.17. P. 151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 555–557

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.621

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА КИНЕТИКУ РЕЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ ТОЛУОЛ–HNO_3–H_2O

© 2004 г. Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.

Исследовано влияние вынужденных колебаний на кинетику реэкстракции кислоты на примере системы толуол–азотная кислота–вода. Обнаружено, что на интенсивность реэкстракции существенное влияние оказывают частота приложенных колебаний, конструкция вибрирующего элемента, а также его положение. Показано, что наибольший эффект достигается при использовании вибрирующего элемента в виде трехгранной призмы, обращенной вершиной к межфазной поверхности, при его хордовом положении. Отмечено, что эффект интенсификации обусловлен в основном возбуждением продольных волн, переносящих дополнительную энергию в переходном слое.

Ранее [1, 2] нами было показано, что спонтанная поверхностная конвекция (СПК), возникающая при контактировании частично смешивающихся жидкостей, содержащих распределяемый компонент, характеризуется развитием волнового движения в области средних частот. Как известно [3, 4], СПК интенсифицирует межфазный массообмен. Следовательно, любое внешнее воздействие на систему, например, такое как в работе [5], способствующее повышению интенсивности конвективных движений в переходном слое, может эффективно регулировать межфазный массообмен.

В настоящей работе изложены результаты исследования влияния вынужденных колебаний на кинетику реэкстракции на примере системы толуол–азотная кислота–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракт готовили при встряхивании в делительной воронке равных объемов толуола ("ч.д.а.") и 6М азотной кислоты ("ч.д.а.") в течение 5 мин, последующего 30-минутного расслаивания и отделения органической фазы. В качестве водной фазы использовали насыщенный толуолом бидистиллат, который получали так же, как и при получении экстракта, но вместо раствора кислоты использовали свежеприготовленный бидистиллат.

Эксперименты выполняли на установке, включающей в себя: генератор низкочастотных сигналов ГЗ-102, кондуктометр "Radelkis" ОК-102/1, стеклянную ячейку и вибратор, представляющий собой высокочастотную электродинамическую головку (типа 2 ГД-36 или ей подобную) с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали диаметром 5×10^{-4} м и длиной 4.3×10^{-2} м, завершающимся вибрирующим элементом. Вибрирующий элемент представлял собой или прямоугольную фторопластовую пластинку размерами $0.5 \times 10^{-2} \times 1.1 \times 10^{-2} \times 0.3 \times 10^{-2}$ м (вибратор № 1), или фторопластовую треугольную призму, имеющую в сечении вид равнобедренного треугольника с высотой 0.5×10^{-2} и основанием $1.1 \times 10^{-2} \times 0.3 \times 10^{-2}$ м, обращенную к поверхности раздела фаз основанием (вибратор № 2) или вершиной треугольника (вибратор № 3), или стеклянный шарик диаметром 0.3×10^{-2} м (вибратор № 4).

В опытах использовали стеклянную ячейку конусообразной формы с нижним диаметром $1.0 \times \times 10^{-2}$, верхним 5.6×10^{-2} и длиной образующей 4.8×10^{-2} м. После заполнения ячейки рабочими растворами высота органической фазы была $0.33 \times \times 10^{-2}$ м, водной – 10.7×10^{-2} м. Расчетное значение межфазной поверхности 6.07×10^{-4} м^2.

Для каждого вибратора определяли амплитудно-частотную характеристику, и в областях, где наблюдались собственные частоты колебаний, исследования не проводили. Область рабочих частот составила 4000–11000 Гц. Питание электродинамической головки осуществляли напряжением синусоидальной формы от генератора низкочастотных сигналов ГЗ-102.

Эксперимент проводили следующим образом: в ячейку наливали определенное количество водной фазы, затем на поверхность жидкости устанавливали вибрирующий элемент в 0.5×10^{-2} м от стенки ячейки, и осторожно, по стенке, приливали из пипетки экстракт. Время опыта фиксировали с момента попадания первой капли экстракта на поверхность водной фазы. Через определенные моменты времени измеряли электропроводность водной фазы, а затем по калибровочным зависимостям определяли концентрацию кислоты. Калибровочную зависимость получали путем измерения электропроводности растворов кислоты (HNO_3) с известными концентрациями. Для оценки влияния различных факторов на процесс массо-

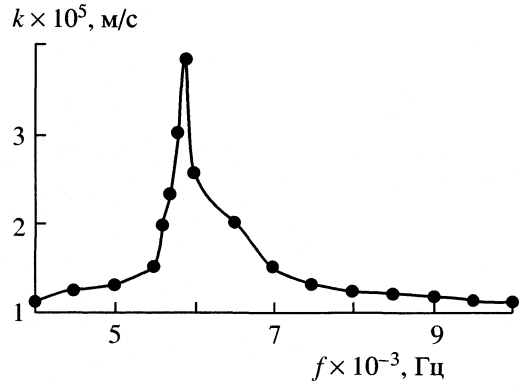


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента массопередачи k от частоты приложенных колебаний f. Ячейка конусообразной формы. Вибратор № 2. Положение вибрирующего элемента хордовое 0.5×10^{-2} м от стенки ячейки. Объемы фаз ($м^3$): органической – 8×10^{-6}, водной – 2×10^{-6}. Напряжение на клеммах электродинамической головки 0.027 В.

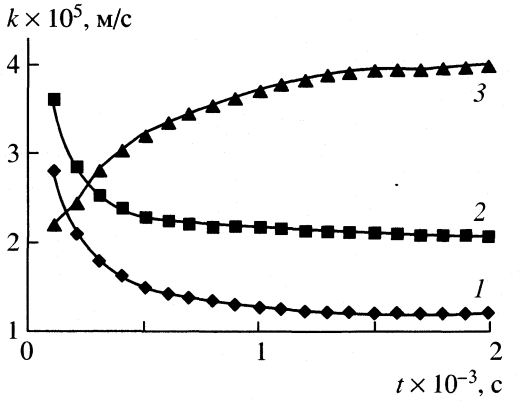


Рис. 2. Зависимости эффективного коэффициента массопередачи k от времени t реэкстракции без вынужденных механических возмущений (*1*) при радиальном (*2*) и хордовом (*3*) положениях вибрирующего элемента. Частота механических колебаний 5900 Гц. Остальное см. рис. 1.

переноса азотной кислоты использовали коэффициент массопередачи. Эффективный коэффициент массопередачи при реэкстракции кислоты рассчитывали как в работах [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние частоты приложенных колебаний. Если вибрирующий элемент, касающийся нижней частью межфазной поверхности, привести в движение, то близлежащие элементы жидкостей будут увлечены им и станут совершать идентичное движение. Возмущение будет передаваться более удаленным элементам жидкостей, и вскоре волновой процесс распространится на всю систему. Если частота колебаний вынуждающей силы станет близкой к частоте собственных колебаний системы, то будет наблюдаться явление резонанса. Вынужденные колебания происходят на собственной частоте, а амплитуда колебаний может во много раз превысить амплитуду квазистатических колебаний системы. Поскольку скорость изменяется в фазе с внешней силой, то в энергетическом отношении резонансный режим наиболее благоприятен для "подкачки" энергии в колебательную систему, которой в данном случае является динамический межфазный слой. Введение энергии должно интенсифицировать перенос вещества в переходном слое, что будет проявляться в виде заметного увеличения эффективного коэффициента массопередачи на резонансной частоте.

Представленная на рис. 1 зависимость эффективного коэффициента массопередачи от частоты приложенных колебаний показывает существование резонансного режима, при котором эффективный коэффициент массопередачи в ~5 раз превышает значение, характерное для протекания процесса без наложения внешних воздействий.

Влияние положения вибрирующего элемента. Положение вибрирующего элемента влияет на интенсивность реэкстракции кислоты, причем наибольший эффект достигается при хордовом размещении вибрирующего элемента (рис. 2). По нашему мнению, более сильное влияние на реэкстракцию кислоты при хордовом положении вибрирующего элемента можно объяснить тем, что генерируемые волны распространяются на всю поверхность раздела фаз непосредственно от вибрирующего элемента (его большей стороны), а при радиальном положении вибрирующего элемента по межфазной поверхности распространяются отраженные от стенки и взаимодействующие между собой волны, интенсивность которых несколько ниже. Однако ввиду интерференции волн на межфазной поверхности имеется определенное число областей (пучностей), где амплитуда колебаний заметно выше, чем амплитуда собственных колебаний системы в отсутствие внешних возмущений. Вследствие этого эффективный коэффициент массопередачи вдвое превышает значение, характерное для процесса реэкстракции, протекающего без внешних воздействий на систему. Возможно, при радиальном положении вибрирующего элемента более вероятно образование стоячих волн, не переносящих энергию.

Влияние геометрии вибрирующего элемента. Форма вибрирующего элемента генератора волн оказывает существенное влияние на кинетику реэкстракции кислоты. Известно, что поверхностные волны в системах жидкость/газ или жидкость/жидкость не являются ни чисто поперечными, ни чисто продольными [7–9], но эффект интенсификации в большей степени обусловлен продольными волнами, связанными с тангенциальным движением жидкости, в соответствии с данными [7, 8, 10].

На рис. 3 представлены зависимости эффективного коэффициента массопередачи от времени для четырех форм вибрирующего элемента. Видно, что наибольший эффект интенсификации процесса реэкстракции достигнут при использовании вибратора № 3. В этом случае расположенные под углом 42° к поверхности раздела фаз боковые стенки вибрирующего элемента возбуждают на межфазной поверхности продольные волны, которые переносят дополнительную энергию в переходном слое. Возбуждение тангенциального движения жидкости, как известно, происходит при наличии эффекта Марангони вследствие возникновения локальных градиентов межфазного натяжения, обусловленных неравномерным распределением на поверхности вещества, обладающего поверхностной активностью. Несмотря на то, что источником тангенциального движения элементов жидкости в нашем случае является генерирование волн на межфазной поверхности, возбуждение продольных волн можно считать искусственно создаваемым регулируемым эффектом Марангони. Волны, направленные в объем водной фазы, быстро затухают, и их влияние на массоперенос незначительно.

Продольные волны на межфазной поверхности меньшей интенсивности образуются при использовании вибратора № 2. Однако значительная составляющая поперечных волн в этом случае не позволяет достичь такого эффекта интенсификации, как в случае применения вибратора № 3. Волны, направленные в объем органической фазы, быстро затухают [8]; отсутствуют и отраженные волны.

Еще меньший эффект интенсификации процесса реэкстракции наблюдается при использовании вибратора № 4. Малая амплитуда колебаний шарового вибрирующего элемента, первоначально устанавливаемого нижней частью поверхности шара при его касании с водной фазой, создает слабые поперечно-продольные волны.

Наименьший эффект интенсификации массопереноса был достигнут при использовании вибратора № 1, генерирующего в основном поперечные волны. Генерация поперечных волн осуществляется с двух противоположных сторон основания пластинки, т.е. можно считать, что в данной конструкции вибрирующего элемента имеются два источника волн, разнесенных в пространстве.

Поперечные волны, распространяясь навстречу друг другу, отразившись от стенок ячейки, имея одинаковую частоту и близкую по величине амплитуду, при столкновении образуют стоячие волны, которые не могут интенсифицировать процесс массопереноса. Наблюдаемая интенсификация, вероятно, связана с тем, что основание вибратора генерирует и продольные волны вследствие вытекания (втекания) элементов жидкости при колебательном движении вибрирующего элемента.

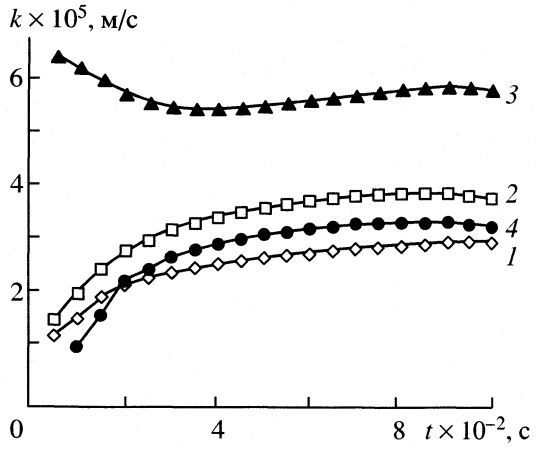


Рис. 3. Зависимости эффективного коэффициента массопередачи k от времени t реэкстракции для вибраторов 1–4. Ячейка конусообразной формы. Частота механических колебаний 5900 Гц. Остальное см. рис. 1.

Скорее всего, эти продольные волны препятствуют процессу образования стоячих волн, так как при прохождении через фронт поперечных волн или через стоячую волну продольной происходит либо разрушение стоячей волны, либо изменение характера распространения поперечных волн.

Результаты данных исследований полезны для создания принципиально новой массообменной аппаратуры, а также при разработке энергосберегающих технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286.
2. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Матер. XXIII научно-техн. конф. НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковск, 2001 г. С. 148. – Деп. в ВИНИТИ 17.04.2002. № 713-В.
3. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. 448 с.
4. *Самохин С.П., Вайсов Д.В., Пожарская Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 74. № 8. С. 1502.
5. *Тарасов В.В., Чжан Дун Сян.* // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647.
6. *Тарасов В.В.* // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость–жидкость / Под ред. Е.В. Юртова. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 138–154.
7. *Hansen R.S., Ahmad J.* // Prog. Surface Membrane Sci. 1971. № 4. P. 1.
8. *Lucassen-Reynders E.H., Lucassen J.* // J. Adv. Colloid and Interface Sci. 1969. № 2. P. 347.
9. *Носков Б.А.* // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 889.
10. *Hennenberg M., Bisch P.M., Vignes-Adler M., Sanfeld R.* // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 69. № 1. P. 128.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 558–562

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.423

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РЕЛЕЯ В ПРОЦЕССАХ ИСПАРЕНИЯ

© 2004 г. В. А. Каминский*, В. В. Дильман**

*Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва
E-mail: kamin@cc.nifhi.ac.ru

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

Поступила в редакцию 27.06.2003 г.

Рассмотрен нестационарный процесс испарения, сопровождающийся развитием неустойчивости Релея в газовой фазе. Проанализированы различные приближения, позволяющие получить в аналитическом виде критические условия возникновения неустойчивости Релея и соотношения, описывающие динамику ее развития.

Ранее экспериментально изучался процесс испарения чистых жидкостей в замкнутом объеме в изотермических условиях для неподвижных жидкой и газовой фаз [1]. Показано, что в зависимости от соотношения молекулярных масс жидкости и контактирующего с ней газа перенос в газовой фазе протекает существенно в разных режимах. Если молекулярная масса жидкости (M) больше, чем у газа (M_0), скорость испарения описывается молекулярной диффузией пара в газовой фазе, как это обычно принято [2]. Если же $M < M_0$, вблизи поверхности жидкости образуется слой парогазовой смеси, более легкий, чем чистый газ, что приводит к неустойчивости Релея и развитию самопроизвольных конвективных течений в газовой фазе, существенно ускоряющих процесс испарения. Аналогичное явление обнаружено также при исследовании испарения жидких смесей в зависимости от соотношения молекулярных масс газа и компонентов жидкой смеси [3].

Задача количественного описания скорости испарения в условиях развитых самопроизвольных конвективных течений предполагает установление критических условий потери устойчивости, анализ динамики развития гидродинамических возмущений на начальной стадии и, наконец, построение модели развитых течений, сопровождающих молекулярный перенос. Последняя задача является наиболее сложной. Поэтому в задачах о потере устойчивости для стационарных процессов обычно ограничиваются определением критических условий нейтральной устойчивости, справедливо предполагая, что при переходе в закритическую область процесс будет протекать в более интенсивном режиме. Рассматриваемый процесс испарения приводит к весьма сложной задаче даже с точки зрения развития малых возмущений на начальной стадии. Процесс является нестационарным и распределение пара в газовой фазе существенно зависит от времени. Эта трудность относится к любым нестационарным процессам, и ее обходят, используя двухвременное приближение [4, 5], в соответствии с которым развитие гидродинамических возмущений, предполагаемое быстрым, рассматривается на фоне "замороженного" невозмущенного профиля концентрации, сформированного в результате молекулярной диффузии. Такое приближение использовалось, например, при изучении неустойчивости Марангони, возникающей при испарении бинарной смеси [6]. Трудность, которая является специфической для рассматриваемого процесса, состоит в том, что критические условия неустойчивости Релея удается получить в аналитическом виде только в случае линейного распределения плотности, тогда как в данном случае распределение является существенно нелинейным. Поэтому представляет интерес рассмотрение различных приближений, позволяющих для рассматриваемой задачи нестационарного испарения получить аналитические соотношения для критических условий и скорости развития возмущений на начальной стадии.

Рассмотрим испарение чистой жидкости с плоской поверхности в слой инертного газа, протекающее в изотермических условиях. Система линеаризованных уравнений Навье–Стокса в приближении Овербека–Буссинеска, неразрывности, а также уравнения конвективной диффузии, описывающая развитие неустойчивости Релея, связанной с неоднородным распределением плотности, имеет вид [7]

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = -\frac{\nabla P}{\rho_1} + \nu\Delta\mathbf{U} + g\beta C\mathbf{e},$$
$$\mathrm{div}\mathbf{U} = 0, \qquad (1)$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{U}\nabla)C = D\Delta C,$$

где g – ускорение силы тяжести, β – коэффициент, характеризующий в линейном приближении концентрационное изменение плотности газовой фазы в зависимости от содержания пара ($\beta = -\partial\rho/\partial C/\rho_1$), ν – коэффициент кинематической вязкости, D – коэффициент диффузии, $\mathbf{e}$ – единичный вектор в направлении оси z (ось z направлена вверх перпендикулярно к поверхности, причем на поверхности $z = 0$). Далее концентрация и давление в (1) представляются в виде сумм невозмущенных величин и малых возмущений: $C = C_1 + C'$, $P = P_1 + P'$. Используя стандартную процедуру, позволяющую избавиться в (1) от члена, содержащего давление, получаем уравнения для возмущений скорости и концентрации

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\mathbf{U}_z = \nu\Delta\Delta\mathbf{U}_z + g\beta\Delta_2 C', \qquad \frac{\partial C'}{\partial t} = -\mathbf{U}_z\frac{\partial C_1}{\partial z} + D\Delta C', \tag{2}$$

где $\Delta_2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$.

Представим возмущения для скорости и концентрации в виде $\mathbf{U}_z = \mathbf{U}(z)\exp[\alpha t + i(K_1 x + K_2 y)]$, $C' = C(z)\exp[\alpha t + i(K_1 x + K_2 y)]$. Подставив эти выражения в (2), получим

$$\alpha(d_2 - K^2)\mathbf{U} = \nu(d_4 - 2K^2 d_2 + K^4)\mathbf{U} - g\beta K^2 C, \qquad \alpha C = D(d_2 - K^2)C - U_z\partial C_1/\partial z. \tag{3}$$

В (3) использованы обозначения для волнового числа $K^2 = K_1^2 + K_2^2$ и операторов дифференцирования $d_n = d^n/dz^n$.

В отличие от обычно используемой процедуры анализа неустойчивости Релея параметры и переменные в (3) оставлены в размерном виде, чтобы упростить исследование роли различных эффектов и, в частности, облегчить переход к задаче Релея о динамике развития неустойчивости в слое идеальной жидкости [8]. Далее, говоря о конвективной устойчивости слоя жидкости, будем считать, как это принято в гидромеханике, что такая постановка относится и к слою несжимаемого газа. Выпишем сначала известное решение задачи об устойчивости слоя жидкости со свободными плоскими границами и линейным распределением плотности в этом слое: $dC_1/dz = C_0/H$. Хотя граничные условия в этой задаче (по крайней мере, на нижней границе) являются физически нереальными, она содержит, как отмечается в [7], характерные особенности динамики развития неустойчивости Релея и в то же время позволяет получить достаточно простое аналитическое решение. Граничные условия для слоя высотой H со свободными границами: $z = 0$ и $z = H$, $\mathbf{U} = d_2\mathbf{U} = 0$, $C = 0$.

Решая (3) с приведенными граничными условиями, получаем характеристическое уравнение, соответствующее основной моде возмущения, в виде [7]

$$\alpha = -\frac{(\nu + D)}{2H^2}(\pi^2 + K^2H^2)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{(\nu - D)^2}{H^4}(\pi^2 + K^2H^2)^2 + \frac{4g\beta C_0 K^2H^2}{H(\pi + K^2H^2)}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

где C_0 – концентрация пара вблизи поверхности жидкости, которую принимаем равной концентрации насыщенного пара при данной температуре.

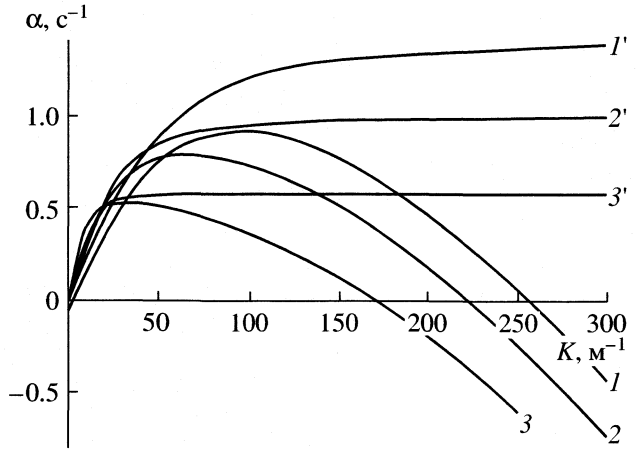
Задача о потере устойчивости в случае нелинейного распределения плотности по высоте $\rho(z)$ слоя была впервые рассмотрена Релеем для слоя идеальной жидкости при отсутствии молекулярного переноса ($\nu = D = 0$) без использования приближения Овербека–Буссинеска [8]. Исходными уравнениями при таком рассмотрении являются уравнения Эйлера, неразрывности и сохранения плотности жидких частиц, причем последнее является следствием условия несжимаемости (плотность представляется в виде суммы невозмущенного слагаемого и малого возмущения $\rho = \rho_1 + \rho'$):

$$\rho_1\frac{\partial\mathbf{U}}{\partial t} = -\nabla P' - g\rho'\mathbf{e}, \qquad \mathrm{div}\mathbf{U} = 0, \qquad \frac{\partial\rho'}{\partial t} + \mathbf{U}_z\frac{\partial\rho_1}{\partial z} = 0. \tag{5}$$

Представляя, как и выше, z-компоненту скорости в виде $\mathbf{U}_z = \mathbf{U}(z)\exp[\alpha t + i(K_1 x + K_2 y)]$ и используя аналогичную зависимость от времени и координат вдоль поверхности для пульсационных составляющих давления и плотности, после исключения из (5) членов с ρ' и P' получаем уравнение Релея для $\mathbf{U}(z)$

$$\frac{d}{dz}\left(\rho_1\frac{d\mathbf{U}}{dz}\right) - \left(\rho_1 K^2 - \frac{gK^2}{\alpha^2}\frac{d\rho_1}{dz}\right)\mathbf{U} = 0, \tag{6}$$

где, как и в (3), $K^2 = K_1^2 + K_2^2$. Уравнение (6) описывает развитие гидродинамических возмущений в слое идеальной жидкости при отсутствии молекулярного переноса и его решение определяется видом зависимости градиента плотности от z. Пренебрежение зависимостью невозмущенной плотности ρ_1 от z в первом члене уравнения (6) соответствует приближению Овербека–Буссинеска. В [8] в качестве примера получено решение уравнения (6) для экспоненциального распределения плотности в слое высотой H ($\rho_1(z) = \rho_0\exp(\gamma z)$).



Зависимости инкремента роста возмущений, рассчитанные по уравнениям (4) (кривые *1*–*3*) и (9) (кривые *1'*–*3'*) для различных значений высоты слоя H (м): *1*, *1'* – 0.05; *2*, *2'* – 0.1; *3*, *3'* – 0.3 (остальные параметры указаны в тексте).

Соответствующее характеристическое уравнение для основной моды возмущений имеет вид:

$$\alpha^2 = g\gamma K^2 H^2 / \left(K^2 H^2 + \pi^2 + \frac{1}{4}\gamma^2 H^2 \right). \qquad (7)$$

Это уравнение с точностью до последнего члена в знаменателе совпадает с (4), если в (4) положить $\nu = D = 0$. Такое совпадение понятно, поскольку при выполнении соотношения $\gamma H \ll 1$ экспоненциальный профиль можно аппроксимировать линейной зависимостью и, кроме того, это неравенство соотвествует условию $\Delta\rho/\rho_0 \ll 1$, необходимому для применения приближения Овербека–Буссинеска, использованного при получении (4).

Задачу получения аналитического решения уравнения Релея (6), имея в виду более широкий набор нелинейных распределений плотности, можно облегчить, если воспользоваться аналогией между этим уравнением и уравнением Шредингера (см., например, [9]), которое было предложено значительно позже, однако исследовано более детально. Уравнение Шредингера, записанное для волновой функции Ψ при отыскании собственных значений энергии E для стационарных состояний в потенциальном поле $V(x)$ (рассматривается одномерная задача), имеет вид [9]

$$d^2\Psi/dx^2 + (E - V)\Psi = 0. \qquad (8)$$

Аналогия между уравнениями Релея и Шредингера рассмотрена в [10]. Эквивалентность уравнений (6) и (8) показана с помощью нелинейного преобразования, путем введения вспомогательной функции $q(z) = (\rho(z))^{1/2}$ и использования соотношений: $\Psi = qU$, $V = (d^2q/dz^2)/q - (2gK^2/\alpha^2 q)(dq/dz)$ и $E = -K^2$. После такой замены уравнение (6) переходит в (8). Из этих преобразований следует, что нелинейному профилю плотности в задаче Релея ставится в соответствие определенная зависимость потенциальной энергии от координаты в задаче Шредингера. В частности, рассмотренный выше экспоненциальный профиль плотности ($\rho_1(z) = \rho_0 \exp(\gamma z)$) соответствует простейшей задаче квантовой механики об уровнях энергии для частицы в прямоугольной яме, поскольку (в соответствующих единицах)

$$V = \gamma/4 - \gamma g K^2/\alpha^2 = \text{const}.$$

Известное решение этой задачи для ямы шириной H дает $E_n = V + \pi^2 n^2/H^2$, что для основного состояния приводит к (7). В [10] приведен ряд интересных примеров аналитического решения уравнения Релея с нелинейным распределением плотности, которые заимствованы из известных задач квантовой механики.

Очевидно, что уравнение Релея не дает возможности определить условия потери устойчивости в реальных системах, поскольку, как это следует из уравнения (6), при $d\rho_1/dz > 0$ слой идеальной жидкости при отсутствии молекулярного переноса является всегда неустойчивым по отношению к развитию самопроизвольной конвекции. Однако можно надеяться, что в закритической области, в которой инерционные эффекты играют существенную роль, на основе уравнения Релея (6) могут быть получены полезные оценки относительно динамики развития конвективной неустойчивости. На рисунке приведено сравнение зависимостей инкремента α роста возмущений от волнового числа, рассчитанных для слоя разной высоты со свободными границами по уравнениям (4) и (9)

$$\alpha^2 = g\beta C_0 K^2 H/(\pi^2 + K^2 H^2), \qquad (9)$$

которое получается из (4) при $\nu = D = 0$. Расчет проведен с параметрами, характерными для газовой фазы: $\nu = 15 \times 10^{-6}$ м^2/с, $D = 2.6 \times 10^{-5}$ м^2/с, $\beta = 14$ м^3/кмоль, $C_0 = 8 \times 10^{-4}$ кмоль/м^3. Видно, что (9) позволяет получать удовлетворительные оценки максимальных значений инкремента и соответствующих значений волнового числа для закритических значений инкремента $\alpha > 0$ по перегибу и выходу на асимптотику кривых, рассчитанных по этому уравнению.

Рассмотрим теперь на основе уравнения (9) задачу о развитии неустойчивости в слое жидкости, в котором распределение плотности, связанное с распределением концентрации $C_1(z)$($\partial\rho/\partial C = -\beta$), описывается кусочно-линейной зависимостью

$$\begin{aligned} C_1(z) &= C_0(1 - z/H_1), \quad 0 < z < H_1, \\ C_1(z) &= 0, \quad H_1 < z < H_1 + H_2, \end{aligned} \qquad (10)$$

т.е. в нижнем слое ($0 < z < H_1$) плотность линейно возрастает, а в верхнем слое ($H_1 < z < H_1 + H_2$) ос-

тается постоянной. Для этих слоев вместо (6) можно записать систему уравнений

$$\frac{d^2\mathbf{U}_1}{dz^2} - K^2\mathbf{U}_1 + \frac{g\beta C_0 K^2}{\alpha^2 H_1} = 0, \quad 0 < z < H_1,$$
$$\frac{d^2\mathbf{U}_2}{dz^2} - K^2 = 0, \quad H_1 < z < H_1 + H_2 \qquad (11)$$

с граничными условиями: $z = 0$, $\mathbf{U}_1 = 0$; $z = H_1 + H_2$, $\mathbf{U}_2 = 0$; $z = H_1$, $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_2$, $d\mathbf{U}_1/dz = d\mathbf{U}_2/dz$. Отсюда в неявном виде получаем характеристическое уравнение, связывающее инкремент с волновым числом

$$\mathrm{th}(K_1H_1)/K_1 + \mathrm{th}(KH_2)/K = 0, \qquad (12)$$

где $K_1 = K(1 - g\beta C_0/\alpha^2 H_1)^{1/2}$. Легко видеть, что решения уравнения (12), соответствующие действительным значениям инкремента α, существуют лишь при $g\beta C_0/\alpha^2 H_1 > 1$. Обозначив $r = (g\beta C_0/\alpha^2 H_1 - 1)^{1/2}$, перепишем (12) в виде

$$\mathrm{tg}(rKH_1)/(rK) = -\mathrm{th}(KH_2)/K. \qquad (13)$$

Решая это трансцендентное уравнение относительно α, получаем зависимость инкремента от волнового числа. Рассмотрим некоторые предельные случаи, позволяющие выписать эту зависимость в явном виде.

1. Высота верхнего слоя стремится к нулю ($H_2 \longrightarrow 0$). Приходим к рассмотренной выше однослойной задаче с линейным распределением плотности в слое высотой H_1. Решение этой задачи дается выражением (9), в котором следует заменить H на H_1.

2. Высота верхнего слоя H_2 достаточно велика, так что $KH_2 \gg 1$ и $\mathrm{th}(KH_2) \cong 1$. Вместо (13) получаем уравнение: $\mathrm{tg}(rKH_1) = -r$. Если при этом выполняется соотношение $H_1/H_2 \ll 1$, для малых значений волновых чисел, таких, что $KH_1 \ll 1$, для основной моды возмущений получаем соотношение $rKH_1 \cong \pi/2$. Характеристическое уравнение в этом случае принимает вид

$$\alpha^2 = g\beta C_0 K^2 H_1/(K^2 H_1^2 + \pi^2/4). \qquad (14)$$

Для больших значений волновых чисел, таких, что $KH_1 \gg 1$, получаем приближенное соотношение $rKH_1 \cong \pi$ и вместо (14) уравнение (9) с заменой H на H_1.

Для анализа динамики развития неустойчивости Релея в слое вязкой жидкости с нелинейным распределением плотности, формирующимся в результате молекулярной диффузии через межфазную границу, можно воспользоваться упрощенным вариантом метода Галеркина. Введя безразмерные переменные, используем в качестве масштаба длины $H_1 = (Dt_1)^{1/2}$, где t_1 – время формирования диффузионного профиля в невозмущенном режиме, масштаба времени – H_1^2/ν, масштаба скорости – D/H_1, масштаба концентрации C_0. Представляя безразмерные z-компоненту скорости u_z' и флуктуацию концентрации c' в виде $u_z' = u(z)\exp(w\tau + ik\xi)$, $c' = c(z)\exp(w\tau + ik\xi)$, для $u(z)$ и $c'(z)$ получаем систему уравнений

$$\{d_4 - (2k^2 + w)d_2 + k^2(k^2 + w)\}u - \mathrm{Ra}k^2 c = 0,$$
$$\{d_2 - (k^2 + w\mathrm{Sc})\}c - \left(\frac{dc_1}{dz}\right)u = 0, \qquad (15)$$

где k и w – безразмерные волновое число и инкремент, $\mathrm{Ra} = g\beta C_0 H_1/D\nu$ – число Релея, $\mathrm{Sc} = \nu/D$ – число Шмидта и, как и выше, использованы операторы дифференцирования $d_n = d^n/d\xi^n$. Переходя от системы (15) к одному уравнению для u, получаем

$$\Big\{d_6 - [3k^2 + (1 + \mathrm{Sc})w]d_4 +$$
$$+ [3k^4 + w(2k^2 + w)\mathrm{Sc}]d_2 - \qquad (16)$$
$$- k^2\left[(k^2 + w)(k^2 + w\mathrm{Sc}) + \mathrm{Ra}\frac{dc_1}{d\xi}\right]\Big\}u = 0.$$

Рассматривая начальную стадию процесса испарения, считаем высоту слоя принимающего газа неограниченно большой. Граничные условия на межфазной границе газ–жидкость ($\xi = 0$) из-за большого различия коэффициентов кинематической вязкости рассматриваем как на твердой поверхности: $u = du/d\xi = (d_4 - (2k^2 + w)d_2)u = 0$.

До потери конвективной устойчивости распределение пара в газовой фазе описывается уравнением молекулярной диффузии и имеет вид (в начальный момент концентрация пара равна нулю)

$$C_1(z, t_1) = C_s\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{2(Dt_1)^{1/2}}\right),$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии пара, t_1 – время развития невозмущенного профиля концентрации пара.

Для удобства анализа с использованием уравнения (16) точный диффузионный профиль $c_1(\xi)$ аппроксимируем выражением: $c_1(\xi) = \exp(-2\xi)(1 + 3/4\xi - \xi^2/2)$. Простое приближенное выражение для зависимости числа Релея от параметров, входящих в (16), можно получить, если умножить это уравнение на $u(\xi)$ и проинтегрировать его по положительной полуоси $\xi > 0$, а в качестве пробной функции $u(\xi)$ использовать функцию, удовлетворяющую граничным условиям при $\xi = 0$ и $\xi \longrightarrow \infty$. Подобная процедура использована в [1] при дополнительном условии, что существование решения уравнения (16) ограничено слоем $0 < \xi < 1$,

причем верхняя граница слоя ($\xi = 1$) рассматривалась как свободная. Из анализа уравнения (13) можно заключить, что такая постановка граничных условий приводит к верхней оценке критического значения числа Релея (Ra_{cr}). При этом сравнение приближенного решения с точным для линейного распределения плотности в слое вязкой жидкости конечной высоты показывает, что даже столь грубое приближение позволяет получать вполне удовлетворительные оценки значения Ra_{cr}. Для полубесконечного слоя в качестве пробной можно принять функцию $u(\xi) = \exp(-k\xi) \times \times (\xi^2 + (-k^2/3 - w/12)\xi^4)$, которая удовлетворяет граничным условиям при $\xi = 0$ и правильно передает асимптотику $u(\xi)$ при $\xi \longrightarrow \infty$. Полученные таким образом оценки времени достижения состояния нейтральной устойчивости, в том числе полученные при варьировании пробной функции, действительно оказываются в несколько раз меньше значений, найденных в [1]. Для систем, изученных в [1], время существования невозмущенного диффузионного режима оказывается достаточно коротким (в пределах нескольких секунд), что не позволяет экспериментально установить его точное значение. Поэтому в качестве дальнейшей задачи представляется интересным экспериментальное определение времени возникновения неустойчивости и перехода к интенсивному конвективному режиму межфазного переноса для модельных систем (включая изучение возникновения неустойчивости Релея в нестационарных условиях в жидкой фазе), для которых это время может быть реально наблюдаемым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-16294).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 227.
2. *Берман Л.Д.* Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990.
3. *Лотхов В.А., Дильман В.В., Василевский Д.И., Липатов Д.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 147.
4. *Currie I.G.* // J. Fluid Mech. 1967. V. 29. Pt. 2. P. 337.
5. *Mahler E.G., Schechter R.S., Wissler E.H.* // Phys. Fluids. 1968. V. 11. № 9. P. 1901.
6. *Каминский В.А., Дильман В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 5. В печати.
7. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная неустойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
8. *Lord Rayleigh* // Proc. London Math. Soc. 1883. V. 14. P. 170. Reprinted in: Scientific Papers. Dover, N.Y., 1964. V. II. P. 2000.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 704 с.
10. *Mikaelin K.O.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. № 4. P. 3551.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 563–570

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.42+541.12:531.351

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ В СОСУДАХ С ОБЩЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

© 2004 г. Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев

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

E-mail: gleb@imoc.sinn.ru

Поступила в редакцию 01.07.2003 г.

Рассмотрено влияние центробежного поля на гетерогенные равновесия в системе жидкость–пар в условиях, когда разделенные жидкие части системы имеют общую газовую фазу. Установлено, что в зависимости от свойств компонентов поле может вызвать заметные изменения химического состава, гидростатического давления и объема фаз в разных частях системы. Отмечено, что эти эффекты поля зависят не только от напряженности, но и от геометрической формы системы и отдельных ее частей.

Центробежное поле, не влияя на стандартные термодинамические характеристики фазовых переходов и индивидуальных химических компонентов, тем не менее, способно существенно изменять физико-химические свойства и равновесный химический и фазовый состав многокомпонентных систем [1]. Это влияние основано на перераспределении компонентов под действием поля как внутри отдельных фаз, так и между разными фазами.

В центробежном поле критерием термодинамического равновесия является постоянство механохимического потенциала – суммы химического потенциала и потенциальной энергии компонента в любой точке системы [1, 2]. Если объектом является жидкая смесь летучих компонентов в равновесии с насыщенным паром, задание локального значения давлений пара компонентов ведет к однозначному нахождению координаты границы раздела жидкость – пар и локального состава жидкой фазы. Зная форму и размеры сосуда, можно определить брутто-состав жидкой и газовой фаз. Если какой-либо из компонентов нелетуч, для однозначного установления уровня поверхности жидкости необходимо знать количество этого компонента в сосуде.

В [1, 3] сформулирована концепция эффекта внешнего поля как возмущения, снимающего аллостерическое вырождение в системе. Если энергия частицы не зависит от ее местоположения (координаты), можно говорить о существовании аллостерического (разнопространственного) вырождения. Внешнее поле снимает вырождение и это приводит к появлению "эффекта формы сосуда" – зависимости термодинамического состояния системы от ее геометрической формы. Эффект характерен для газовых [4] и жидких [5] смесей. Для гетерогенных систем, рассматриваемых в этой работе, эффект формы имеет особенности, связанные с ограничением возможности отдельных компонентов конденсированной фазы занять в системе наиболее термодинамически выгодное положение. Химический состав и физико-химические свойства такой системы зависят от распределения в системе нелетучих компонентов. Действительно, когда жидкая смесь размещена в двух (или более) сосудах с общей газовой фазой, лишь летучие компоненты имеют возможность перераспределяться между этими сосудами. При этом перераспределение компонентов в центробежном поле приводит к интересным, порой неожиданным результатам.

Воспользуемся простейшей моделью: пар является идеальным газом, все жидкие смеси – идеальные растворы, подчиняющиеся закону Рауля. Жидкости несжимаемы, все процессы протекают в изотермических условиях. Использование более сложных моделей раствора возможно [6], однако это не меняет принципиальных результатов.

Во внешних полях термодинамические параметры системы являются функциями не только напряженности механического поля, но и геометрической конфигурации системы – эффект формы сосуда [4]. Чтобы исключить эффект формы, объединим эквивалентные по форме геометрические конфигурации понятием "*изоморфные полю*". *Назовем сосуд изоморфным внешнему полю, если поток поля через любое сечение сосуда эквипотенциальной поверхностью постоянен.* Например, центробежному полю изоморфны вращающиеся вокруг главной оси круговые цилиндры, круговые цилиндрические кольца, а также секторы этих цилиндров или колец, в то время как однородному гравитационному полю изоморфны цилиндры с основаниями, перпендикулярными по-

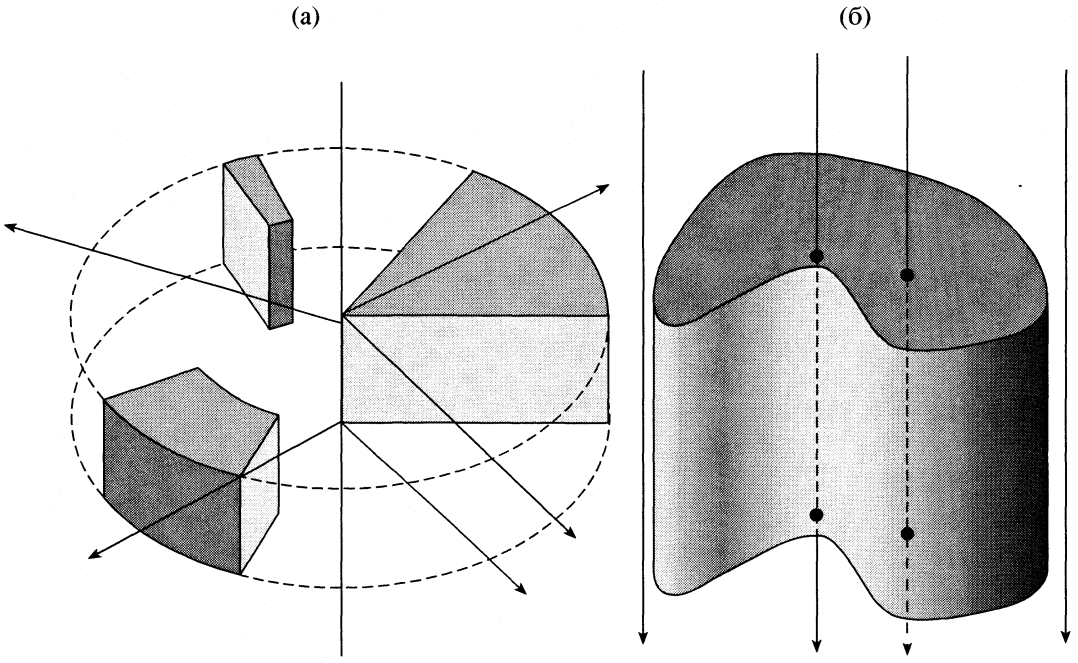


Рис. 1. Сосуды, изоморфные центробежному и однородному гравитационному полям: а – центробежное поле, б – естественная гравитация.

лю (рис. 1). При равных радиусах поверхности и толщине вращающегося жидкого слоя, смеси одинакового состава в изоморфных сосудах имеют одинаковые радиальные зависимости концентрации и давления.

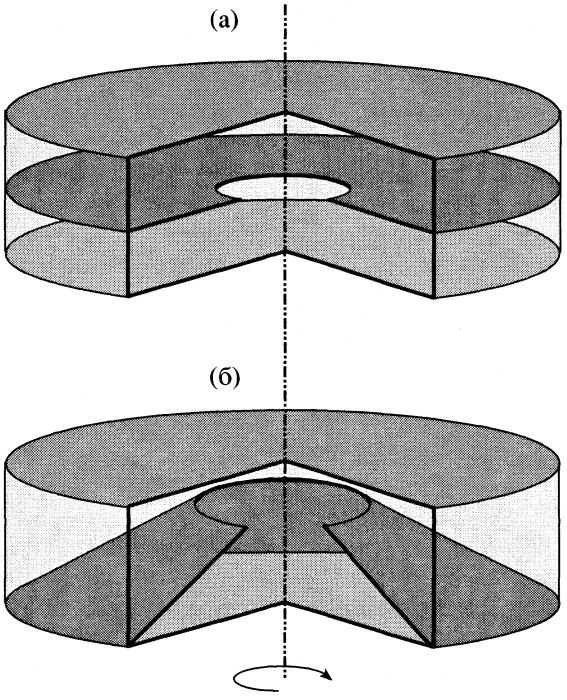


Рис. 2. Двухсекционный ротор с изоморфными (а) и неизоморфными (б) центробежному полю секциями.

Далее для определенности будем рассматривать в качестве сосудов сообщающихся через газовую фазу цилиндрический ротор, разделенный на две секции диафрагмой. Диафрагма имеет в центре отверстие, радиус которого меньше, чем радиусы поверхности вращающихся слоев жидкости. Если диафрагма параллельна основаниям цилиндра (рис. 2а) – сосуды изоморфны. Неизоморфные сосуды будем моделировать конической диафрагмой (рис. 2б). На последующих рисунках мы изображаем лишь аксиальные сечения наших роторов.

Условие постоянства механохимического потенциала компонентов Π_i при термодинамическом равновесии во внешнем поле в газовой и жидкой фазах имеет вид

$$\Pi_i(r) = \Pi_i = \mu^\circ_{i,g} + RT\ln p_i(r) - M_i\omega^2 r^2/2, \quad (1)$$

$$\Pi_i(r) = \Pi_i = \mu^\circ_{i,1} + RT\ln x_i(r) - M_i\omega^2 r^2/2 + \bar{V}_i P(r), \quad (2)$$

где $x_i(r)$ – мольная доля компонента i для радиуса r, $\mu^\circ_{i,1}$, $\mu^\circ_{i,g}$ – стандартный химический потенциал компонента в жидкости и газе соответственно, $\bar{V}_i$ – мольный объем компонента; M_i – молекулярная масса компонента, ω – угловая скорость ротора центрифуги, $p_i(r)$ – парциальное давление пара компонента на радиусе r, $P(r) = \int_{r_h}^{r} \rho(r)\,\omega^2 r dr$ – гидростатическое давление для радиуса r, $\rho(r)$ – ло-

кальная плотность жидкости для радиуса r, r_h – радиус поверхности жидкости.

В гетерогенной системе на границе раздела жидкость – пар при равновесии выполняется еще одно условие

$$\mu^\circ_{i,l} = \mu^\circ_{i,g} + RT\ln p^\circ_i, \quad (3)$$

где p°_i – упругость насыщенного пара над чистым компонентом.

Рассмотрим случай, когда чистый летучий компонент помещен в сообщающиеся через газовую фазу сосуды ("u" и "d" рис. 3а) так, что вращающаяся жидкость имеет разные уровни поверхности $r_{h,d} > r_{h,u}$. В сосуде "d" при $r_{h,d} > r > r_{h,u}$ давление пара, согласно барометрической зависимости $p(r) = p^\circ\exp(M\omega^2(r^2 - r^2_{h,u})/2RT)$, превышает давление насыщенного пара чистого компонента $p(r_{h,u}) = p_0$. Это приведет к конденсации пара и переносу компонента из сосуда "u" в сосуд "d". В соответствии с (1) величина $p(r_{h,u}) = p(r_{h,d}) = p_0$ только при условии $r_{h,d} = r_{h,u}$, поэтому перенос будет продолжаться до тех пор, пока уровни поверхности не сравняются.

Для смеси компонентов, подчиняющейся закону Рауля, условие равновесия на границе фаз можно представить в виде

$$\mu^\circ_{i,l} + RT\ln(x_i(r_h)) = \mu^\circ_{i,g} + RT\ln(p^\circ_i x_i(r_h)), \quad (4)$$

где $x_i(r_h)$ – концентрация компонента i на поверхности жидкости.

Уравнения (1), (2), (4) полностью описывают радиальное распределение компонентов в системе и радиус поверхности раздела фаз, если известен состав хотя бы в одной точке. Согласно (1) и (4) над поверхностью жидкости

$$p_i(r) = p^\circ_i x_i(r_h)\exp\left(\frac{M_i\omega^2(r^2 - r_h^2)}{2RT}\right), \quad r \ge r_h \quad (5)$$

и согласно (2) в жидком слое

$$x_i(r) = x_i(r_h)\exp\left(\frac{(1/2)M_i\omega^2(r^2 - r_h^2) - \bar{V}_i P(r)}{RT}\right), \quad r \ge r_h. \quad (6)$$

Можно исключить гидростатическое давление из (6), тогда для любой пары компонентов получаем соотношения

$$\ln\frac{x_1(r)}{x_1(r_*)} - b\ln\frac{x_2(r)}{x_2(r_*)} = -\frac{\omega^2(r_*^2 - r^2)}{2RT}(M_1 - bM_2), \quad (7)$$

$$b = M_1\rho_2/M_2\rho_1 = \bar{V}_1/V_2,$$

тоже позволяющие однозначно определить состав жидкой смеси в любой точке системы как функцию состава на некотором уровне r_*. Далее

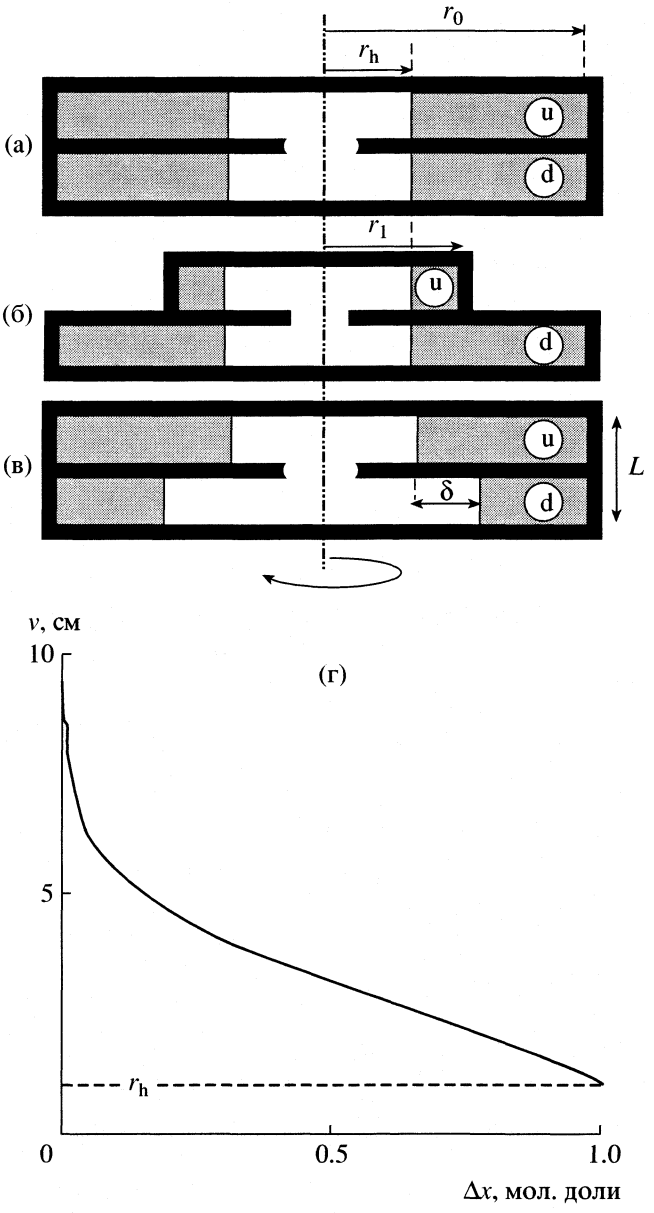


Рис. 3. Осевые сечения роторов (а–в) с секциями, изоморфными полю: заштрихованная часть заполнена жидкостью, темная – материал ротора, светлая – газовая фаза. Зависимость радиуса поверхности чистого летучего компонента (г) при M = 150 г, 60 тыс. об./мин и 298 K и постоянном радиусе поверхности раствора (r_h = 1 см).

в работе мы используем уровень поверхности жидкого слоя $r_* = r_h$. Однако, более удобным в качестве уровня отсчета может служить предельный радиус $r_* = r_{max} = r_0$, так как уровень поверхности в общем случае зависит от сжимаемости компонентов и химических превращений, а значит, зависит от напряженности центробежного поля.

Воспользуемся полученными уравнениями для описания ряда модельных систем.

Изоморфные полю сосуды

Поместим бинарную смесь летучих компонентов в ротор, показанный на рис. 2а. Пусть в исходном состоянии распределение жидкости между секциями произвольно, так что разность уровней жидкости в секциях может быть любой. Смеси, находящиеся в разных секциях ротора, имеют возможность обмениваться компонентами только через газовую фазу. Определим, какова будет разность уровней δ в равновесном состоянии.

Локальное парциальное давление летучих компонентов по разные стороны диафрагмы одинаково, что следует из (1) и равенства давления газа на уровне, где диафрагма отсутствует. Для приповерхностного слоя жидкости в обеих секциях справедливы условия (5) и тождества

$$\sum_i x_i(r_h) = 1, \quad \sum_i x_i(r_h + \delta) = 1. \qquad (8)$$

Величины $x_i(r_h + \delta)$ являются монотонными функциями δ, так как согласно (5) и закону Рауля $x_i(r_h + \delta) = \frac{x_i(r_h)}{p_i^\circ}\exp\left(\frac{M_i\omega^2\delta(2r_h + \delta)}{2RT}\right)$. Очевидно, что сумма монотонных функций $x_i(r_h + \delta)$ удовлетворяет условию (8) в единственной точке $\delta = 0$, следовательно, уровень поверхности жидкости с обеих сторон диафрагмы одинаков и равен r_h (рис. 3а).

Таким образом, поведение жидкой смеси летучих компонентов напоминает феномен сообщающихся сосудов. Какими бы ни были в исходный момент состав и уровни поверхности в сосудах, по достижении равновесия уровни жидкости, состав на поверхности, радиальная зависимость концентраций компонентов и гидростатического давления в разных секциях ротора одинаковы.

Равенство равновесных уровней поверхностей ($\delta = 0$) наблюдается и для случая, когда изоморфные сосуды, заполненные смесью летучих компонентов, имеют различные максимальные радиусы (рис. 3б). Однако средние концентрации компонентов в различных секциях будут различны: в секции с большим радиусом жидкость будет обогащена тяжелым компонентом. Действительно в "длинном" (r_0) и "коротком" ($r_1 < r_0$) отсеках от поверхности r_h до r_1 концентрации компонентов будут совпадать. Однако в объеме, заключенном между r_1 и r_0, будет другое распределение, в котором доля тяжелого компонента повышена.

Иначе ведет себя в равновесии жидкая смесь, содержащая хотя бы один нелетучий компонент – выравнивание уровней в этой системе в общем случае не произойдет.

Пусть в бинарной смеси весь нелетучий компонент 2 находится, для определенности, в верхней (u) секции цилиндра (рис. 3в), а летучий компонент 1 – в нижней (d). В соответствии с законом Рауля компонент 1 должен образовать с компонентом 2 раствор, над поверхностью которого давление пара летучего компонента равно $p_u(r_h) = x_1(r_h)p^\circ$. На уровне поверхности чистого летучего компонента $r_h + \delta$ давление равно $p_d(r_h + \delta) = p^\circ$. Распределение (5) однозначно связывает $p(r_h)$ и $p(r_h + \delta)$ между собой. В этом случае уровни поверхности раствора и чистого компонента при равновесии совпадать не могут. Разность уровней поверхности раствора и чистого растворителя согласно (5) составляет

$$\delta = \pm\left[r_h^2 - \frac{2RT}{M\omega^2}\ln(x_1(r_h))\right]^{1/2} - r_h, \qquad (9)$$

где $x_1(r_h)$ – концентрация летучего компонента на поверхности раствора. Заметим, что положительное и отрицательное решения эквивалентны, так как описывают радиусы $r_h + \delta = \pm\left[r_h^2 - \frac{2RT}{M\omega^2}\ln(x_1(r_h))\right]^{1/2}$ симметричные относительно оси вращения.

Если нелетучий компонент (или различные нелетучие компоненты) присутствует в обеих секциях, справедлива формула

$$\delta = \pm\left[r_h^2 - \frac{2RT}{M\omega^2}\ln\left(\frac{x_1(r_h)}{x_1(r_h + \delta)}\right)\right]^{1/2} - r_h, \qquad (10)$$

ее частным случаем является (9).

Формально уравнения (9) или (10) не зависят от свойств нелетучего компонента. В многокомпонентной смеси, содержащей несколько летучих компонентов, уравнения (10) выполняются для каждого из летучих компонентов одновременно. Перенос летучих компонентов из одной секции в другую в многокомпонентной смеси будет продолжаться до тех пор, пока разность уровней и концентрации всех летучих компонентов в разных частях системы не придут в соответствие.

Заметим, что в гравитационном поле соотношение для разности уровней $\delta = -\frac{RT}{Mg}\ln\left(\frac{x_1(h + \delta)}{x_1(h)}\right)$ соответствует закону Вант-Гоффа для осмотического давления [7]. Между этими явлениями есть большая аналогия. Уравнение Вант-Гоффа выводится фактически из условия равенства механохимических потенциалов подвижного компонента по обе стороны полупроницаемой перегородки. Уравнения (9) и (10) получены из условия постоянства механохимического потенциала летучего компонента в любых точках сосуда, в том числе на поверхностях раздела жидкость – пар. Наряду с обычными осмометрическими методами [8] измерения разности уровней между двумя сообщающимися через газовую фазу сосудами могут быть использованы для точного определения молекулярных масс макромолекулярных объектов.

Вернемся вновь к центробежному полю. Представим себе мысленно ситуацию, когда при частоте вращения 60000 об./мин и внешнем радиусе ротора 10 см мы произвольно меняем концентрацию летучего компонента в секции u, сохраняя при этом постоянным радиус поверхности r_h = 1 см. График, изображенный на рис. 3г, показывает, каков должен быть радиус поверхности чистого летучего компонента в секции d, чтобы при любых поверхностных концентрациях его в верхней секции u система находилась в термодинамическом равновесии.

Центробежное поле дает возможность наблюдать величину δ для веществ с невысокими молекулярными массами в широком интервале концентраций.

Точный расчет положения уровней в сосудах, сообщающихся через газовую фазу, может быть проведен с учетом общего числа молей летучего компонента и распределения нелетучего между секциями. Пренебрежем для простоты содержанием летучего компонента в газовой фазе. Тогда для ротора, показанного на рис. 3в, условия сохранения количества молей n_1, n_2 летучего (1) и нелетучего (2) компонентов в общем случае, когда нелетучий компонент распределен по обеим секциям $n_2 = n_{2,u} + n_{2,d}$, имеют вид

$$n_1 = \frac{Lb}{2\bar{V}_1}\left(\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{1,u}(r)2\pi r dr}{bx_{1,u}(r)+x_{2,u}(r)} + \int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{1,d}(r)2\pi r dr}{bx_{1,d}(r)+x_{2,d}(r)}\right),$$

$$n_{2,u} = \frac{Lb}{2\bar{V}_1}\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{2,u}(r)2\pi r dr}{bx_{1,u}(r)+x_{2,u}(r)}, \qquad (11)$$

$$n_{2,d} = \frac{Lb}{2\bar{V}_1}\int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{2,d}(r)2\pi r dr}{bx_{1,d}(r)+x_{2,d}(r)},$$

где $b = \bar{V}_1/\bar{V}_2 = M_1\rho_2/M_2\rho_1$, r_0 – радиус ротора, r_h – уровень поверхности раствора в секции u, $r_h + \delta$ – уровень поверхности раствора в секции d, L – высота цилиндрического ротора, который разделен диафрагмой пополам.

Концентрация летучего компонента на поверхности раствора в разных секциях $x_{1,u}(r_h)$, $x_{1,d}(r_h + \delta)$ и разность уровней поверхности δ связаны уравнением (10), распределение компонентов по радиусу, необходимое для вычисления интегралов в (11), описывается соотношением (7). Система уравнений (10), (11) – и тождеств при известном исходном составе системы достаточна для расчета всех концентраций и уровней. Так для

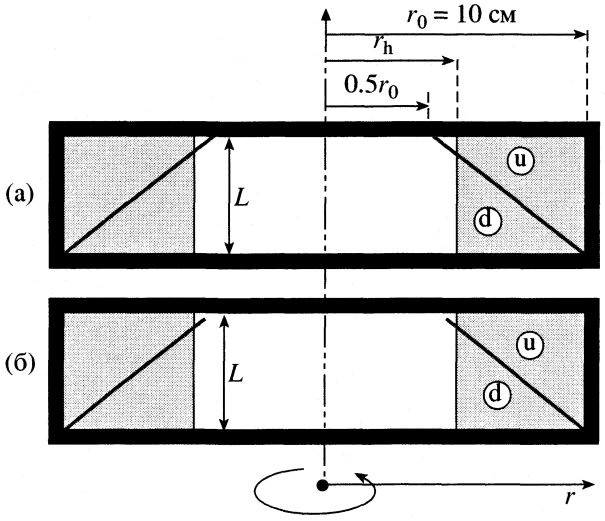


Рис. 4. Осевые сечения неизоморфных полю роторов: заштрихованная часть заполнена жидкостью, темная – материал ротора, бесцветная – газовая фаза: а – $\langle x_i\rangle_d = \langle x_i\rangle_u$, $p_d(r) > p_u(r)$, $x_{i,d}(r) \neq x_{i,u}(r)$; б – $\langle x_i\rangle_d \neq \langle x_i\rangle_u$, $p_d(r) = p_u(r)$, $x_{i,d}(r) = x_{i,u}(r)$.

бинарной смеси имеем шесть неизвестных $x_{1,u}(r_h)$, $x_{1,d}(r_h + \delta)$, $x_{2,u}(r_h)$, $x_{2,d}(r_h + \delta)$, r_h и δ. Число уравнений тоже равно шести. Если мы определяем r_h и δ из эксперимента, это дает возможность независимого нахождения параметров компонентов, например молекулярных масс M_i или отношение плотностей компонентов, которое входит в коэффициент b. При использовании уравнений, описывающих реальные растворы [6], число вычисляемых величин можно дополнить изотермической сжимаемостью, коэффициентами активности и другими параметрами уравнения состояния жидких компонентов.

Неизоморфные полю сосуды

В [4, 5] показано, что форма сосуда (ротора) является параметром, определяющим состояние системы в условиях поля. В рассматриваемых системах влияние формы сосуда проявляется в зависимости состояния системы от геометрии разделяющей жидкий слой диафрагмы.

Рассмотрим это влияние на примере цилиндрического ротора с конической диафрагмой (рис. 4). Коническая поверхность разделяет внутреннюю полость цилиндра на две секции, которые неизоморфны полю.

Рассмотрим, прежде всего, бинарную смесь летучих компонентов, помещенную в изолированные друг от друга полости (сплошная перегородка), когда обмен через газовую фазу невозможен (рис. 4а). Секции заполнены раствором так, чтобы при вращении радиусы поверхности жидкости были одинаковы. Образующие верхней (u) и нижней (d) секций в этом случае имеют вид $h_u(r)$ =

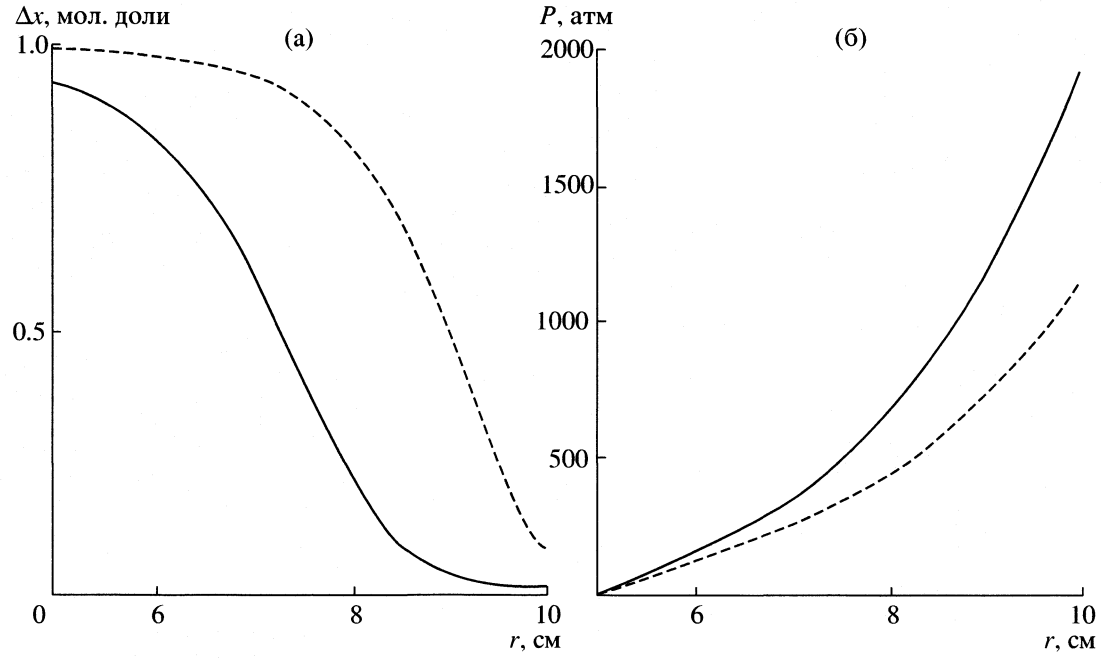


Рис. 5. Радиальные зависимости: а – концентрации пентана (Δx) и б – гидростатического давления (P) для верхней (пунктир) и нижней (сплошная линия) секций ротора (рис. 1в) с изолированными секциями, содержащими эквимолярную смесь йодистого метила и пентана.

$= 2L\dfrac{r-0.5r_0}{r_0}$ и $h_d(r) = 2L\dfrac{r_0-r}{r_0}$ соответственно. Обе секции заполнены одинаковым раствором – эквимолярной $\langle x_1\rangle = \langle x_2\rangle$ смесью йодистый метил – пентан.

Условия сохранения состава, имеющие в этом случае вид

$$n_{1,u} = \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{1,u}(r)2\pi r h_u(r)}{bx_{1,u}(r)+x_{2,u}(r)}dr = n_{2,u} =$$

$$= \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{2,u}(r)2\pi r h_u(r)}{bx_{1,u}(r)+x_{2,u}(r)}dr,$$

$$n_{1,d} = \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{1,d}(r)2\pi r h_d(r)}{bx_{1,d}(r)+x_{2,d}(r)}dr = n_{2,d} =$$

$$= \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{2,d}(r)2\pi r h_d(r)}{bx_{1,d}(r)+x_{2,d}(r)}dr,$$

позволяют описать $x_i(r)$ и $P(r)$ в обеих секциях. Результат расчета для 60 тыс. об./мин, 300 K приведен на рис. 5. При вращении по разные стороны диафрагмы центробежное поле создает перепад давления $\Delta P(r)$ до 820 атм и разность концентрации $\Delta x(r)$ до 0.62. Кроме давления и концентраций различаются также химические и механохимические потенциалы обоих компонентов в изолированных секциях.

Почему возникает перепад давлений и откуда в одной из секций возникает избыточный компонент? Понять это проще всего, проделав мысленный эксперимент в сильном и однородном поле тяготения. Представим себе сосуд в виде прямоугольной призмы (рис. 6), в которой по диагональной плоскости может входить жесткая непроницаемая перегородка, делящая сосуд на две равных по объему секции. Заметим, что в результате этой процедуры мы заменили один изоморфный полю сосуд двумя секциями, которые полю не изоморфны. Мы можем включать и выключать внешнее поле, направленное перпендикулярно основаниям призмы. Проведем два эксперимента.

1. В сосуд без перегородки поместим смесь равных объемов пентана и йодистого метила. Включим поле (операция "поле") и дождемся установления равновесия. Затем, не выключая поля, установим перегородку (операция "раздел"). Очевидно, что перегородка не вносит никакого возмущения в равновесное распределение компонентов. Поэтому на любой высоте давление справа и слева и локальная мольная доля компонентов справа и слева одинаковы. Теперь выключим поле и проанализируем состав жидкости в левой и правой секции. Он различен – левый отсек обогащен пентаном, а правый – йодистым метилом.

2. Проведем эксперимент в другой последовательности: заполним сосуд той же смесью, введем перегородку, после чего включим поле и дождемся установления равновесия. Далее, не выключая поля, измерим давление на разных высотах в левой и правой секциях. Мы обнаружим, что в левой секции гидростатическое давление на всех уровнях (кроме самого верхнего) выше, чем в правой. Одновременно локальная концентрация пентана на любом уровне в правой секции будет выше, чем в левой. Пентану, стремящемуся "всплыть" на поверхность недостаточно объема верхней части правой секции и большая, чем в левой секции, его часть остается в нижних слоях. При этом отношение концентрации пентана на дне и поверхности в обеих секциях по-прежнему удовлетворяет уравнению (7). Обратим внимание, что брутто-составы жидкости в секциях остались одинаковыми. А теперь, не выключая поля, проделаем отверстие в перегородке около дна сосуда (операция "прокол") и проконтролируем изменение давления в системе. Через некоторое время в системе установится новое равновесие, при котором давления на разных уровнях в правой и левой секциях будут одинаковы. Выключим поле и, не дожидаясь установления равновесия, проанализируем состав в секциях. Теперь результат будет совпадать с финальным составом в первом эксперименте.

Вернувшись к нашему цилиндрическому ротору, разомкнем диафрагму выше уровня поверхности жидкой фазы (рис. 4б). Так как оба компонента рассматриваемой смеси летучие, мы получим описанный выше результат: локальная концентрация, гидростатическое давление и уровни поверхности по разные стороны диафрагмы в равновесном состоянии будут одинаковы, как будто диафрагма отсутствует. Однако если мы быстро остановим вращение ротора и проанализируем составы, они окажутся различными в двух секциях. Несмотря на сохранение постоянства уровней, часть легкого компонента переместится из секции u в секцию d, а равный объем тяжелого компонента переконденсируется в обратном направлении. Если до вскрытия диафрагмы состав жидкости в разных секциях был одинаковым $\langle x_{1,\,d}\rangle = \langle x_{1,\,u}\rangle = 0.5$, то в центробежном поле при 60 тыс. об./мин, 300 K мольная доля пентана в секции u уменьшается до $x_{C_5H_{12}} = 0.35$, а в секции d возрастает до $x_{C_5H_{12}} = 0.76$.

Теперь рассмотрим бинарную смесь n_1 молей летучего и n_2 молей нелетучего компонентов. Образующие верхней (u) и нижней (d) секций имеют прежний вид (рис. 4б). Концентрация летучего компонента на поверхности раствора в разных секциях $x_{1,\,u}(r_h)$, $x_{1,\,d}(r_h + \delta)$ и разность уровней поверхности δ связаны уравнением (10), если нелетучий компонент распределен по секциям $n_2 = n_{2,\,u} + n_{2,\,d}$ или уравнением (9), если нелетучий компонент находится только в одной секции $x_{1,\,d}(r_h + \delta) = x_{1,\,d}(r) = 1$.

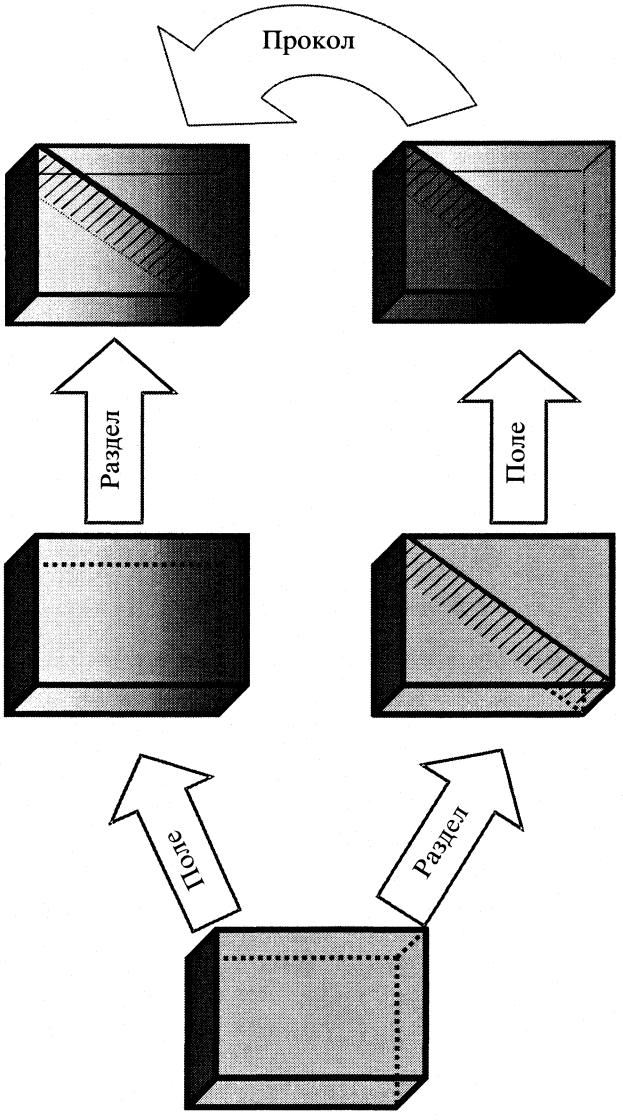


Рис. 6. Состояние жидкой смеси зависит от того, помещена она в сильное однородное поле до разделения сосуда на изолированные секции или после.

Величины $x_{1,\,u}(r_h)$ и $x_{1,\,d}(r_h + \delta)$ определяются из условий сохранения, обобщенных на случай секций ротора разной формы

$$n_1 = \frac{b}{\bar{V}_1}\left(\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{1,\,u}(r)2\pi r h_u(r)}{bx_{1,\,u}(r) + x_{2,\,u}(r)}dr + \right.$$

$$\left. + \int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{1,\,d}(r)2\pi r h_d(r)}{bx_{1,\,d}(r) + x_{2,\,d}(r)}dr\right),$$

$$n_{2,u} = \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h}^{r_0}\frac{x_{2,u}(r)2\pi r h_u(r)}{bx_{1,u}(r)+x_{2,u}(r)}dr,$$

$$n_{2,d} = \frac{b}{\bar{V}_1}\int_{r_h+\delta}^{r_0}\frac{x_{2,d}(r)2\pi r h_d(r)}{bx_{1,d}(r)+x_{2,d}(r)}dr.$$

Функции $h_u(r)$, $h_d(r)$ – определяют форму верхней и нижней секции. В нашем случае, $h_u(r) + h_d(r) = L$, при этом форма обеих секций однозначно задана геометрией диафрагмы. Именно от нее зависят состав раствора в секциях ротора, уровни поверхности, а это значит, что геометрическая форма диафрагмы является одним из важнейших параметров, определяющих термодинамическое состояние и свойства рассматриваемой системы.

Равновесие устанавливается в результате переноса компонента через газовую фазу. Критерием равновесия в условиях поля является постоянство механохимического потенциала (но не химического!) летучего компонента в любой точке системы. При этом на одном и том же радиусе механохимический и химический потенциалы нелетучего компонента, а также гидростатическое давление по разные стороны диафрагмы различны. Любое изменение положения разделяющей диафрагмы вызывает изменение всех этих параметров, как и равновесной разности уровней δ.

Таким образом, жидкие смеси в центробежном поле демонстрируют многообразие поведения, обусловленное чисто термодинамическими свойствами системы. Экспериментальные результаты могут быть использованы для нахождения важных параметров компонентов растворов, как было указано выше. При использовании моделей неидеальных жидкостей возможны проявления новых аспектов поведения жидкостей. Так, не вдаваясь в подробности, опишем качественно ситуацию двух летучих ограниченно смешивающихся жидкостей в центрифуге. Вне зависимости от формы ротора в двух секциях с общей газовой фазой при любом исходном распределении компонентов в состоянии равновесия радиусы поверхностей жидкости в секциях, равно как и радиусы границ раздела жидких фаз будут соответственно равны. Это вытекает из условия равенства механохимических потенциалов компонентов на границах раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 36.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. *Abakumov G.A., Fedoseev V.B.* // Chemistry Reviews. 2000. V. 24. P. 41.
4. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. АН. 1999. Т. 365. № 5. С. 608.
5. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Испытания материалов и конструкций. Н. Новгород: Интелсервис, 2000. Вып. 2. С. 164.
6. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. АН. 2002. 383. № 5. С. 661.
7. *Лоренц Г.А.* Лекции по термодинамике. Ижевск: РХД, 2001. 172 с.
8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 571–574

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16+541.18.053:53.096

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2004 г. Ф. Х. Уракаев*, **, В. С. Шевченко*, Т. А. Кетегенов***

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск

**Новосибирский государственный университет

***Институт проблем горения при Казахском национальном университете им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 14.04.2003 г.

Предложен новый метод проведения механохимических реакций с участием материала мелющих тел, основанный на применении абразивных, желательно аморфных, инертных добавок (стекло, плавленый кварц), суть которого состоит в механохимическом износе мелющих тел реактора. Метод апробирован на примере синтеза нанокомпозита на основе дисульфида железа в процессе механической обработки смеси кварца и серы в мельнице АГО-2 со стальной фурнитурой.

В последние годы наблюдается быстрый рост числа исследований как по моделированию физико-химических явлений в механохимических реакторах [1, 2], так и по переработке геологических материалов механохимическими методами [3–5]. При этом роль мелющих тел в протекании механохимических процессов ограничивается как правило только констатацией возможности загрязнения продуктов механической активации материалом мелющих тел [2, 6, 7]. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании обработки смеси плавленого кварца и серы в планетарно-центробежной мельнице со стальной фурнитурой. Такой выбор объектов исследования был обусловлен как их широкой распространенностью в исследованиях по механохимии геологических материалов [3], так и известными данными о возможности участия материала мелющих тел в механохимических реакциях [1, 6–8].

Халькогениды как правило получают из элементов при нагревании. Однако гомогенность и морфология целевых продуктов оставляют желать лучшего и зависят от многих факторов в частности от размеров и состояния поверхности исходных реагентов. Механохимический реактор исключает эти недостатки. Сульфиды железа, тем более наноразмерные [9], в настоящее время имеют специфические области применения в батареях с высокой плотностью энергии, фотоэлектролизе и солнечной энергетике, синтезе сверхпроводящих, диагностических и люминесцентных материалов, халькогенидных стекол.

С другой стороны, результаты моделирования механохимических реакций с участием серы показывают [10], что наиболее важным процессом для синтеза сульфидов, например цинка, является пластическое течение серы, характеристики которого определяются толщиной футерованных более мягкой серой слоев на поверхности частиц цинка, приводящее к аморфизации серы (полимеризация с переходом в стеклообразное состояние). Однако протекание этого процесса экспериментально не было доказано. Поэтому для подтверждения теории необходимо было выбрать для механической активации такую систему, которая наряду с кристаллической серой содержала бы инертный, желательно аморфный компонент для облегчения интерпретации результатов рентгенофазового анализа (РФА). Для этой роли подходят обычное стекло и плавленый кварц – полностью аморфные материалы. Применение данных добавок может привести к доказательству процесса аморфизации серы, что также составляет предмет исследования настоящей работы.

В навески дробленного предметного стекла и кварцевой трубки, взятых в количестве 3 г, добавляли серу квалификации "ос.ч." в количестве от 0.4 до 1.6 г. Образцы предварительно измельчали и гомогенизировали в мельнице Fritsch Pulveristee, оснащенной агатовой фурнитурой. На рис. 1 представлен результат РФА на ДРОН-4 одного из таких образцов на основе кварца, указывающий на наличие только орторомбических кристаллов серы (см. PDF 83-2285). РФА исходных образцов на основе стекла идентичен приведенному на рис. 1.

Эксперименты по механической активации подготовленных образцов и только кристаллов серы (навеска 2 г) проводили в шаровой двухбарабанной водоохлаждаемой планетарно-центробежной мельнице АГО-2, оснащенной стальной фурнитурой (число шаров 400, диаметр 0.4 см) при относительной скорости соударения мелющих тел ~11 м/с [5].

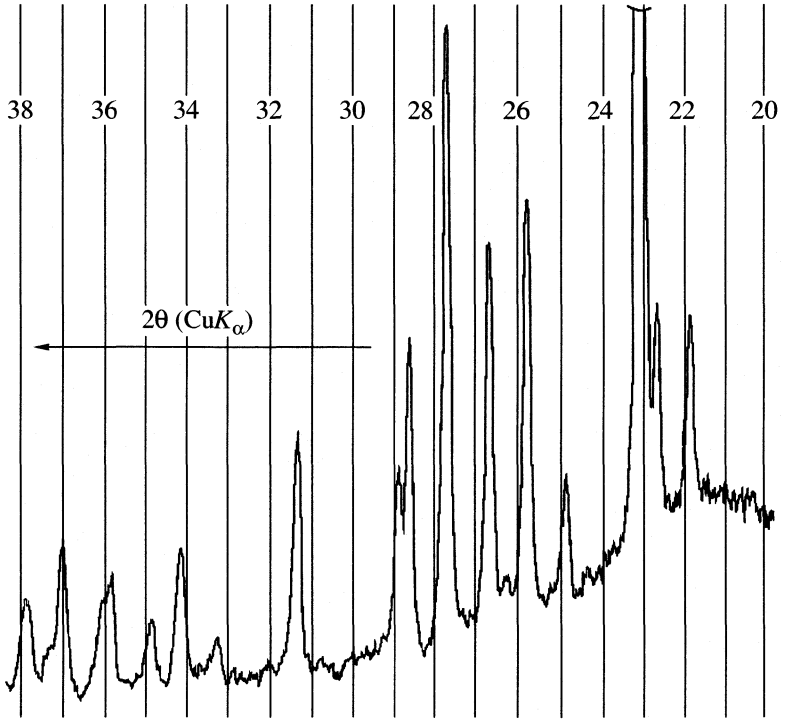


Рис. 1. Данные РФА системы плавленый кварц (3 г) – сера (0.53 г).

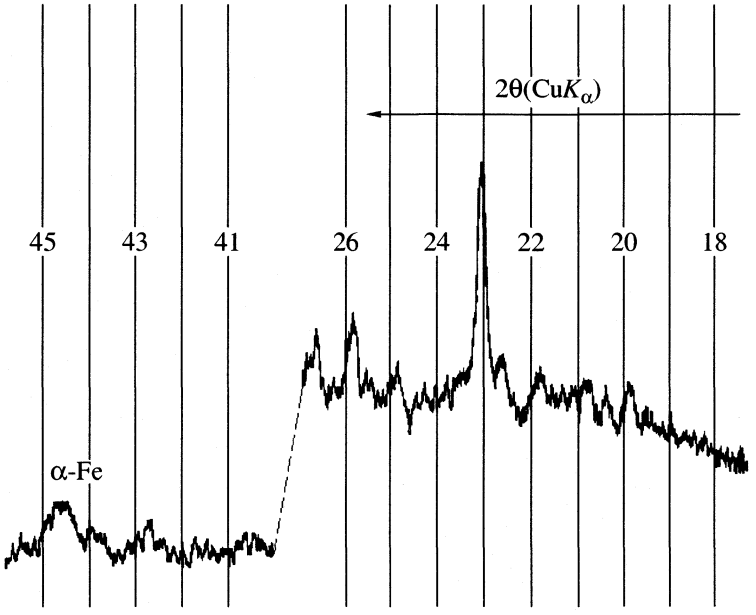


Рис. 2. Данные РФА системы стекло (3 г) – сера (0.4 г), активированной 135 минут в мельнице АГО-2.

Результаты РФА только кристаллов серы (время активации до 180 мин) указывают, что сера не подвергается структурным перестройкам. Сохраняются все рефлексы без заметного уширения или изменения относительных интенсивностей (см. рис. 1), за исключением отсутствия гало, обусловленного присутствием аморфных частиц кварца или стекла.

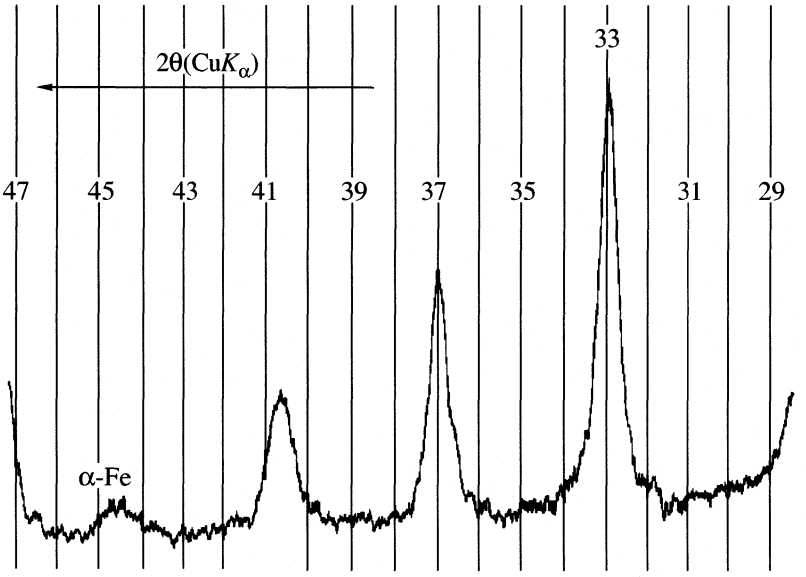


Рис. 3. Данные РФА системы плавленый кварц (3 г) – сера (1.6 г), активированной 135 минут в мельнице АГО-2.

Ситуация изменяется (рис. 2), когда обработку серы проводят в присутствии инертных частиц стекла. Произошедшие структурные изменения серы обусловлены достижением необходимых *t–p–T*-условий на ударно-фрикционном контакте футерованных серой частиц стекла согласно результатам моделирования [10]. Хотя твердость частиц стекла чуть выше твердости стали, но абразивный износ стальной фурнитуры мал. Кроме того, значение импульса температуры на ударно-фрикционном контакте мелющих тел и обрабатываемых частиц стекла не может превышать температуру плавления стекла (~500°C), что также не способствует синтезу сульфидов железа за указанное время активации. Отметим, что синтез сульфидов железа при механическом сплавлении порошков железа и серы [8, 9] осуществляется за десятки и сотни часов механической обработки.

Кардинальные изменения происходят при активации образцов на основе аморфного кварца. На рис. 3 показано образование пирита (FeS_2, PDF 71-2219). Твердость частиц кварца значительно выше стали, а температура плавления намного превосходит температуру плавления стекла. В данном случае процесс аморфизации серы и ее химической реакции с частицами железа, образующегося уже в значительных количествах в результате абразивного износа стальной фурнитуры [1], протекают одновременно и приводят к синтезу пирита FeS_2 в режиме горения (ср. с [5]).

Из данных РФА методом, описанным в [2, 9], рассчитали размеры кристаллических блоков и величины искажений с структуре полученного пирита (и натертых частиц железа). Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков (220) и (440), принятых для пирита [3]. Для определения инструментального уширения использовали профиль линий кристаллического пирита. Полученный размер блоков в пирите составил ~24 нм (для частиц железа ~10 нм [1]), величина искажений ~1%. Аналогичные результаты были получены и в [9], но более чем за 110 ч механической обработки смеси порошков Fe и S.

Таким образом, в процессе механической обработки смеси кварца и серы (или другого халькогена) в планетарно-центробежной мельнице со стальной фурнитурой (в качестве наполнителя можно использовать и лом других металлов – магния, алюминия, никеля, цинка, кадмия и др. – с получением нанокомпозитов на основе соответствующих сульфидов) получены нанокомпозиты на основе пирита и инертной кварцевой матрицы за времена, на один-два порядка меньшие, чем при традиционном механическом сплавлении порошков железа и серы. Метод также может найти широкое применение как для получения халькогенидных стекол, так и для вскрытия и переработки широкого класса геологических и техногенных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Республики Казахстан и Российской Федерации по фундаментальным наукам (UR.06.01.001; программа "Университеты России"; Интеграционный грант СО РАН; РФФИ №№ 01-03-32834, 01-05-65048, 02-03-32109, 03-03-32271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5.
2. *Suryanarayana C.* // Progress in Materials Science. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1–184.
3. *Кулебакин В.Г., Терехова В.И., Молчанов В.И., Жижаев А.М.* Активация вскрытия минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1999. 264 с.
4. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Чупахин А.П. и др.* // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2001. № 6. С. 78.
5. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Нартикоев В.Д. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 3. С. 365.
6. *Natarajan K.A.* // Intern. J. Mineral Processing. 1996. V. 46. № 3–4. P. 205.
7. *Lipka J., Miglierini M., Sitek J. et al.* / Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. Sect. B: Beam Inter. with Materials and Atoms. 1993. V. 76. № 1–4. P. 183.
8. *Baláž P., Bastl Z., Havlik T. et al.* // Materials Science Forum. 1997. V. 235–238. P. 217.
9. *Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R. et al.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 138. № 1. P. 114.
10. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2174.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 3, с. 575–576

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128.363

ДЕЗАКТИВАЦИЯ O_2 ($^1\Delta_g$) ДИФТАЛОЦИАНИНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2004 г. Е. А. Венедиктов

Российская академия наук

Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.05.2003 г.

Изучены процессы фотохимического образования и дезактивации $^1O_2$ ($^1\Delta_g$) в бензольных растворах дифталоцианинов ряда лантаноидов (Ln–Фц$_2$). Показано, что при возбуждении растворов Ln–Фц$_2$ в полосах их поглощения люминесценция $^1O_2$ не наблюдается (квантовый выход менее 0.01). В опытах по тушению люминесценции, сенсибилизированной антраценом, установлено, что скорость дезактивации $^1O_2$ практически не зависит от природы металла и лимитируется диффузией. Отмечена высокая устойчивость Ln–Фц$_2$ к окислению.

Сэндвичевые дифталоцианины редкоземельных элементов (РЗЭ) открыты менее 40 лет назад [1]. Многочисленными исследованиями показано, что они обладают широким спектром уникальных физико-химических свойств, имеющих практическую значимость [2–4]. В настоящее время дифталоцианины РЗЭ рассматриваются в качестве перспективных материалов для оптоэлектронной техники [2, 3]. Имеются факты, свидетельствующие о том, что, по крайней мере, некоторые из них тормозят окислительные процессы [4]. В связи с этим большой интерес представляет информация о реакционной способности указанных соединений с молекулярным кислородом.

В настоящей работе изучена каталитическая активность дифталоцианинов ряда лантаноидов в реакциях дезактивации синглетного молекулярного кислорода ($^1O_2$, $^1\Delta_g$).

Дифталоцианины трехвалентных Pr, Nd, Eu, Ho, Er, Lu (Ln–Фц$_2$) были получены в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина (С.-Петербург) по методу [5, 6]. Тетрафенилпорфин синтезирован согласно [7]. Бензол квалификации "для УФ-спектроскопии" и антрацен "ч.д.а." применяли без очистки.

Образование и гибель кислорода $^1O_2$ контролировали по его люминесценции в области 1270 нм, измеренной на лазерном импульсном флуориметре LIF-200. Схема установки и методика эксперимента подробно описаны в работе [8]. В фотохимических опытах использовали источник света ОВС-1 с галогенной лампой КГМ-9-70 (70 Вт). Образцы, растворенные в бензоле, помещали в кювету из кварцевого стекла (1 × 1 см) и освещали полным светом. Расходование фталоцианинов в ходе опытов контролировали спектрофотометрически. Электронные спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре "Specord-M40". Все измерения проводили при 293 ± 1 K и атмосферном давлении воздуха (в условиях естественного насыщения).

Выделенные электрокристаллизацией Ln–Фц$_2$ обладают особенностью окисленных соединений [2, 5, 6]. Это состояние сохраняется при растворении Ln–Фц$_2$ в бензоле (подтверждено электронными спектрами поглощения, обсуждение которых дано в [2]). Тем не менее необходимость представления некоторых параметров Q-полосы поглощения (таблица) вызвана тем обстоятельством, что они были применены в кинетических экспериментах для расчета концентраций Ln–Фц$_2$ по уравнению Бугера–Ламберта–Беера [9] на основе спектрофотометрических данных. Значения коэффициента экстинкции в бензоле даются, по-видимому, впервые.

Фотолюминесценция $^1O_2$ при облучении бензольных растворов Ln–Фц$_2$ нами не обнаружена. Технические характеристики установки позволяют заключить, что квантовый выход $^1O_2$ в исследуемых растворах не превышает 0.01. Из этого следует, что фотохимическое образование $^1O_2$, по крайней мере, малоэффективно.

Спектральные и кинетические характеристики Ln–Фц$_2$ в бензоле

Ln	λ, нм	$\varepsilon \times 10^{-5}$, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$	$k_q \times 10^{-9}$, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$
Lu	659.0	1.70	7.1 ± 0.6
Er	662.0	1.55	7.9 ± 0.4
Ho	664.0	1.40	7.1 ± 1.1
Eu	669.0	1.20	8.3 ± 0.3
Nd	676.5	1.10	8.6 ± 0.2
Pr	678.0	1.10	8.4 ± 1.2

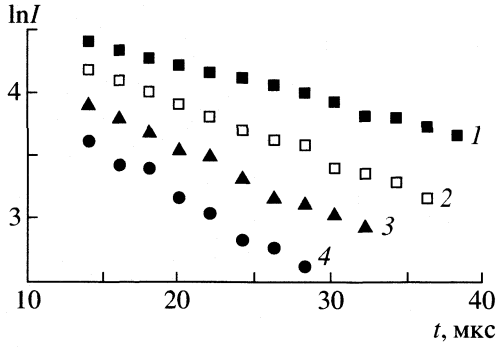


Рис. 1. Зависимости интенсивности люминесценции $^1O_2$ от времени в присутствии различных концентраций $LuФц_2$ в бензоле: *1* – 0; *2* – 1.7×10^{-6}, *3* – 3.3×10^{-6}, *4* – 5.8×10^{-6} М.

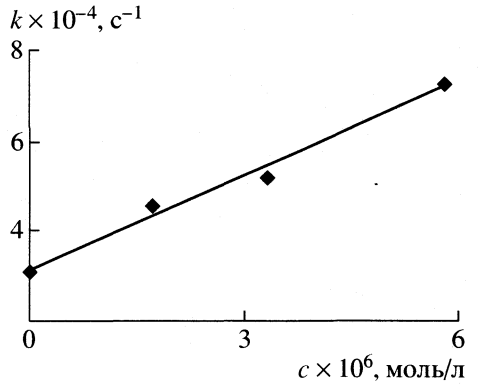


Рис. 2. Зависимость константы скорости затухания люминесценции $^1O_2$ от концентрации $LuФц_2$ в бензоле.

Данные о скоростях взаимодействия Ln–$Фц_2$ с $^1O_2$ были получены из экспериментов по тушению люминесценции $^1O_2$, сенсибилизированной антраценом ($c \cong 10^{-4}$ М). Обработка кинетических кривых затухания люминесценции не отличалась от описанной в [8]. Константа скорости этого процесса в отсутствие Ln–$Фц_2$, рассчитанная в экспоненциальном приближении, составляет 31330 ± 1720 $с^{-1}$. Обратная величина дает время жизни $^1O_2$, равное $(32 \pm 2) \times 10^{-6}$ с, что находится в хорошем согласии с данными для чистого бензола [8, 10].

С ростом концентрации Ln–$Фц_2$ скорость затухания люминесценции $^1O_2$ возрастает (рис. 1). Этот факт объясняется усилением безызлучательной дезактивации $^1O_2$. Он указывает также на динамический характер взаимодействия $^1O_2$ с Ln–$Фц_2$. Применяя уравнение Штерна–Фольмера [8], из концентрационных зависимостей константы скорости затухания люминесценции (рис. 2) рассчитали константы скорости процесса (k_q). Они приведены в таблице. Полученные данные показывают, что значения k_q соизмеримы с величиной константы скорости диффузии ($k_{диф} \approx 1 \times 10^{10}$ $М^{-1}$ $с^{-1}$ [11]). Иными словами, скорость дезактивация $^1O_2$ в растворах Ln–$Фц_2$ лимитируется диффузией. Дифталоцианины Ln–$Фц_2$ обнаруживают высокую фотохимическую устойчивость. Они не разрушаются также в ходе тушения люминесценции $^1O_2$. Опыты по сенсибилизированному тетрафенилпорфином фотоокислению Ln–$Фц_2$ приводят к аналогичному результату. Наблюдаемое в ходе эксперимента фотоокисление тетрафенилпорфина ($k_r \sim 30$ $М^{-1}$ $с^{-1}$ [12]) позволяет отметить, что Ln–$Фц_2$ менее реакционноспособные соединения, чем тетрафенилпорфин. Это означает, что химическая дезактивация $^1O_2$ происходит, по крайней мере, на несколько порядков медленнее, чем тушение его люминесценции. Очевидно, физический путь дезактивации $^1O_2$ в растворах Ln–$Фц_2$ доминирует.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что Ln–$Фц_2$ – одни из наиболее эффективных тушителей $^1O_2$. Это позволит расширить область их практического использования.

Автор выражает искреннюю благодарность П.Н. Москалеву за предоставленные соединения.

Работа выполнена при частичной поддержке Комплексной программы РАН "Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами"; проект "Направленный синтез циклических и линейных полипирролов – катализаторов, полупроводников и фотопреобразователей".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирин И.С., Москалев П.Н., Макашев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 8. С. 1951.
2. *Москалев П.Н.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 2. С. 147.
3. *Buchler J.W., Ng D.K.P.* // The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. N.Y. etc.: Acad. Press, 2000. V. 3. P. 245.
4. *Венедиктов Е.А., Можжухин В.В., Борнманн У. и др.* // Журн. прикл. химии. 1989. № 10. С. 2330.
5. *Москалев П.Н., Шапкин Г.Н.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 4. С. 574.
6. *Москалев П.Н., Шапкин Г.Н., Даровских А.Н.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 2. С. 340.
7. *Treibs A., Huberle N.* // Angew. Chem. 1968. B. 718. S. 183.
8. *Венедиктов Е.А., Токарева О.Г.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 186.
9. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
10. *Салохиддинов К.И., Бытева И.М., Джагаров Б.М.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 5. С. 884.
11. *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. 435 с.
12. *Красновский А.А. (мл.), Венедиктов Е.А., Черненко О.М.* // Биофизика. 1982. Т. 27. № 6. С. 966.