ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 4

Апрель 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 4 2004 Апрель

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

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"

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук, 2004 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2004 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 4, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия в системах H^+, Me^{n+} || Cl^-–H_2O (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})

Н. А. Чарыков, М. В. Чарыкова 583

Термодинамические свойства дихлоридов лантана и лантаноидов

А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 589

Термодинамические характеристики сублимации и испарения тетрабромида германия

Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин 598

Описание фазовых переходов многокомпонентных систем на основе интегральных уравнений для частичных функций распределения

А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов 602

Влияние центробежного поля на термодинамические функции и кинетику химических процессов в жидкой фазе

Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев 609

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Катализ гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида гидратными комплексами гидрофильных неэлектролитов

С. Н. Иванов, А. В. Михайлов, Б. Г. Гнедин, В. П. Королев 615

Зависимость скорости каталитического окисления тетралина в присутствии деканоатов металлов переменной валентности от свойств растворителя

Р. Г. Макитра, Р. Е. Пристанский, Р. Б. Шепарович 622

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимодействие фуллеренов с полиэтиленоксидом, поли-N-винилпирролидоном и ДНК в системе вода–хлороформ–полимер

М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова, Н. И. Матвеева 626

Температурные изменения в структуре окружения молекулы фенантрена в неполярных растворителях и воде

И. А. Арьев, Н. И. Лебовка 634

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структура, электрофизические и сенсорные свойства фрактальных агрегатов наночастиц оксида титана

Л. Ю. Куприянов, Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, А. Е. Негин 639

Температурная зависимость параметров парных корреляционных функций концентрированных водных растворов LiI

М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин 643

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Межмолекулярные взаимодействия в системе вода–акриламид–поверхностно-активное вещество

М. В. Григорян, Дж. Д. Григорян, Дж. Г. Чшмаритян, Г. С. Симонян, Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян 651

Влияние кривизны поверхности на коэффициент изотермического скольжения
А. В. Латышев, В. Н. Попов, А. А. Юшканов 655

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Оценка полярности микроокружения пирена в водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, содержащем *н*-бутанол
Г. В. Мельников, Е. Е. Заев, А. В. Косарев, М. И. Лобачев 659

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетические закономерности влияния продуктов на фотолиз азида свинца
Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова 663

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изобарная теплоемкость бинарных растворов метилового и *н*-децилового спиртов при различных температурах и давлениях
М. М. Баширов, Я. М. Назиев 669

Применение аддитивно-группового метода к расчету энтальпий сольватации органических соединений в циклогексане
А. Н. Кинчин, А. М. Колкер 672

Обработка и аппроксимация калориметрических данных на основе обобщенных функций Дебая
А. М. Кутьин, Е. М. Мархасин, Н. В. Карякин 674

Инкременты метиленовых групп стандартной энергии Гиббса растворения некоторых ароматических углеводородов в воде и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия
Ю. А. Миргород 677

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе барий–неодим–кислород
В. А. Лысенко 680

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах
Ю. М. Буров 682

Простые дискретные модели реакций в кристаллах
А. И. Коробов 687

Кинетические особенности сорбции металлов из водных растворов иммобилизованными краун-эфирами
Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Е. В. Бунэ, Е. Ю. Спиридонова, Е. Р. Щукин, А. П. Моровов, Ю. И. Игнатьев 696

Механизм реакции озона с бутеном-2
Б. Э. Крисюк 701

Физико-химические особенности и полиморфизм воды в модельных вулканических стеклах
В. О. Завельский, А. А. Лундин, Т. П. Салова, Н. И. Безмен 706

Расчет кривых сосуществования жидкость–пар в системах с малыми сфероцилиндрическими порами
Д. В. Еремич, Ю. К. Товбин 720

Бифуркации периодических орбит, фокальные точки и квантовая локализация в двумерном периодическом потенциале
А. А. Зембеков 728

Энергии избыточных электронов в конденсированных средах инертных газов
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 744

Влияние поверхности стекла на кинетические и хемилюминесцентные параметры окисления урана(IV) кислородом воздуха в водных растворах $HClO_4$
С. В. Лотник, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков 754

Составы экстрактов фуллереновых саж электродугового реактора
А. Г. Рябенко, В. И. Козловский, А. П. Моравский, А. А. Рябенко, П. В. Фурсиков 760

К сведению читателей и авторов 768

Сдано в набор 22.10.2003 г. Подписано к печати 19.02.2004 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 364 экз. Зак. 8171

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 78, No. 4, 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

Phase Equilibria in the Systems H^+, Me^{n+} || Cl^-–H_2O (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, and Ba^{2+})
N. A. Charykov and M. V. Charykova 583

The Thermodynamic Properties of Lanthanum and Lanthanide Dichlorides
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 589

The Thermodynamic Characteristics of Sublimation and Vaporization of Germanium Tetrabromide
L. N. Zelenina, T. P. Chusova, and Yu. G. Stenin 598

A Description of Phase Transitions in Multicomponent Systems on the Basis of the Theory of Integral Equations for Partial Distribution Functions
A. V. Klinov, G. S. D'yakonov, and S. G. D'yakonov 602

The Influence of a Centrifugal Field on the Thermodynamic Functions and Kinetics of Chemical Processes in the Liquid Phase
G. A. Abakumov and V. B. Fedoseev 609

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Catalysis of the Hydrolysis of 2-Methylbenzenesulfonyl Chloride by Hydration Complexes of Hydrophilic Nonelectrolytes
S. N. Ivanov, A. V. Mikhailov, B. G. Gnedin, and V. P. Korolev 615

The Dependence of the Rate of Catalytic Oxidation of Tetralin in the Presence of Variable-Valence Metal Decanoates on Solvent Properties
R. G. Makitra, R. E. Pristanskii, and R. B. Sheparovich 622

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Interaction of Fullerenes with Polyethylene Oxide, Poly-N-vinylpyrrolidone, and DNA in Water–Chloroform–Polymer Systems
M. A. Sibileva, E. V. Tarasova, and N. I. Matveeva 626

Temperature-Induced Changes in the Structure of the Environment of the Phenanthrene Molecule in Nonpolar Solvents and Water
I. A. Ar'ev and N. I. Lebovka 634

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Structure and Electrophysical and Sensor Properties of Fractal Aggregates of Titanium Oxide Nanoparticles
L. Yu. Kupriyanov, B. Sh. Galyamov, S. A. Zav'yalov, and A. E. Negin 639

Temperature Dependence of Pair Correlation Function Parameters for Concentrated Aqueous Solutions of LiI
M. V. Fedotova, A. A. Gribkov, and V. N. Trostin 643

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Intermolecular Interactions in Water–Acrylamide–Surfactant Systems
M. V. Grigoryan, Dzh. D. Grigoryan, Dzh. G. Chshmarityan, G. S. Simonyan, R. S. Arutyunyan, and N. M. Beileryan 651

Effect of the Curvature of the Surface on the Isothermal Slip Coefficient
A. V. Latyshev, V. N. Popov, and A. A. Yushkanov 655

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Estimation of the Polarity of the Microenvironment of Pyrene Molecules in an Aqueous–Micellar Solution of Sodium Dodecylsulfate in the Presence of *n*-Butanol
G. V. Mel'nikov, E. E. Zaev, A. V. Kosarev, and M. I. Lobachev 659

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Kinetic Regularities of the Effect of the Products on the Photolysis of Lead Azide
E. P. Surovoi, L. N. Bugerko, and S. V. Rasmatova 663

SHORT COMMUNICATIONS

Isobaric Heat Capacity of Binary Methanol–*n*-Decanol Solutions at Various Temperatures and Pressures
M. M. Bashirov and Ya. M. Naziev 669

Application of the Additive-Group Method to Calculating the Enthalpies of Solvation of Organic Compounds in Cyclohexane
A. N. Kinchin and A. M. Kolker 672

Processing and Approximation of Calorimetric Data by the Generalized Debye Functions
A. M. Kut'in, E. M. Markhasin, and N. V. Karyakin 674

Increments in the Standard Gibbs Free Energy per Methylene Group for the Dissolution of Some Aromatic Hydrocarbons in Water and Micellar Solutions of Sodium Dodecylsulfate
Yu. A. Mirgorod 677

Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Barium–Neodymium–Oxygen System
V. A. Lysenko 680

PROCEEDINGS OF THE XIV ALL-RUSSIA SYMPOSIUM "CONTEMPORARY CHEMICAL PHYSICS"

Kinetic of Unimolecular Reactions in Dense Media
Yu. M. Burov 682

Simple Discrete Models of Reactions in Crystals
A. I. Korobov 687

Kinetics of the Sorption of Metals from Aqueous Solutions by Immobilized Crown Ethers
L. I. Trakhtenberg, G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, E. V. Bune, E. Yu. Spiridonova, E. P. Shchukin, A. P. Morovov, and Yu. I. Ignat'ev 696

Mechanism of the Reaction between Ozone and Butene-2
B. E. Krisyuk 701

Behavior and Polymorphism of Water in Model Volcanic Glasses
V. O. Zavel'skii, A. A. Lundin, T. P. Salova, and N. I. Bezmen 706

Calculation of Liquid–Vapor Coexistence Curves in Systems with Small Spherocylindrical Pores
D. V. Eremich and Yu. K. Tovbin 720

Bifurcations of Periodic Orbits, Focal Points, and Quantum Localization in a Two-Dimensional Periodic Potential
A. A. Zembekov 728

Excess Electron Energies in Condensed Inert Gas Media
I. A. Misurkin and S. V. Titov 744

Effect of the Surface of a Glass on the Kinetic and Chemiluminescent Parameters of the Oxidation of Uranium(IV) by Air Oxygen in Aqueous Solutions of $HClO_4$
S. V. Lotnik, L. A. Khamidullina, and V. P. Kazakov 754

Compositions of Extracts of Fullerene Soots Synthesized in an Electric-Arc Reactor
A. G. Ryabenko, V. I. Kozlovskii, A. P. Moravskii, A. A. Ryabenko, and P. V. Fursikov 760

Information for Contributors 768

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 583–588

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ H^+, Me^{n+} || Cl^-–H_2O (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})

© 2004 г. Н. А. Чарыков*, М. В. Чарыкова**

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

***Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Проведен расчет тройных параметров уравнений К. Питцера и диаграмм растворимости трехкомпонентных водно-солевых систем типа H^+, Me^{n+} || Cl^-–H_2O (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) в интервале температур 0–40°С, отвечающем условиям формирования природных рассолов. Показано, что результаты расчета находятся в убедительном согласии с имеющимися в литературе экспериментальными данными по растворимости.

Настоящая работа продолжает цикл статей, посвященных изучению фазовых равновесий в водно-солевых системах, моделирующих природные или технологические рассолы и содержащих такие микрокомпоненты как ионы стронция и бария [1, 2]. Объекты изучения – шесть трехкомпонентных систем, содержащих HCl и H_2O, а в качестве третьего компонента – один из хлоридов натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария в интервале температур 0–40°С. Тройные системы, содержащие два различных хлорида из указанного набора, изучались нами ранее [1].

Термодинамический алгоритм расчета диаграмм растворимости тройных систем, основанный на условиях фазового и химического равновесия [3], также достаточно подробно описан в [1]. В работах [1, 4] представлены параметры уравнений Питцера [5], необходимые для термодинамического описания бинарных систем электролит–вода для хлоридов натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария.

Недостающие бинарные параметры для системы HCl–H_2O были рассчитаны в настоящей работе из данных о зависимости осмотического коэффициента воды от состава бинарного раствора $\varphi(m)$ [6] в области концентраций от 0 до 16m (m – моляльность раствора). В результате расчета получены следующие значения параметров для системы HCl–H_2O: $\beta^{(0)} = 0.2312$, $\beta^{(1)} = 0.6047$, $\beta^{(2)} = -0.2519$, $C^{\varphi} = -0.00524$ при $\alpha^{(1)} = 2$, $\alpha^{(2)} = 1$ (среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений $\varphi(m)$ от экспериментальных по всему массиву данных [6] составило 0.005). Для увеличения точности расчетов мы, как и ранее [4], использовали дополнительный варьируемый параметр $\beta^{(2)}$ ($\alpha^{(2)} = 1$), что позволило добиться весьма высокой точности при описании системы в очень широком интервале концентраций. Данные [6] ограничиваются областью концентраций до 16m. Однако реальный опыт работы с моделью Питцера [5] показывает, что по сравнению с другими полуэмпирическими моделями она обладает высокой экстраполяционной способностью, т.е. указанный набор параметров позволяет описывать избыточные термодинамические функции HCl и при значениях концентраций >16m – вплоть до насыщения раствора HCl (г), во всяком случае.

Расчету фазовых равновесий в системе Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} || Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-–H_2O (т.е. в системе, моделирующей макрокомпонентный состав природных рассолов различных гидрохимических типов, без учета присутствия микрокомпонентов) посвящены работы [4, 7], а расчету фазовых равновесий в хлоридной системе Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} || Cl^-–H_2O (т.е. без учета присутстсия H^+) – работы [1, 2]. В них приведены значения параметров всех трехкомпонентных подсистем, за исключением тех, что описывают взаимодействие ионов щелочных и щелочноземельных металлов с ионами H^+. Недостающие для расчета тройные параметры θ и ψ ($\theta = \theta^{(0)} + \theta^{(1)}(t - 25)$, $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}(t - 25)$, где t – температура, °С) рассчитаны нами из данных по фазовым равновесиям в тройных системах (алгоритм расчета тройных параметров описан в работе [8]). При этом для исследуемых систем в интервале 0–40°С получены для Na^+, K^+ и Ca^{2+} значения $\psi^{(0)} = 0.0030$, –0.0080 и –0.0030 соответственно, $\psi^{(1)} = -0.003$ для Ca^{2+}; в остальных случаях значения $\theta^{(0)} = \theta^{(1)} = \psi^{(0)} = \psi^{(1)} = 0$. Остановимся еще на одном принципиальном моменте. Расчет диаграмм растворимости дойных систем, естественно, не является самоцелью авторов, однако, он представляет собой необходимый этап, поскольку при переходе к описанию диаграмм фазовых равновесий четырех- и более компонентных систем по методу Питцера требуется прово-

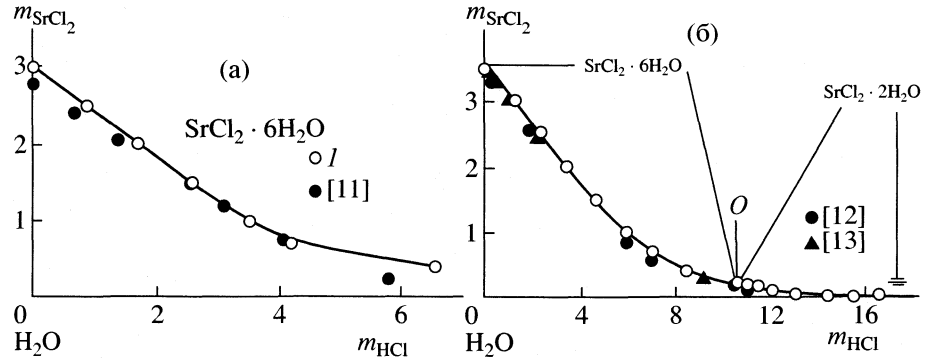


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $HCl–SrCl_2–H_2O$ при 0 (а) и 25°C (б). Здесь и далее *1* – наш расчет по методу Питцера; *E* – эвтоники, *P* – перитоники, *O* и O_i – проходные точки.

дить унификацию тройных параметров типа θ_{MN}. Иными словами, параметры θ_{MN} должны быть одинаковыми во всех многокомпонентных системах, содержащих оба иона M и N одновременно, например: M, N || $X–H_2O$; M, N || $Y–H_2O$; M, N || X, $Y–H_2O$, M, N, ..., P || X, Y, ..., $Z–H_2O$ (см., например, работы [9, 10]). Этой трудоемкой процедуры можно избежать, если удается с достаточно высокой точностью описать соответствующие тройные подсистемы с использованием только одного тройного параметра – ψ ($\theta \equiv 0$). Данный прием и был использован нами в настоящей работе при описании тройных систем Me^{n+}, H^+ || $Cl^–$–H_2O ($Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) в интервале температур 0–40°C. Более того, в трех системах из шести ($Me^{n+} = Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) достаточная степень точности расчета диаграмм растворимости была достигнута с нулевыми значениями параметров ($\theta \equiv \psi \equiv 0$), и только в одной из оставшихся трех тройных систем ($Me^{n+} = Ca^{2+}$) оказалось необходимым ввести линейную температурную зависимость $\psi(T)$.

В работах [1, 2, 4] представлены значения $\ln ПР$ (термодинамических потенциалов твердых фаз, вычисленных с учетом коэффициентов активности всех компонентов насыщенных растворов) хлоридов натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария, их кристаллогидратов, тройных соединений $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2$) и $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ в интервале температур от 0 до 40°C. Таким образом, для расчета диаграмм растворимости рассматриваемых в настоящей работе систем нам не достает лишь термодинамического потенциала единственной твердой фазы постоянного состава $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Его значение было получено нами путем аппроксимации по растворимости на ветви кристаллизации $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ в тройной системе $HCl–MgCl_2–H_2O$ при нескольких температурах (эти данные представлены ниже). В результате расчетов получено следующее значение: $\ln ПР(HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -21.70 + 0.018(t - 25)$, где t – температура, °C. Погрешность расчета функции $\ln ПР(HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O)$ из данных по растворимости составила ≈0.07, погрешность расчета температурной производной ≈0.003 в интервале температур 0–40°C.

Рассчитанные с помощью набора параметров уравнений Питцера и значений $\ln ПР$ твердых фаз изотермы растворимости трехкомпонентных систем, содержащих соляную кислоту, хлориды натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария, представлены на рис. 1–6. Составы растворов выражены в моляльностях солей и соляной кислоты. В большинстве случаев расчет осуществлен для стандартной температуры (25°C), а также для температур, при которых система наиболее подробно исследована экспериментально. В этих случаях на рисунках для сравнения нанесены экспериментальные данные различных авторов [11–34]. На всех рисунках применяется система обозначений нонвариантных точек в соответствии с терминологией [35, 36]. *E* – тройные эвтоники [35]; *O* – проходные точки, отвечающие равновесию трехкомпонентного раствора с двумя кристаллогидратами одного солевого состава [36]; *P* – тройные перитоники [35].

Система $HCl–SrCl_2–H_2O$. На рис. 1 представлена диаграмма растворимости указанной системы при 0 и 25°C. Там же нанесены экспериментальные данные [11–13] для 0 и 25°C. Как видно из рисунка, диаграмма растворимости системы $HCl–SrCl_2–H_2O$ состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации двух кристаллогидратов хлорида стронция: $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и содержит одну нонвариантную проходную точку O (данные [11] не доходят до ветви кристаллизации $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, поэтому расчет в этой области на рис. 1а не представлен). Данные [11–13] для 0 и 25°C хорошо согласуются с результатами расчета во всей области концентраций, за единственным исключением – точка, отвечающая $m_{HCl} \approx 6$ моль/кг H_2O, на рис. 1а при 0°C.

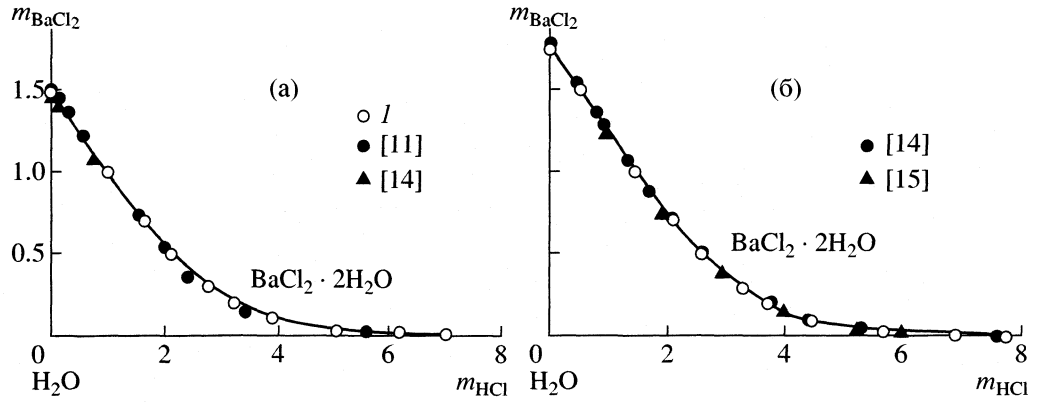


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы HCl–$BaCl_2$–H_2O при 0 (а) и 25°C (б).

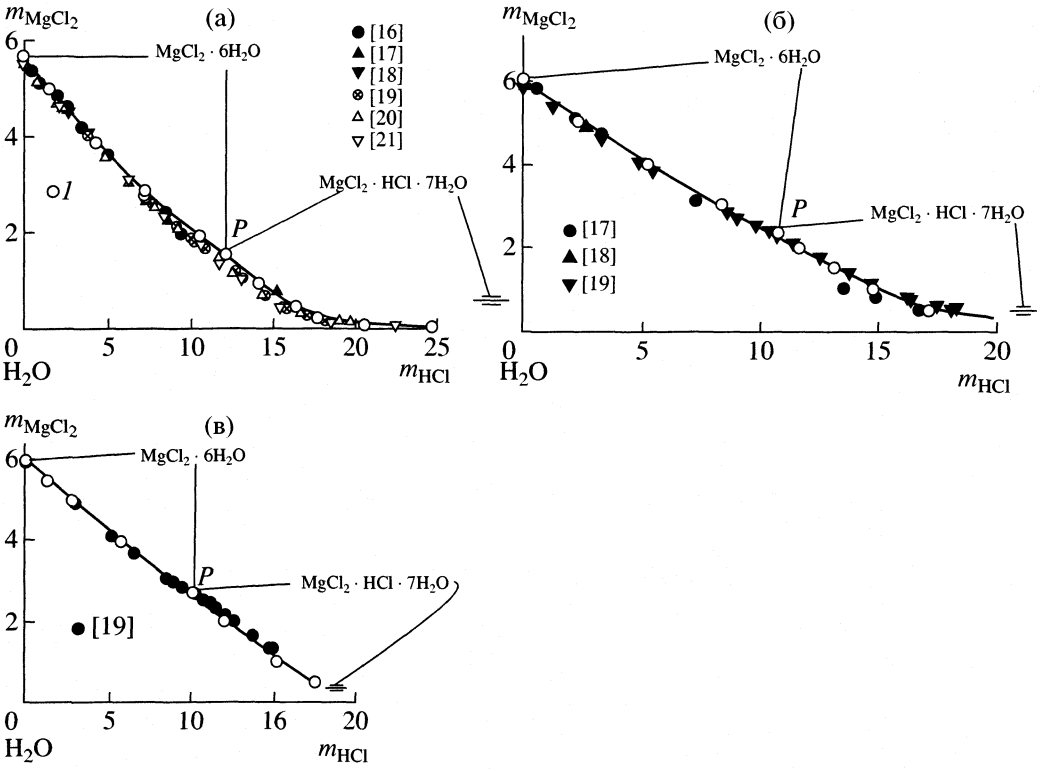


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы HCl–$MgCl_2$–H_2O при 0 (а), 25 (б) и 35°C (в).

Система HCl–$BaCl_2$–H_2O. На рис. 2 представлена диаграмма растворимости указанной системы при 0 и 25°C, там же приведены экспериментальные данные [11, 14, 15]. Видно, что литературные данные хорошо согласуются с результатами расчета во всей области концентраций. Диаграмма растворимости системы HCl–$BaCl_2$–H_2O состоит из одной ветви, отвечающей кристаллизации кристаллогидрата хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и не содержит нонвариантных точек. Теоретически в этой системе возможно обезвоживание $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и его превращение в $BaCl_2 \cdot H_2O$, однако, поскольку данные [11, 14, 15] не доходят до ветви кристаллизации моногидрата, результаты расчета в этой области на рис. 2 также не представлены. Согласно нашему расчету по методу Питцера, переход $BaCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O$ в природном интервале температур может осуществляться только при очень низких значениях активности воды в насыщенных растворах: $\ln a_w \approx -1.7$ отн. ед., что, в свою очередь, отвечает очень высоким концентрациям HCl: $m_{HCl} \gg 16$ моль/кг H_2O, а такие значения недостижимы при нормальных пар-

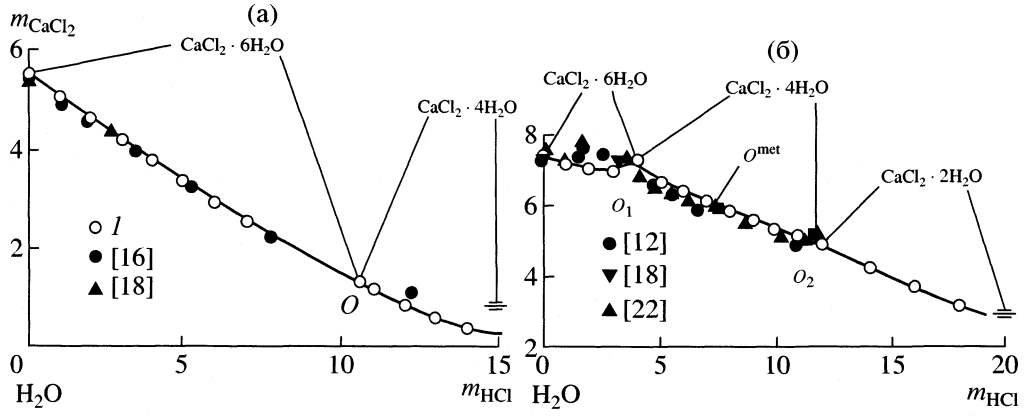


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы $HCl–CaCl_2–H_2O$ при 0 (а) и 25°C (б).

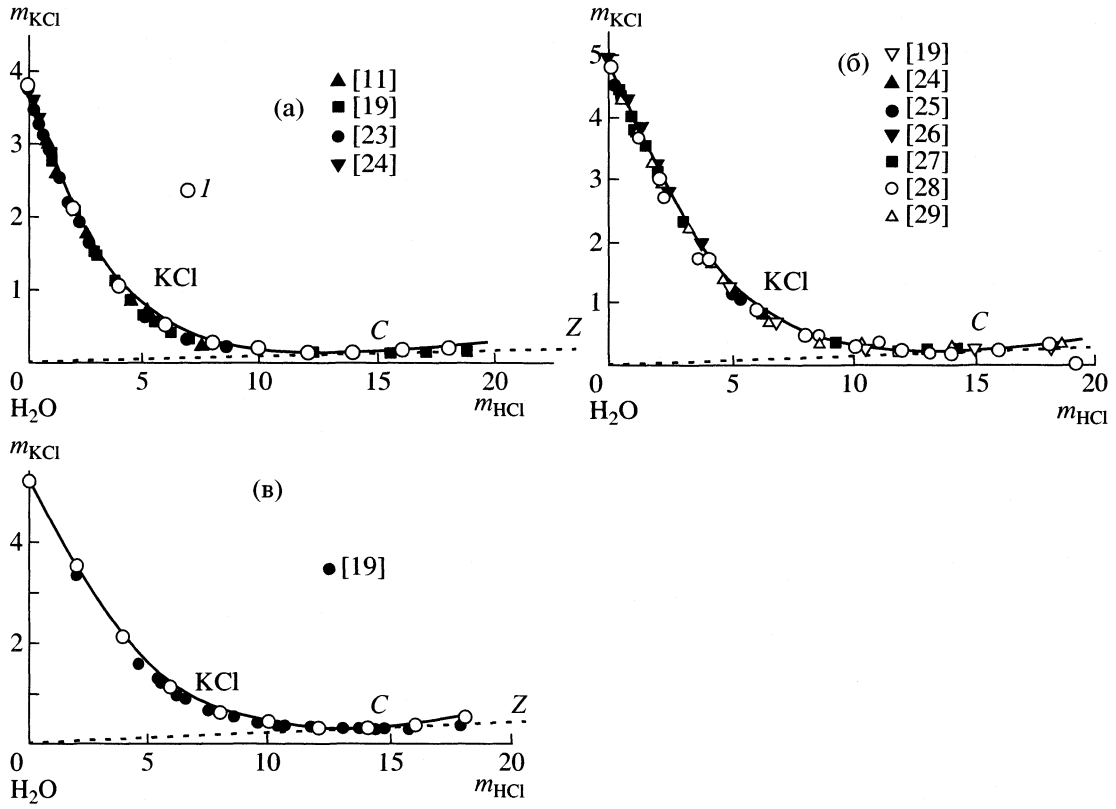


Рис. 5. Диаграмма растворимости системы $HCl–KCl–H_2O$ при 0 (а), 25 (б) и 35°C (в).

циальных давлениях паров HCl в рассматриваемой системе.

Система $HCl–MgCl_2–H_2O$. На рис. 3 представлена диаграмма растворимости указанной системы при 0, 25 и 35°C, там же приведены экспериментальные данные [16–21]. Видно, что диаграмма растворимости состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидрата хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и инконгруэнтно растворимого соединения $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. При всех температурах диаграмма содержит одну нонвариантную точку перитонического типа *P*. Литературные данные при всех температурах хорошо согласуются с результатами расчета во всей области концентраций.

Система $HCl–CaCl_2–H_2O$. На рис. 4 представлены диаграмма растворимости указанной системы при 0 и 25°C и экспериментальные данные [12, 16, 18, 22]. Видно, что диаграмма состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации трех кристаллогидратов хлорида кальция: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$,

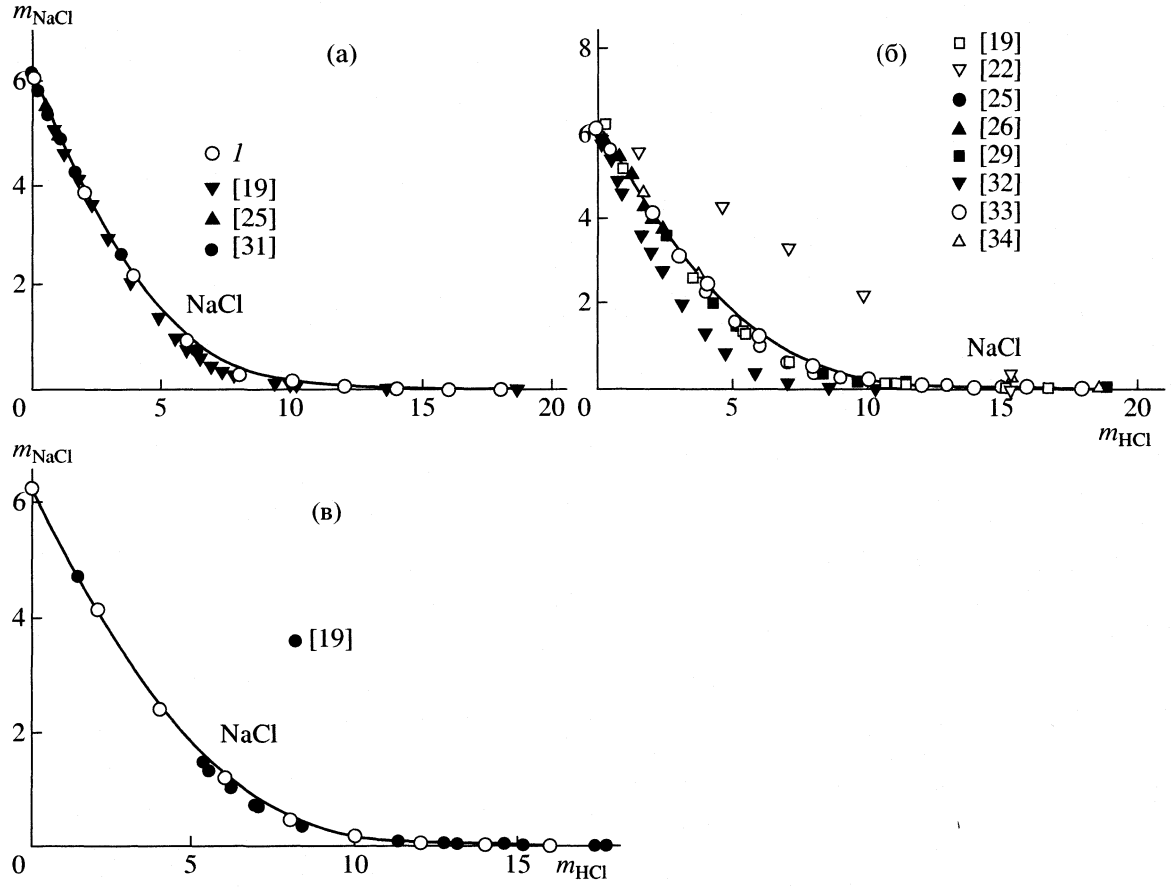


Рис. 6. Диаграмма растворимости системы HCl–NaCl–H_2O при 0 (а), 25 (б) и 35°C (в).

$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ (согласно данным [22], α- и β-модификации), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – и содержит две нонвариантные проходные точки: O_1 (раствор насыщен относительно $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и O_2 (раствор насыщен относительно $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Данные [16, 18] нигде не доходят до ветви кристаллизации $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, поэтому расчет в этой области на рис. 4а нами также не представлен. Как видно из рис. 4, литературные данные для 0 и 25°C в целом хорошо согласуются с результатами расчета во всей области концентраций.

Обсудим более подробно один момент. Как отмечалось выше, авторы работы [22] обнаружили на диаграмме растворимости тройной системы HCl–$CaCl_2$–H_2O при 25°C сразу две ветви кристаллизации четырехводного хлорида кальция: α- и β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и одну "нонвариантную псевдопроходную точку" (O^{met} на рис. 4б), отвечающую равновесию раствора с обеими модификациями одновременно. Покажем, что подобное строение диаграммы не может отвечать стабильному трехфазному равновесию. Согласно условиям фазового и химического равновесия [3], на ветви O_1–O^{met} (включая краевые точки):

$$\mu_s^\circ(\alpha\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O) = \mu_l(CaCl_2) + 4\mu_l(H_2O), \quad (1)$$

а на ветви O_2–O^{met} (включая краевые точки):

$$\mu_s^\circ(\beta\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O) = \mu_l(CaCl_2) + 4\mu_l(H_2O), \quad (2)$$

где $\mu_s^\circ(\alpha(\beta)\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O)$ – стандартный химический потенциал α(β)-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ в твердой фазе, $\mu_l(CaCl_2)$ и $\mu_l(H_2O)$ – химические потенциалы $CaCl_2$ и H_2O в насыщенном растворе соответственно. Таким образом, мы вынуждены признать, что для точки O^{met}: $\mu_s^\circ(\alpha\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O) = \mu_s^\circ(\beta\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O)$, и фиксированная температура эксперимента (25°C) является инвариантной, а именно температурой полиморфного превращения:

$$\alpha\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O \longrightarrow \beta\text{-}CaCl_2 \cdot 4H_2O, \quad (3)$$

что, вообще говоря, практически невероятно. С другой стороны, если принять, что температура 25°C обладает именно этим свойством, то никаких сингулярных точек (изломов) на изотерме растворимости при переходе (3) не должно быть,

а именно такой излом наблюдали в эксперименте авторы [22] (см. рис. 4б).

Система HCl–KCl–H_2O. На рис. 5 представлены диаграмма растворимости указанной системы при 0, 25 и 35°C, а также экспериментальные данные [11, 19, 23–30], которые хорошо согласуются с результатами расчета. Видно, что диаграмма растворимости состоит из одной ветви, отвечающей кристаллизации хлорида калия и не содержит нонвариантных точек. При всех рассматриваемых температурах в области высоких содержаний соляной кислоты (m_{HCl} > 12 моль/кг H_2O) наблюдается увеличение концентрации KCl с ростом концентрации HCl в насыщенных хлоридом калия растворах. Это позволяет построить касательную к кривой растворимости, исходящую из фигуративной точки растворителя. Такие касательные (*CZ*) построены на рис. 5 (точки касания *C*). Согласно результатам [37], такое касание позволяет отнести часть диаграмм растворимости системы HCl–KCl–H_2O при всех указанных температурах ("за точками касания *C*", т.е. в областях концентраций, более богатых HCl) к так называемым "запрещенным типам" [37], встречающимся на практике сравнительно редко.

Система HCl–NaCl–H_2O. На рис. 6 представлены диаграммы растворимости указанной системы при 0, 25 и 35°C, а также экспериментальные данные [19, 22, 25, 26, 29, 32–34]. Видно, что диаграмма состоит из одной ветви, отвечающей кристаллизации хлорида натрия и не содержит нонвариантных точек. Данные [19, 25, 26, ,29, 33, 34] при всех температурах хорошо согласуются с результатами расчета. Результаты [22, 32] при 25°C демонстрируют разноплановое и систематическое отклонение не только от рассчитанной диаграммы, но и от других экспериментальных данных [19, 25, 26, 29, 33, 34] и поэтому представляются нам ненадежными.

Работа выполнена при поддержке программы "Университеты России", а также гранта Министерства образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб: Наука, 2003. 262 с.
2. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* // Геохимия. 2004. В печати.
3. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
4. *Чарыкова М.В.* // Геохимия. 1999. № 3. С. 312.
5. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
6. *Hamer W.J., Wu Y.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 1047.
7. *Charykova M.V.* // Geochemistry International. 2000. V. 38. Suppl. 2. P. 206.
8. *Филиппов В.К., Дмитриев Г.В., Яковлева В.И.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. С. 156.
9. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1326.
10. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А.* // Там же. 1989. Т. 34. С. 1613.
11. *Enge R.* // Ann. Chim. Phys. 1988. V. 13. № 6. P. 376.
12. *Milikan J.* // Z. Phys. Chem. 1918. B. 92. S. 497.
13. *Harkins W., Paine H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2711.
14. *Елисеев А.Г.* // Изв. ИФХА АН СССР, 1926. Т. 3. № 1. С. 447.
15. *Лилич Л.С.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 1. С. 12.
16. *Engel R.* // Ann. Chim. Phys. 1888. V. 13. № 6. P. 384.
17. *Обухов А.П., Лавров В.П.* // Журн. прикл. химии. 1931. Т. 4. № 7–8. С. 996.
18. *Грушвицкий В.Е., Шмидт Н.Е.* Большая Эмба. М.: Изд-во АН СССР, 1937. Т. 1. С. 671.
19. *Volz-Fladrich H.* // Freiberger. Forsch. 1962. B. C134. S. 79.
20. *Ke-Juan Chu, wen-Tschi Zai* // Acta Chim. Cinica. 1965. V. 31. P. 190.
21. *Dahne C.* // Z. Anorg. Chem. 1969. B. 371. S. 64.
22. *Дружинин И.Г., Шепелев А.И.* // Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР. 1956. Т. 7. С. 9.
23. *Jeannel G.* // Compt. Rend. 1886. V. 103. P. 382.
24. *Armstrong R., Eyre H.* // Proc. Roy. Soc. (L.) A. 1911. V. 84. P. 128.
25. *Armstrong R., Eyre H.* // Ibid. 1910. V. 79. P. 570.
26. *Herz W.* // Z. Anorg. Chem. 1912. V. 73. P. 275.
27. *Курнаков Н.С., Муровцев Б.А.* // Докл. АН СССР (А). 1927. № 17. С. 263.
28. *Malquori G.* // Atti. Acad. Linc. 1927. V. 5. № 6. С. 577.
29. *Ingham J.W.* // J. Chem. Soc. 1928. V. 2. P. 1921.
30. *Здановский А.Б.* // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 20. С. 1252.
31. *Engel R.* // Compt. Rend. 1886. V. 102. P. 620.
32. *Курнаков Н.С., Генке Т.А.* // Докл. АН (А). 1924. С. 167.
33. *Akerlof G., Turck H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1876.
34. *Корф Д.М., Шатровская Л.П.* // Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. № 13. С. 1232.
35. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1746.
36. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1936.
37. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А., Пучков Л.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1082.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 589–597

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ

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

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.09.2002 г.

Выполнен критический анализ данных по структуре, частотам колебаний и термодинамическим функциям $LnCl_2$ (Ln = La, …, Lu). В приближении модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор рассчитаны термодинамические функции 15 молекул. Недостающие молекулярные константы дихлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) оценены на основании эмпирических закономерностей их изменения в ряду соединений лантаноидов. Для учета электронной составляющей в термодинамических функциях привлечены данные по энергиям возбуждения низколежащих (<10000 $см^{-1}$) электронных состояний двух и трехзарядных ионов РЗЭ.

Среди хлоридов РЗЭ[1] наблюдается тенденция к падению устойчивости высших валентных состояний центрального атома при переходе от конденсированной к газообразной фазе. Так, образование $LnCl_3$ в конденсированном состоянии известно для всех РЗЭ и только часть из них образует близкие к стехиометрическим дихлориды (Sm, Eu и Yb). В газообразном состоянии можно наблюдать хлориды, в которых лантаноид проявляется в степени окисления +1, +2 или +3. В то же время из нескольких независимых исследований следует, что регистрация газообразного трихлорида европия весьма проблематична. Существование в газовой фазе молекул $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$ доказано различными методами: масс-спектрометрией [1–3], ИК-спектроскопией [4–7], фотоэлектронной спектроскопией [8]. Что касается дихлоридов других РЗЭ, то практически для всего ряда лантаноидов (исключая лантан и прометий) появление их в насыщенном паре установлено при масс-спектральном изучении обменных реакций $EuCl_2$ + Ln или $BaCl_2$ + Ln [3]. Позднее образование этих соединений было подтверждено ИК-спектрами продуктов взаимодействия Eu, Gd, Ho и Yb с хлором [7]. Необходимо отметить, что результаты [3, 7] показывают, что в насыщенном паре при реализации восстановительных условий наблюдается одновременное появление хлоридов различных степеней окисления. Более того, после анализа термодинамических свойств хлоридов европия (конденсированных $EuCl_2$ и $EuCl_3$), а также газообразных EuCl, $EuCl_2$ и $EuCl_3$), проведен расчет состава насыщенного пара над ди- и трихлоридом европия [9], из которого следует, что даже в нейтральной среде состав насыщенного пара сложный. В зависимости от температуры и состава конденсированной фазы в нем могут присутствовать хлориды европия переменной валентности, а также атомарный и молекулярный хлор и атомарный европий. Таким образом, необходимость расчета термодинамических функций рассматриваемых соединений не вызывает сомнения, поскольку круг термодинамических расчетов равновесий в реакциях с участием газообразных хлоридов лантаноидов (в том числе и $LnCl_2$) весьма широкий.

Термодинамические функции дихлоридов РЗЭ для состояния идеального газа в приближении модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор уже рассчитывались для $EuCl_2$ [10]] и $YbCl_2$ [2], а также для всего ряда дихлоридов РЗЭ [11]. В [11] необходимые молекулярные постоянные (частоты колебаний, значения углов ∠(Cl–Ln–Cl) и межатомные расстояния) оценены из ограниченного количества экспериментальных данных лишь для трех дихлоридов – $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$. Позднее был получен ряд новых данных по этим параметрам, круг исследованных соединений расширился, удалось снять сомнение по поводу трактовок отдельных полос в ИК-спектрах. Однако, уточнение этих параметров, по сути дела, оказывает слабое влияние на термодинамические свойства исследуемых соединений. В действительности, монотонность изменения, например, приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T = S^\circ(T) - [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ в ряду однотипных соединений РЗЭ нарушается за счет учета возбужденных эле-

[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.

ктронных состояний. В этом заключается основная причина, которая побудила нас провести новые расчеты термодинамических свойств. Дело в том, что ранее полученные результаты [2, 10, 11] были рассчитаны с включением вклада только основного электронного состояния молекул $LnCl_2$. В настоящее время имеются данные [12], которые позволяют провести более корректный учет электронной составляющей в термодинамических функциях помимо введения поправок за счет уточнения ранее принятых [11] молекулярных постоянных $LnCl_2$.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Впервые экспериментальное определение молекулярных постоянных $LnCl_2$ было выполнено в двух независимых ИК-спектральных исследованиях $SmCl_2$ [5], $EuCl_2$ [4, 5] и $YbCl_2$ [5], опубликованных практически одновременно, методом матричной изоляции в Ne, Ar, Kr и N_2 при температуре ~20 K. Именно эти молекулярные константы лежали в основе расчетов [2, 10, 11] термодинамических функций дихлоридов РЗЭ. Однако позже появились еще одно измерение ИК-спектра $YbCl_2$ [6] и сообщение [7] об ИК-спектрах продуктов взаимодействия атомарных Eu, Gd, Ho и Yb с молекулярным хлором в сильно разбавленной аргоновой матрице. Все результаты, полученные в этих работах по частотам колебаний дихлоридов лантаноидов, собраны в табл. 1.

Совокупный анализ результатов [4–7] позволяет выявить дополнительную информацию о частотах колебаний $LnCl_2$, которая не нашла отражения в [5, 7]. В [5] принято, что частоты, определенные в матрице аргона в наибольшей степени приближены к истинным значениям частот колебаний газообразных молекул $LnCl_2$. К сожалению, этих ИК-спектров в работе не приводится, но отмечается, что в них были зарегистрированы некие двойные полосы ($SmCl_2$ – 271.5 и 276, $EuCl_2$ – 271.5 и 276, $YbCl_2$ – 282 и 286 $см^{-1}$). Появление таких же пар наблюдалось и в криптоновой матрице, естественно, с соответствующим сдвигом по частоте. В азоте этих пар полос уже не отмечалось. Тем не менее, авторы полагают, что эти полосы – проявление матричного эффекта, который маскирует ν_1. В исследовании $EuCl_2$ [4] этот матричный эффект не проявлялся, и наблюдаемая одиночная полоса (например, при изоляции в Ar – это 270 $см^{-1}$) была отнесена к частоте ν_1. Это значение близко к соответствующей низкочастотной полосе в [5]. В связи с этим нами принято, что частоты 271.5 ($SmCl_2$), 271.5 ($EuCl_2$) и 282 $см^{-1}$ ($YbCl_2$) – величина ν_1 для этих дихлоридов РЗЭ.

В исследовании колебательных спектров продуктов взаимодействия атомарных Eu, Gd, Ho и Yb с Cl_2 [7] установлено формирование молекул $LnCl_2$ и $LnCl_3$. Причем преимущественное образование молекул дихлоридов наблюдается в случае Eu и Yb. Для Gd характерно формирование трихлорида. А реакция хлора с гольмием в зависимости от начальных условий может протекать и в том, и в другом направлениях. Действительно, позже авторы [13] показали на примере ИК-спектра $HoCl_3$, что полосы, соответствующие моно- и дихлориду гольмия [7] в последнем спектре отсутствуют.

При интерпретации спектров [7] авторы соотнесли ряд полос с проявлением частот ν_1 и ν_3 дихлоридов РЗЭ. Однако, необходимо заметить, что отнесение низкочастотной и высокочастотной полос наблюдаемого триплета в области от 270 до 290 $см^{-1}$ к проявлению ν_1 и ν_3 $GdCl_2$ не было выполнено для продуктов реакции гадолиния с хлором. Учитывая, что для реакции молекулярного хлора с гадолинием в условиях регистрации ИК-спектра возможно образование дихлорида гадолиния [3], полоса ИК-спектра в области 286–262 $см^{-1}$ рассматривается нами как триплет, зарегистрированный в условиях низкого разрешения. Низкочастотное и высокочастотное плечи этой полосы – проявление частоты колебаний ν_1 (273.4 $см^{-1}$) и ν_3 (286.1 $см^{-1}$) молекулы $GdCl_2$.

Приведенные в табл. 1 значения частот колебаний ν_1 и ν_3 молекул $LnCl_2$ (аргоновая матрица) с хорошей точностью описываются 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.

Менее определенные сведения имеются в литературе о частоте деформационного колебания ν_2 исследуемых молекул. Ее удалось зарегистрировать только Хасти и др. [4] при повышенной концентрации $EuCl_2$ в матрице Kr. Однако, авторы [4, 5] согласились, что ν_2 слабо меняется в пределах ряда РЗЭ, и приняли значение 64 $см^{-1}$ в качестве частоты деформационного колебания для $SmCl_2$ и $YbCl_2$. В настоящей работе для расчета ν_2 всего ряда соединений принято, что отношение частот ν_3/ν_2 и ν_1/ν_2 сохраняется постоянным и равно этим же отношениям для $EuCl_2$. В результате получена зависимость ν_2 от порядкового номера РЗЭ, приводимая в табл. 2. Следует отметить, что обоснованность такого подхода определения частоты деформационного колебания подтверждается постоянством отношения ν_3/ν_1, вытекающим после соответствующей обработки экспериментальных данных.

Наблюдаемое [4–6] изотопное расщепление полосы частот ν_3 (в [6, 14] еще и для ν_1), дало основание считать, что молекулы $LnCl_2$ имеют угловое строение. Выполненные оценочные расчеты привели к следующим значениям: ∠(Cl–Sm–Cl) =

Таблица 1. Частоты колебаний ($см^{-1}$) $LnCl_2$ в различных матрицах

ν_i	Ne	Ar	Kr	N_2	Ссылка
			$SmCl_2$		
ν_1	–	271.5*	–	247	[5]
ν_2		–	–	–	[5]
ν_3	–	283	276	$Sm^{37}Cl_2$ – 252.1 $Sm^{35}Cl^{37}Cl$ – 255.5 $Sm^{35}Cl_2$ – 257.2	[5]
			$EuCl_2$		
ν_1	276	270	262	246	[4]
ν_1	–	271.5*	–	248	[5]
ν_1	–	271	–	–	[7]
ν_2	–	–	64	–	[4]
ν_2	–	–	–	–	[5]
ν_3	287	282	272	$Eu^{37}Cl_2$ – 251.8 $Eu^{35}Cl^{37}Cl$ – 255.0 $Eu^{35}Cl_2$ – 256.7	[4]
ν_3	–	283	276	$Eu^{37}Cl_2$ – 252.5 $Eu^{35}Cl^{37}Cl$ – 255.9 $Eu^{35}Cl_2$ – 257.5	[5]
ν_3	–	282.5	–	–	[7]
			$GdCl_2$		
ν_1	–	273.4*	–	–	[7]
ν_3	–	286.1*	–	–	[7]
			$HoCl_2$		
ν_1	–	278	–	–	[7]
ν_3	–	292	–	–	[7]
			$YbCl_2$		
ν_1	–	282*	–	250	[5]
ν_1	–	$Yb^{37}Cl_2$ – 280.0 $Yb^{35}Cl^{37}Cl$ – 282.6 $Yb^{35}Cl_2$ – 287.2	–	–	[6]
ν_1	–	281.5	–	–	[7]
ν_2	–	–	–	–	[5]
ν_3	–	294	287	$Yb^{37}Cl_2$ – 258.6 $Yb^{35}Cl^{37}Cl$ – 262.2 $Yb^{35}Cl_2$ – 263.9	[5]
ν_3	–	$Yb^{37}Cl_2$ – 290.3 $Yb^{35}Cl^{37}Cl$ – 294.4 $Yb^{35}Cl_2$ – 296.5	–	–	[6]
ν_3	–	294.5	–	–	[7]

* Наша интерпретация спектров [5, 7].

Таблица 2. Молекулярные постоянные $LnCl_2$ (1)

Параметр	*A*	*B*	*C*
ν_1, $см^{-1}$	251.68989	3.50048	−0.09831
ν_2, $см^{-1}$	59.72213	0.74485	−0.01910
ν_3, $см^{-1}$	265.11011	3.30643	−0.08478
r(Ln–Cl), Å	2.65967	−0.01474	1.91257×10^{-4}
∠(Cl–Ln–Cl), град	132.3	0.6	0

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и углы связи (град) в $SmCl_2$, $EuCl_2$ и $YbCl_2$ по данным [15]

Параметр	$SmCl_2$	$EuCl_2$	$YbCl_2$
r_g	2.616(7)	2.607(6)	2.500(4)
r_e^h	2.561(10)	2.554(9)	2.454(9)
r_e^{ch}	2.597(9)	2.595(6)	2.498(6)
r_e	2.572(33)	2.575(33)	2.491(35)
$\angle_g$(Cl–Ln–Cl)	130.3(69)	130.8(58)	127.4(57)
$\angle_e^h$ (Cl–Ln–Cl)	133.7(87)	133.8(69)	130.4(83)
$\angle_e^{ch}$ (Cl–Ln–Cl)	132.4(89)	134.3(77)	127.2(103)
$\angle_e$(Cl–Ln–Cl)	135.9(42)	136.5(42)	130.2(36)

= 130(15) [5], ∠(Cl–Eu–Cl) = 135(15) [4], ∠(Cl–Eu–Cl) = = 130(15) [5], ∠(Cl–Yb–Cl) = 140(15) [5] и ∠(Cl–Yb–Cl) = 126(5) [6, 14][2].

Более точные значения углов получены позже [15] из структурного анализа электронографических данных (см. табл. 3). Для каждого из соединений в таблице приведены по четыре значения углов. Углы $\angle_g$(Cl–Ln–Cl) получены при рутинной обработке электронограмм и характеризуют термически среднюю конфигурацию, углы $\angle_e^h$ (Cl–Ln–Cl) и $\angle_e^{ch}$ (Cl–Ln–Cl) рассчитаны с использованием различных методик гармонического анализа [16], первая из которых дает переоценку значения угла [16, 17], а вторая может привести к его недооценке [16]. Истинное его значение должно лежать между ними, и, судя по приведенным в табл. 3 значениям, оно близко к равновесным данным $\angle_e$(Cl–Ln–Cl), которые, в отличие от трихлоридов РЗЭ [18], авторам удалось получить.

Тем не менее, значения равновесных углов $\angle_e$(Cl–Ln–Cl) не укладываются в монотонные зависимости от порядкового номера РЗЭ, отражающие проявление лантаноидного сжатия, как это выше описано на примере частот колебаний. Сами авторы [15] считают, что им не удалось получить надежного результата для угла связи у $YbCl_2$ из-за ограниченности области углов рассеяния при съемке электронограмм. В связи с этим в наших оценках это значение проигнорировано, а закономерность изменения углов представлена линейной зависимостью от порядкового номера РЗЭ, включающей значения углов, полученные в [15] для $SmCl_2$ и $EuCl_2$ (см. табл. 2). К рассчитанным по этой зависимости значениям углов наиболее (в пределах от 0.7 до 1.5 град) близки оценки авторов [4] для $EuCl_2$ и [5] для $YbCl_2$.

Следует заметить, что спрямление зависимости изменения угла связи от порядкового номера лантаноида в ряду РЗЭ не совсем точно отражает изменение этого параметра. Вносимая погрешность может быть и не существенной, учитывая, что входящие в расчетное выражение произведения моментов инерции значения углов, в конечном счете, очень слабо влияют на величину приведенной энергии Гиббса. Оценки показывают, что изменение значения угла связи в пределах ±1° град приведет к ее вариации в интервале ±0.15 Дж/(моль K).

По причинам, уже изложенным выше, нами не использовались непосредственно данные по равновесному межатомному расстоянию r_e [15]. Для оценки этой молекулярной константы мы воспользовались межатомными расстояниями для трихлоридов РЗЭ, выбранными в результате критического обзора [19] соответствующих экспериментальных данных, полученных электронографическим методом. Если предположить, что длины связи у трихлоридов РЗЭ на 0.084 Å короче, чем у дихлоридов, то кривая межатомных расстояний последних ляжет между данными [15]. Но эта кривая более точно отражает влияние лантаноидного сжатия в ряду РЗЭ. Обычно относительно быстрое изменение параметра при переходе от La к Gd замедляется при дальнейшем перемещении к Lu. Описанные соответствующим полиномом межатомные расстояния $LnCl_2$ приведены в табл. 2.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

В расчете термодинамических функций при отсутствии дополнительных данных ограничиваются, как правило, учетом только основного состояния центрального атома. В частности, для рассматриваемых соединений в работах [2, 10, 11]

[2] В круглых скобках здесь и далее дана погрешность в единицах последней значащей цифры.

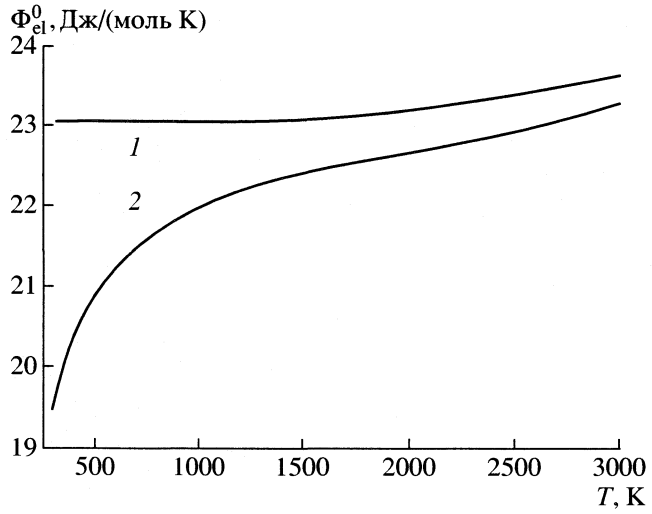
Таблица 4. Энергии электронных состояний (E, см$^{-1}$) и их статистические веса (в скобках) Ln^{2+}

Ln	Основное состояние	E, см$^{-1}$
La	$^2D_{3/2}$	0(4), 1603.23(6), 7195.14(6), 8695.41(8)
Ce	$^3H_4$	0(2), 24(1), 70(2), 94(2), 99(1), 145(1), 1528.32(11), 3127.10(13), 3276.66(9), 3762.75(5), 3821.53(5), 4764.76(7), 5006.06(9), 5127.27(9), 5502.37(7), 6265.21(7), 6361.27(11), 6571.36(5), 7150.05(9), 7120.00(9), 7836.72(9), 8349.99(13), 8922.05(2), 9325.51(11), 9900.49(5)
Pr	$^4I_{9/2}$	0(2), 86(2), 92(2), 182(2), 186(2), 1398.34(12), 2893.14(14), 4453.76(16), 9370.66(4)
Nd	$^5I_4$	0(2), 51(2), 64(1), 76(2), 97(1), 183(1), 1137.8(11), 2387.6(13), 3714.9(15), 5093.3(17)
Pm	$^6H_{5/2}$	0(2), 32(2), 52(2), 843(8), 1786(10), 2816(12), 3893(14), 4907(2), 5047(16), 5102(4), 5500(6), 6171(8), 7083(10)
Sm	$^7F_0$	0(1), 293.45(3), 813.55(5), 1492.66(7), 2277.88(9), 3131.54(11), 4026.99(13)
Eu	$^8S_{7/2}$	0(8)
Gd	$^9D_2$	0(5), 279.32(7), 694.37(9), 1310.13(11), 2282.83(13), 2381.24(13), 3996.71(11), 5015.20(9), 5789.97(7), 6334.17(5), 9195.04(9), 9356.30(11), 9717.70(9)
Tb	$^6H_{15/2}$	0(2), 8(4), 13(2), 34(2), 67(2), 102(2), 118(2), 2804.67(14), 4734.52(12), 6258.08(10), 6470.11(12), 7422.21(8), 7621.556(10), 8285.885(6), 8972.29(14), 9144.98(8), 9218.63(12), 9275.42(16)
Dy	$^5I_8$	0(2), 11(2), 37(1), 56(2), 76(1), 88(2), 100(1), 130(1), 131(2), 172(1), 180(2), 4272(15), 7233(13)
Ho	$^4I_{15/2}$	0(2), 32(2), 55(2), 82(2), 97(2), 98(2), 155(2), 196(2), 5438.53(14), 8644.59(12)
Er	$^3H_6$	0(1), 25(2), 79(2), 104(1), 109(2), 150(2), 161(1), 167(1), 191(1), 5081.79(9), 6969.78(11)
Tm	$^2F_{7/2}$	0(2), 41(2), 109(2), 218(2), 8774.02(6)
Yb	$^1S_0$	0(1)
Lu	$^2S_{1/2}$	0(2), 5707.6(4), 8647.8(6)

электронная составляющая приведенного термодинамического потенциала рассчитывалась как $\Phi^\circ_{el} = R\ln P_x$, где P_x – статистический вес основного электронного состояния иона Ln^{2+}. За время, прошедшее с момента опубликования этих результатов, появилась подробная сводка данных по энергиям электронных состояний ионов Ln^{2+} [12] всего ряда РЗЭ, исключая Pm^{2+} и Dy^{2+}. Как и в случае трихлоридов РЗЭ [19], при расчете термодинамических свойств в интервале температур от 298.15 до 3000 K можно ограничиться состояниями центрального атома, энергия которых не превышает 10000 см$^{-1}$. Более высокие энергетические состояния вносят пренебрежительно малые вклады.

Отсутствие значений энергий электронных состояний для ионов Pm^{2+} и Dy^{2+}, а также необходимость учета штарковского расщепления низколежащих электронных состояний центрального атома в поле лигандов, которое характерно для f-элементов, вынудило нас к поиску необходимых закономерностей среди соединений, содержащих двухвалентный лантаноид, для обоснованных оценок недостающих данных.

Для этой цели очень важно отметить еще одну особенность, на которую указывается в ряде работ [20–22]. Оказывается, что при рассмотрении совокупного ряда РЗЭ наблюдается корреляция между энергетическими уровнями ионов Ln_n^{2+} и изоэлектронными им ионами Ln_{n+1}^{3+} (n = 1, ..., 15 – порядковый номер лантаноида в ряду РЗЭ). Как показала выполненная нами проверка для приведенных в [12] данных, энергии возбуждения одноименных термов двухзарядных ионов не только ниже соответствующих энергий в изоэлектронных



Зависимости электронной составляющей приведенной энергии Гиббса от температуры для дихлорида гольмия. Обозначения см. текст.

трехзарядных ионах, но и их отношение в парах Ce^{3+}/La^{2+}, Pr^{3+}/Ce^{2+}, Nd^{3+}/Pr^{2+}, Pm^{3+}/Nd^{2+}, Dy^{3+}/Tb^{2+}, Er^{3+}/Ho^{2+}, Tm^{3+}/Er^{2+}, Yb^{3+}/Tm^{2+} достаточно точно описывается полиномом второго порядка

$$E(Ln^{3+}_{n+1})/E(Ln^{2+}_n) = \\ = 1.46123 - 0.04382n + 0.00159n^2 \quad (2)$$

и лежит в интервале от 1.419 до 1.160. На основании этой корреляции проведены оценки отсутствующих в работе [12] энергий возбужденных электронных состояний Pm^{2+} и Dy^{2+} (табл. 4).

Ранее [19], на примере газообразных трихлоридов РЗЭ нами уже обсуждался вопрос о том, почему в расчетах приведенного термодинамического потенциала можно пренебречь штарковским расщеплением высоколежащих состояний ионов Ln^{3+}, а также, почему этого желательно не делать для основного их состояния. Все те аргументы действительны и при расчетах для газообразных дихлоридов лантанидов. Однако, если в случае $LnCl_3$ учет штарковского расщепления стал возможным благодаря наличию многочисленных экспериментальных данных, полученных практически для всего ряда РЗЭ в кристаллических полях с различной симметрией, то для $LnCl_2$ ситуация менее благоприятная.

Дело в том, что ионы РЗЭ проявляют сильную тенденцию к инкорпорированию в кристалл в трехвалентном состоянии. Для получения двухвалентного состояния ионы Ln^{3+} необходимо восстанавливать. Среди двухвалентных ионов, которые получены в кристалле в достаточном количестве – Sm^{2+}, Eu^{2+}, Tm^{2+} и Yb^{2+} [20–27]. Другие ионы Ln^{2+} получить значительно сложнее, хотя в ряде работ [28–31] сообщается об исследованиях инкорпорированных в различные кристаллы двухвалентных ионов Ce^{2+}, Dy^{2+} и Ho^{2+}.

Полное отсутствие литературных данных по штарковскому расщеплению основного электронного состояния для газообразных дихлоридов лантанидов и ограничение таких данных для ионов Ln^{2+} в кристаллах заставило нас провести его оценку, ориентируясь на описанные выше закономерности. Для этой цели воспользовались полиномом (2) и принятыми в [19] результатами расщепления мультиплетов основного состояния молекул $LnCl_3$. Такой расчет применен для оценки штарковского расщепления основного состояния Ce^{2+}, Pr^{2+}, Nd^{2+}, Pm^{2+}, Tb^{2+}, Dy^{2+}, Ho^{2+}, Er^{2+}, Tm^{2+} (табл. 4)[3]. Эта процедура не применялась для оценки расщепления основного уровня в ионах La^{2+} и Gd^{2+} вследствие несовпадения конфигураций их основного состояния с соответствующими состояниями в изоэлектронных ионах Ce^{3+} и Tb^{3+}. Нет штарковского расщепления у ионов Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+} и Lu^{2+}.

В табл. 4 приведены энергии электронных состояний и их статистические веса в газообразных молекулах $LnCl_2$, которые учтены в расчетах термодинамических функций. На рисунке показан температурный ход электронной составляющей (Φ°_{el}) у дихлорида гольмия. Кривая *1* – расчет с привлечением энергий (и статистических весов) свободного иона Ho^{2+}, кривая *2* – то же самое, но для основного состояния принято во внимание его штарковское расщепление (согласно данным табл. 4). Видно, что учет штарковского расщепления иона лантаноида в поле лигандов оказывает заметное влияние на эту величину, особенно, в области низких температур.

Использованная в работе схема оценок этого расщепления является первым приближением. По мере появления экспериментальных или теоретических данных, описывающих это расщепление уже в газообразных молекулах, наши оценки могут быть уточнены. Кроме того, использование термодинамических функций при обработке экспериментальных данных разнообразных равновесий с участием газообразных дихлоридов РЗЭ позволит провести независимую оценку надежности

[3] Имеющиеся литературные данные позволяют получить некоторые сведения, по которым можно судить о надежности такого расчета. Например, из экспериментальных и расчетных данных [30] вытекает, что центр тяжести мультиплета $^4I_{15/2}$ у иона Ho^{2+}, инкорпорированного в кристалл $SrCl_2$, равен 87.4 $см^{-1}$. Расчет этой же величины по данным табл. 4 приводит к значениям 89.4 $см^{-1}$. Или, на основании идентификации линий, соответствующих переходу $^2F_{5/2} \longrightarrow \longrightarrow {}^2F_{7/2}$, в спектре поглощения иона Tm^{2+}, внедренного в кристаллическое поле $SrCl_2$ [25], можно получить, что центр тяжести мультиплета $^2F_{7/2}$ составляет ~88 $см^{-1}$. В соответствии с данными табл. 4 эта величина на 3 $см^{-1}$ выше.

Таблица 5. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (3) для $LnCl_2$

Ln	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
La	479.46798	62.24384	−0.00450	0.71759	30.24568	−99.05202	122.58131
Ce	441.39165	45.24691	0.00158	−0.13292	170.13900	−232.81984	142.24573
Pr	470.08892	56.05853	−0.00164	0.29596	88.26716	−170.88451	144.11871
Nd	477.13206	58.97358	−0.00228	0.44496	68.28244	−130.00727	103.25644
Pm	482.00478	61.67435	−0.00218	0.52816	51.35191	−77.69323	41.43480
Sm	488.03288	65.16299	−0.00107	0.41221	50.02442	−150.39349	151.36797
Eu	478.13756	58.07813	−0.00103	0.36252	0.90147	−1.56355	1.36310
Gd	497.62874	64.97186	−0.00155	0.48462	12.57999	−47.94397	52.82525
Tb	479.26575	56.21591	−0.00019	0.22005	4.90313	75.40574	−95.04925
Dy	486.89184	58.82000	−0.00066	0.27048	−18.83216	81.73419	−91.43436
Ho	490.30775	60.47111	−0.00135	0.35015	−29.38794	79.27156	−71.19430
Er	489.36514	60.76534	−0.00137	0.34113	−34.32804	95.88059	−90.61093
Tm	478.50797	58.60438	−0.00081	0.29197	−3.62368	5.27726	2.53960
Yb	459.79648	58.05952	−0.00110	0.37512	1.03782	−1.79967	1.56874
Lu	484.82115	64.82957	−0.00284	0.63043	−78.97435	196.62164	−168.34034

этих функций, а, следовательно, и правильность оценок.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

На базе выбранных значений молекулярных постоянных с учетом энергии возбуждения электронных состояний рассчитаны термодинамические функции – теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтропия $S°(T)$, энтальпия $[H°(T) - H°(0)]$ и приведенная энергия Гиббса $Ф°(T)$, в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор для состояния идеального газа в температурном интервале от 298.15 до 3000 K при стандартном давлении $p° = 0.1$ МПа. Все необходимые расчетные уравнения, а также фундаментальные константы (включая атомные массы РЗЭ и хлора) взяты из справочника [32]. Для компактного представления полученных результатов проведен расчет коэффициентов уравнения

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

аппроксимирующего приведенную энергию Гиббса с высокой точностью (табл. 5). Такой вид уравнения используется как в справочнике [32], так и в электронной версии термодинамической базы данных "ИВТАНТЕРМО". Другие термодинамические функции могут быть легко рассчитаны из значений $Ф°(T)$, применяя известные соотношения [32, 33]. В качестве примера в табл. 6 приведены расчетные значения термодинамических функций для трех температур.

Анализ структурных данных исследуемых молекул показывает, что имеется достаточное их количество для надежных оценок молекулярных постоянных. Несмотря на то, что они получены разными авторами с использованием различных методов, тем не менее, практически, среди них нет таковых, которые не внушали бы доверия ввиду значительных отклонений от относительно монотонно изменяющихся параметров. В связи с этим погрешности в межатомных расстояниях могут быть оценены на уровне ±0.01 Å, частот колебаний – ±5 $см^{-1}$, а углов – ±5 град. Дополнительную погрешность в значения $Ф°(T)$ вносит неопределенность в энергии электронного возбуждения. 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.

Таблица 6. Термодинамические функции $LnCl_2$ (газ)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	T, K	$C_p^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль
	Дж/(моль K)					Дж/(моль K)			
	$LaCl_2$					$TbCl_2$			
298.15	53.434	280.644	329.680	14.620	298.15	56.453	289.171	338.707	14.769
1000	62.921	345.029	402.408	57.379	1000	60.542	353.155	408.921	55.767
1500	62.510	368.690	427.870	88.771	1500	64.000	376.187	434.119	86.898
	$CeCl_2$					$DyCl_2$			
298.15	57.750	284.640	335.460	15.152	298.15	56.619	288.110	338.920	15.149
1000	67.328	350.864	409.908	59.044	1000	58.728	352.935	408.660	55.724
1500	70.759	375.499	437.976	93.715	1500	60.443	375.783	432.786	85.504
	$PrCl_2$					$HoCl_2$			
298.15	56.766	283.735	335.896	15.552	298.15	56.082	287.306	338.329	15.213
1000	64.860	351.067	410.335	59.268	1000	58.225	352.217	407.890	55.673
1500	65.160	375.521	436.762	91.861	1500	59.353	374.996	431.691	85.042
	$NdCl_2$					$ErCl_2$			
298.15	57.255	284.255	335.247	15.203	298.15	56.119	284.872	336.418	15.368
1000	65.613	351.193	410.711	59.518	1000	58.291	350.157	405.998	55.841
1500	65.887	375.783	437.430	92.471	1500	59.619	373.002	429.863	85.291
	$PmCl_2$					$TmCl_2$			
298.15	59.431	282.084	332.345	14.985	298.15	56.595	281.424	331.960	15.067
1000	67.344	349.458	409.992	60.534	1000	58.065	346.098	401.696	55.597
1500	68.076	374.520	437.493	94.460	1500	58.261	368.823	425.272	84.674
	$SmCl_2$					$YbCl_2$			
298.15	64.985	273.116	328.097	16.393	298.15	55.637	267.222	315.202	14.305
1000	67.747	345.655	409.358	63.704	1000	57.958	329.838	384.439	54.601
1500	65.902	371.742	436.521	97.168	1500	58.094	352.223	407.970	83.621
	$EuCl_2$					$LuCl_2$			
298.15	55.807	285.150	333.411	14.389	298.15	54.726	272.857	320.913	14.328
1000	57.975	348.006	402.728	54.722	1000	58.244	335.466	390.090	54.623
1500	58.101	370.432	426.264	83.747	1500	60.611	357.918	414.095	84.265
	$GdCl_2$								
298.15	61.996	284.244	336.743	15.653					
1000	64.935	353.548	414.441	60.893					
1500	64.275	378.518	440.661	93.215					

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. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // High. Temp. Sci. 1971. V. 3. P. 56.
5. *DeKock C.W., Wesley R.D., Radtke D.D.* // Ibid. 1972. V. 4. P. 41.
6. *Beattie I.R., Ogden J.S., Wyatt R.S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. № 10. P. 2343.
7. *Локтюшина Н.С., Осин С.Б., Мальцев А.А.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 7. С. 1718.
8. *Lee E.P.F., Potts A.W., Bloor J.F.* He I and He II Potoelectron Spectra of Lanthanide Trichlorides in Vapor Phase, Proc. R. Soc., Lond.: 1982. A381. P. 373.
9. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* Термодинамические свойства хлоридов европия // Журн. физ. химии. 2004. В печати.
10. *Hariharan A.V., Eick H.A.* // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 91.
11. *Червонный А.Д.* Термодинамические функции и молекулярные постоянные дихлоридов лантанидов. Деп. в ВИНИТИ 27.11.73. № 7455-73.
12. *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards, Washington. 1978.
13. *Локтюшина Н.С., Зайцев С.А., Осин С.Б., Шевельков В.Ф.* // Вестн. МГУ. Химия. 1987. Т. 28. № 5. С. 434.
14. *Beattie I.R.* // Angewandte Chemie-International Edition. 1999. V. 38. № 22. P. 3294.
15. *Засорин Е.З., Иванов А.А., Ермолаева Л.И. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 5. С. 46.
16. *Spiridonov V.P., Vogt N., Vogt J.* // Structural Chemistry. 2001. V. 12. № 5. P. 349.
17. *Hargittai M.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 6. P. 2233.
18. *Засорин Е.З.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 883.
19. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2004. В печати.
20. *Rubio J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 1. P. 101.
21. *Kück S.* // Appl. Phys. 2001. B 72. P. 515.
22. *Campos A.F., Meijerink A., de Mello Donega C., Malta O.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1489.
23. *Grenet G., Kilber M., Gros A. et al.* // Phys. Rev. 1980. V. 22. № 11. P. 5052.
24. *Meijerink A., Dirksen G.J.* // J. Luminiscence. 1995. V. 63. P. 189.
25. *Wenger O.S., Wickleder C., Kramer K.W., Gudel H.U.* // Ibid. 2001. V. 94. P. 101.
26. *Kiss Z.J., Weakliem H.A.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. № 10. P. 457.
27. *Kiss Z.J.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 3. P. 718.
28. *Kiss Z.J.* // Ibid. 1965. V. 137. P. 1749.
29. *Kiss Z.J., Anderson C.H., Orbach R.* // Ibid. 1965. V. 137. P. 1761.
30. *Weakliem H.A., Kiss Z.J.* // Ibid. 1967. V. 157. № 2. P. 277.
31. *Alig R.C., Kiss Z.J., Brown J.P., McClure D.S.* // Ibid. 1969. V. 186. P. 276.
32. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1.
33. *Chase M.W.Jr., Davies C.A., Downey J.R.Jr. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. Suppl. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 598–601

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ ТЕТРАБРОМИДА ГЕРМАНИЯ

© 2004 г. Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

Поступила в редакцию 05.02.2003 г.

Статическим методом в мембранных нуль-манометрах измерено давление пара над твердым и жидким тетрабромидом германия в интервале температур 273–374 K. Методом калориметрии смешения получена температурная зависимость энтальпии жидкого $GeBr_4$ в области 303–427 K и затем рассчитана температурная зависимость теплоемкости в исследуемом интервале. С привлечением полученных ранее температурных зависимостей теплоемкости для $GeBr_4$(тв) и $GeBr_4$(ж) рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации, плавления и испарения тетрабромида германия.

Галогениды германия и синтезированные из них германийорганические соединения, являются основными исходными материалами для получения методом химического транспорта высокочистого германия или соединений на его основе (GeAs, Ge_xSi_{1-x}, Nb_3Ge, ...). Для оптимизации условий получения таких материалов необходимы надежные и достоверные данные о термодинамических свойствах соединений, участвующих в процессе. Ранее нами были определены термодинамические функции тетрабромида германия в интервале температур 5–315 K [1]. До настоящего времени имелась единственная экспериментальная работа по определению давления насыщенного пара $GeBr_4$ [2]. Цель настоящего исследования – получение надежной и согласованной информации о термодинамике процессов сублимации и испарения тетрабромида германия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрабромид германия синтезировали в закрытом кварцевом реакторе. Исходными веществами для синтеза служили монокристаллический германий марки ГПЗ "ос.ч." (концентрация остаточных примесей 2×10^{12} ат/см^3) и бром марки "х.ч." (содержание основного вещества 99.99%), дополнительно очищенный вакуумной сублимацией. Полученное вещество идентифицировали методами химического, спектрального анализов, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. Кроме того, содержание примесей определяли криоскопическим методом [1]. Совокупность указанных методов анализа позволяет утверждать, что для физико-химических исследований был приготовлен однофазный тетрабромид германия с суммарным содержанием примесей менее 0.035 мас. %.

Расфасовку полученных образцов в тензиметрические ампулы, а также в бюксы для анализа проводили в сухой камере, заполненной аргоном, в качестве осушающего вещества применяли пентаоксид фосфора.

Для измерения давления пара над твердым и жидким тетрабромидом германия использовали статический метод с мембранным нуль-манометром системы Новикова–Суворова [3]. Основные характеристики установки: предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 0.3 Торр. Измерения температуры в интервале 273–323 K проводили ртутным термометром с точностью ±0.1 K. Величина предельной ошибки измерения температуры в интервале 323–374 K, оцененная из калибровок Pt–PtRh-термопары по реперным веществам (In, Pb, Cd), не превышала 0.3 K. Точность термостатирования составляла ±0.1 K.

Методика заполнения мембранных нуль-манометров, предусматривающая их предварительный прогрев в высоком вакууме при максимальной температуре эксперимента в течение 4 ч, а также использование специальных приспособлений для исключения контакта исследуемого вещества с воздухом в процессе загрузки позволили в большинстве случаев избавиться от балластного давления.

По измерению давления насыщенного пара $GeBr_4$ было проведено пять серий экспериментов с навесками 0.07–0.3 г (объем мембранной камеры ≈50 см$^{-3}$). Для процесса сублимации получено 132 экспериментальные точки в интервале температур 273.15–299.35 K, для процесса испарения – 48 точек в интервале 299.35–373.65 K.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплосодержания $GeBr_4$(ж), Дж/моль

T, K	$H_T^\circ - H_{299.3}^\circ$	T, K	$H_T^\circ - H_{299.3}^\circ$
309.0	1543.9	386.5	13849
318.1	2903.7	397.2	15544
326.3	4163.1	406.7	16945
334.6	5564.7	418.5	18778
343.1	6895.2	428.0	20497
351.0	8179.7	303.3	623.42
360.2	9698.5	307.3	1246.8
367.3	10857	311.3	1866.1
375.7	12242	315.3	2489.5

Температурная зависимость теплоемкости $GeBr_4$ ранее была исследована нами методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале 5–315 K [1]. При более высоких температурах (303–427 K) измерение теплосодержания жидкого тетрабромида германия проводили на калориметре смешения [4]. Для опытов был использовали образец $GeBr_4$ массой 4.8660 г. Экспериментальные значения энтальпии жидкого тетрабромида германия приводили к температуре 299.3 K. Результаты измерений, полученные в интервале 303–427 K, приведены в табл. 1.

Для определения энтропии и теплоемкости газообразного тетрабромида германия использовали статистический метод расчета термодинамических функций по модели жесткий ротатор–гармонический осциллятор с привлечением данных, полученных методами электронографии [5] и ИК-спектроскопии [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные значения $H_T^\circ - H_{299.3}^\circ$, полученные на калориметре смешения, были аппроксимированы уравнением:

$$H_T^\circ - H_{299.3}^\circ, \text{ Дж/моль} = -47593 + 159.15T - 5.9973 \times 10^{-4}T^2. \quad (1)$$

Отклонения экспериментальных значений энтальпии жидкого тетрабромида германия от рассчитанных по уравнению (1) не превышали 0.5%. Уравнение для зависимости теплоемкости от температуры жидкого $GeBr_4$ было получено дифференцированием выражения (1):

$$C_p^\circ(GeBr_4(\text{ж})), \text{ Дж/(моль K)} = 159.15 - 1.1995 \times 10^{-3}T. \quad (2)$$

Таким образом, по данным калориметрии смешения теплоемкость $C_p^\circ(GeBr_4(\text{ж}))$ имеет слабую температурную зависимость в интервале 303–427 K, уменьшаясь с ростом температуры. Ранее были проведены измерения зависимости $C_p^\circ(GeBr_4(\text{ж}))$ от температуры методом адиабатической калориметрии в интервале 299.27–315 K [1]. По этим результатам теплоемкость также имеет слабую температурную зависимость, но увеличивается с ростом температуры, достигая 155.7 Дж/(моль K) при 315 K. Для обработки данных по давлению насыщенного пара над жидким $GeBr_4$ использовали постоянное значение $C_p^\circ(GeBr_4(\text{ж})) = 157.2 \pm 1.5$ Дж/(моль K).

Опыты по измерению давления насыщенного пара над твердым и жидким тетрабромидом показали, что результаты, полученные в обоих случаях, не зависят от отношения навески к объему мембранной камеры, т. е. равновесия моновариантны. Поскольку средняя молекулярная масса газа, рассчитанная в точках выхода в ненасыщенный пар, в пределах ошибок измерений соответствовала молекулярной массе мономерной формы $GeBr_4$, процессы парообразования тетрабромида германия могут быть представлены в виде:

$$GeBr_4(\text{тв}) = GeBr_4(\text{г}),$$

$$GeBr_4(\text{ж}) = GeBr_4(\text{г}).$$

Температурные зависимости теплоемкостей и величины энтропий, использованные при обработке экспериментальных данных, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энтропия и уравнения для теплоемкости GeBr (Дж/(моль K))

Фаза	T, K	S°	T, K	$C_p^\circ = f(T)$	Литература
Твердое	298.15	247.4	298–419	$100.9 + 0.09665T + 93085T^{-2}$	[1]
Жидкость	299.27	290.8	299.27–373.7	157.2	данная работа
Газ	298.15	396.2	298–373.7	$128.26 - 2.44 \times 10^{-4}T - 6507T^{-1} + 1.594 \times 10^5T^{-2} + 9.46 \times 10^{-6}T^2$	

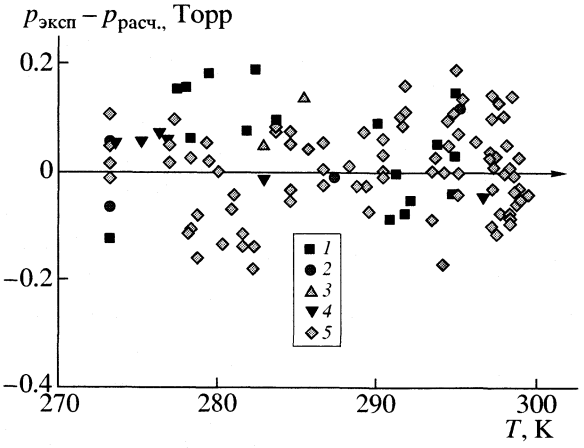


Рис. 1. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по формуле (3) для процесса сублимации $GeBr_4$.

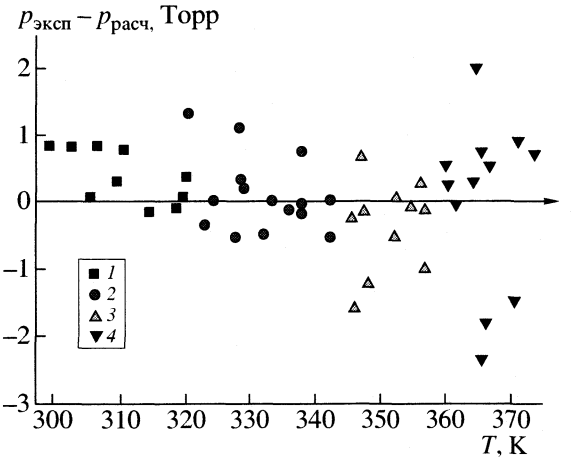


Рис. 2. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по формуле (4) для процесса испарения $GeBr_4$.

Обработку экспериментальных данных, полученных из тензиметрических экспериментов, проводили методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, рекомендованной в работе [7].

Экспериментальные данные по давлению пара над твердым $GeBr_4$ (пять серий, 132 точки) описываются уравнением:

$$\ln(p/p^\circ) = 367.075 + 14878T^{-1} - 2585.79T^{-2} - \\ - 52.098\ln T + 3.967\times10^{-2}T - 7235.6\ln T/T \pm 2\sigma, \quad (3)$$
$$\sigma^2 = 18733T^{-2} - 126.52T^{-1} + 0.21$$
$$(273.15–299.35\ \text{K}),$$

где p° = 1 атм = 760 Торр = 101.325 кПа.

Для данных по испарению (четыре серии, 48 точек) аппроксимирующее уравнение имеет вид:

$$\ln(p/p^\circ) = 34.111 + 10495T^{-1} - 9584.8T^{-2} - \\ - 3.475\ln T - 1.461\times10^{-3}T + 782.62\ln T/T \pm 2\sigma, \quad (4)$$
$$\sigma^2 = 1162.7T^{-2} - 6.5527T^{-1} + 0.925\times10^{-2}$$
$$(299.35–373.65\ \text{K}).$$

Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по формулам (3) и (4) представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Видно, что разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления. По-видимому, это свидетельствует о правильности выбранной физико-химической модели.

Сравнение наших и данных работы [2] в координатах $\ln p$ от $1/T$ приведено на рис. 3. Видно, что давления, измеренные в работе [2], существенно выше наших. Это, скорее всего, свидетельствует о наличии примесей в исследуемом веществе и неопределенности состава пара, поскольку использованный метод измерения давления предполагал прямой контакт паров исследуемого вещества с ртутью манометра. Кроме того, с использованием данных табл. 2 мы пересчитали данные [2] (три

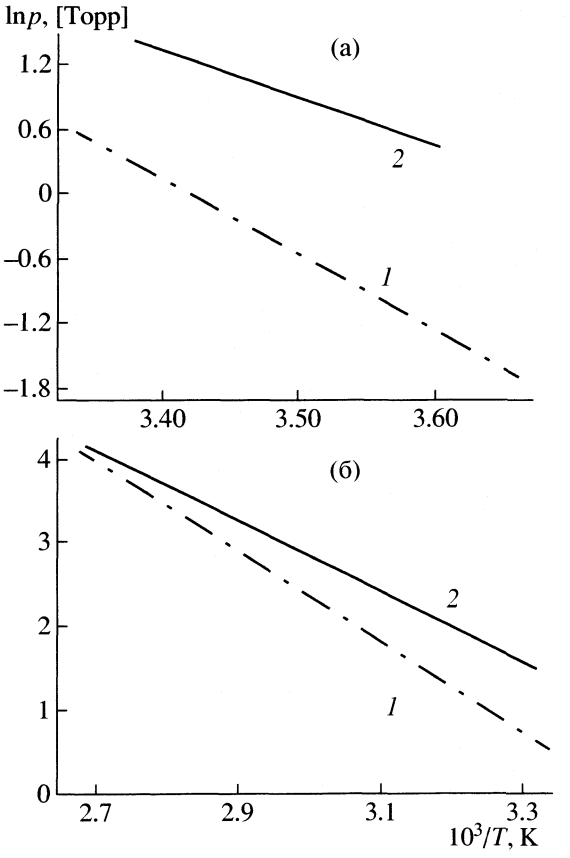


Рис. 3. Сравнение данных: *1* – наших, *2* – [2] для процессов сублимации (а) и испарения (б) $GeBr_4$.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения тетрабромида германия, определенные по II и III законам термодинамики

Переход	T, K	$\Delta H°$, кДж/моль		$\Delta S°$, Дж/(моль K)	
		II	III	II	III
Твердое–газ	298.15	58.6 ± 1.2	59.6 ± 1.2	145.6 ± 3.8	148.8 ± 4.0
Жидкость–газ	299.27	46.6 ± 0.3	46.9 ± 0.3	104.6 ± 0.8	105.6 ± 4.0

точки по сублимации и 27 по испарению) по II и III законам термодинамики. Полученные при этом термодинамические характеристики процессов:

$\Delta_{субл}H^{\circ}_{298.15}$ = 34.5 ± 2.9 (II), 56.9 ± 0.3 (III) кДж/моль; $\Delta_{исп}H^{\circ}_{298.15}$ = 36.8 ± 2.5 (II), 46.3 ± 3.3 (III) кДж/моль; $\Delta_{субл}S^{\circ}_{298.15}$ = 73.0 ± 9.8 (II), 148.78 ± 4 (III) Дж/(моль K); $\Delta_{исп}S^{\circ}_{298.15}$ = 79.5 ± 6.2 (II), 105.6 ± 4 (III) Дж/(моль K) не согласуются между собой.

Термодинамические характеристики изученных нами процессов представлены в табл. 3. Термодинамические величины, рассчитанные по II и III законам термодинамики, совпадают в пределах доверительных интервалов, что указывает на отсутствие серьезных систематических погрешностей в экспериментах. Кроме того, энтальпия плавления тетрабромида германия, рассчитанная из тензиметрических данных ($\Delta_{пл}H^{\circ}_{299.3}$ = 12.9 ± 2.6 кДж/моль), находится в хорошем согласии с полученной методом низкотемпературной адиабатической калориметрии ($\Delta_{пл}H^{\circ}_{299.27}$ = 12.85 ± 0.03 кДж/моль) [1].

Учитывая изложенное выше, мы рекомендуем данные табл. 3, определенные по II закону, в качестве опорных величин для расчетов равновесий с участием тетрабромида германия.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97448.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березовский Г.А., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Пауков И.Е* // Журн. физ. химии.1999. Т. 73. № 8. С. 1504.
2. *Brewer F., Dennis L.M.* // J. Phys. Chem. 1927. V. 31. P. 1101.
3. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
4. *Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Миненков Ю.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 803.
5. *Souza G.B., Wieser J.D.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. P. 442.
6. *Clark R.S.H., Mitchell P.D.* // Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 72. P. 69.
7. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 602–608

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192:620.181

ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

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

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.

В рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения разработан метод расчета равновесия пар–жидкость для многокомпонентных смесей с центральными межмолекулярными взаимодействиями. Для многокомпонентного случая предложен вариант замыкания системы уравнений Орнштейна–Цернике. Проведены расчеты условий парожидкостного равновесия и различных термодинамических характеристик двух- и трехкомпонентных леннард-джонсовых смесей. Показана хорошая согласованность результатов расчета с данными численного эксперимента.

В предыдущей работе [1] была показана высокая точность и эффективность теории интегральных уравнений при расчетах условий фазовых равновесий жидкость–пар, жидкость–твердое тело для однокомпонентных флюидов с центральными межмолекулярными потенциалами взаимодействия Леннарда-Джонса и Букингема. Так как на практике в основном приходится иметь дело с многокомпонентными газовыми или жидкими смесями, то представляется интересным как с практической, так и с научной точек зрения, исследовать возможности теории интегральных уравнений для расчета условий равновесия фаз таких систем. В данной работе рассматриваются равновесия пар–жидкость для двух- и трехкомпонентных леннард-джонсовых флюидов. В общем случае m компонентов термодинамические условия равновесия двух фаз определяются следующей системой уравнений:

$$\mu_i'(T, \rho_1', \ldots, \rho_m') = \mu_i''(T, \rho_1'', \ldots, \rho_m''),$$
$$P'(T, \rho_1', \ldots, \rho_m') = P''(T, \rho_1'', \ldots, \rho_m''), \quad i = 1, \ldots, m \qquad (1)$$

где μ – химический потенциал, T – температура, P – давление; $\rho_i = N_i/V$ – числовая плотность компонента i, N – число частиц, V – объем фазы, одним двумя штрихами обозначены разные фазы. Если учесть, что общая числовая плотность фазы равна

$$\rho = \sum_{i=1}^{m} N_i/V,$$

то очевидны следующие соотношения, используемые в дальнейшем:

$$\rho = \sum_{i=1}^{m} \rho_i \text{ и } \rho_i = x_i\rho,$$

здесь x_i – мольная доля компонента i.

Химический потенциал можно определить следующим образом [2]:

$$\mu_i(T, \rho_1, \ldots, \rho_m) = \mu_i^\circ(T) + k_B T \ln(\rho_i a_i(T, \rho_1, \ldots, \rho_m)), \qquad (2)$$

здесь $\mu^\circ(T)$ – идеальногазовая составляющая химического потенциала, a – коэффициент активности, k_B – константа Больцмана. Для многокомпонентных флюидов выражения для коэффициента активности и давления будут иметь вид:

$$\ln a_i = -4\pi\rho \sum_{j=1}^{m} x_j \int_0^\infty \left(h_{ij}(r) - \omega_{ij}(r) - \frac{1}{2}h_{ij}\left(\omega_{ij}(r) + \frac{1}{3}B_{ij}(r)\right)\right) r^2 dr, \qquad (3)$$

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r)\frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \qquad (4)$$

где $h(r)$ – полная корреляционная функция, $g(r)$ – радиальная функция распределения (РФР), $\varphi(r)$ – потенциал межмолекулярного взаимодействия, $\omega(r)$ – термический потенциал, $B(r)$ – бридж-функционал, нижние индексы соответствуют компонентам системы.

Входящие в выражения (2), (3) функции рассчитываются из системы уравнений Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \sum_{k=1}^{m} \rho_k \int_V c_{ik}(r_{ik}) h_{jk}(r_{jk}) dr_k, \quad (5)$$
$$i = 1, \ldots, m; \quad j = 1, \ldots, m.$$

Здесь $c(r)$ – прямая корреляционная функция. Функции, входящие в уравнения ОЦ, имеют следующие определения:

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 = \exp\left(-\frac{\varphi_{ij}(r)}{k_B T} + \omega_{ij}(r)\right) - 1,$$

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \omega_{ij}(r) + B_{ij}(r).$$

В работе рассматривались флюиды с межмолекулярным потенциалом Леннард-Джонса:

$$\varphi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^{6}),$$

где σ – диаметр молекулы, ε – глубина потенциальной ямы. Перекрестные значения этих параметров определялись по правилу Бертло–Лоренца:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2,$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}.$$

Таким образом, как и в случае однокомпонентных систем [1] выражения (1)–(5) в принципе представляют замкнутую систему уравнений для расчета условий фазового равновесия. Видно, что при рассмотрении смесей жидкостей усложнение задачи будет связано в первую очередь с ростом числа уравнений и функций распределения. Структура уравнения ОЦ такова, что термодинамическое однофазное состояние задается температурой, $m - 1$ концентрациями компонентов и числовой плотностью смеси. Поэтому нами рассматривались расчеты паро-жидкостного равновесия, в которых заданными считались: температура, $m - 1$ концентраций компонентов какой-либо из фаз. Из системы $m + 1$ уравнений (1) рассчитывались: $m - 1$ концентраций компонентов в другой фазе и числовые плотности паровой и жидкой фаз. Подробный алгоритм численного расчета приведен в приложении.

В работе [1] было показано, что определяющим фактором, существенно влияющим на точность расчета условий фазовых равновесий, является вид замыкания уравнения ОЦ. Там же для расчета паро-жидкостного равновесия однокомпонентных флюидов было предложено следующее замыкание:

$$B(r) = -\frac{1}{2}(\omega(r) - \alpha\rho^*\varphi^{(2)}(r))^2, \quad (6)$$

где $\rho^* = \rho\sigma^3$ – безразмерная плотность, $\varphi^{(2)}(r)$ – часть притяжения потенциала межмолекулярного взаимодействия, α – параметр, который зависит от типа потенциала межмолекулярного взаимодействия, для леннард-джонсовых флюидов значение $\alpha = 1.33$. В [1] было показано, что для однокомпонентных флюидов с высокой точностью можно описать всю фазовую диаграмму равновесия жидкость–пар (за исключением небольшой околокритической области) с фиксированным значением α в выражении (6).

Было бы естественным оставить структуру замыкания уравнения ОЦ в виде (6), обобщив его на многокомпонентный случай. Тогда можно надеяться, что при корректном обобщении данного замыкания будет обеспечена высокая точность расчета условий фазового равновесия пар–жидкость многокомпонентных леннард-джонсовских растворов с тем же значением α. Как правило, обобщение замыканий уравнения ОЦ на многокомпонентный случай производят путем простого индексирования его составляющих функций, например, для (6) можно записать:

$$B_{ij}(r) = -\frac{1}{2}(\omega_{ij}(r) - \alpha\rho^*\varphi_{ij}^{(2)}(r))^2, \quad (7)$$

где

$$\varphi_{ij}^{(2)}(r) = \begin{cases} -\varphi_{ij}(r_{\min})/k_B T & \text{при } r < r_{\min}, \\ \varphi_{ij}(r)/k_B T & \text{при } r \geq r_{\min}, \end{cases}$$

где $r_{\min}$ – координата первого минимума потенциала межмолекулярного взаимодействия. Заметим, что в выражении (7) есть некоторая неопределенность с выбором плотности и эффективного диаметра. Однако, очевидно, что в качестве плотности не может использоваться плотность какого-либо компонента, так как это будет приводить к обнулению притягивающей части потенциала в случае, если концентрация этого компонента мала.

Такой подход к обобщению замыканий оказывается работоспособным для описания термодинамических свойств в однофазной области, где несложно корректировать параметр в замыкании для обеспечения необходимой точности расчета из условий термодинамического согласования по дифференциальным соотношениям Максвелла. Пример такого обобщения замыкания HMSA можно найти в работе [3].

Расчет условий фазового равновесия оказывается очень чувствительным к дефектам замыкания, а корректировка параметра в замыкании в общей вычислительной схеме будет приводит к существенному ее усложнению. Поэтому замыкание в виде (7) с фиксированным значением параметра α приводит к неадекватному описанию условий фазового равновесия. Необходимо иметь в виду, что замыкание к уравнению ОЦ – это

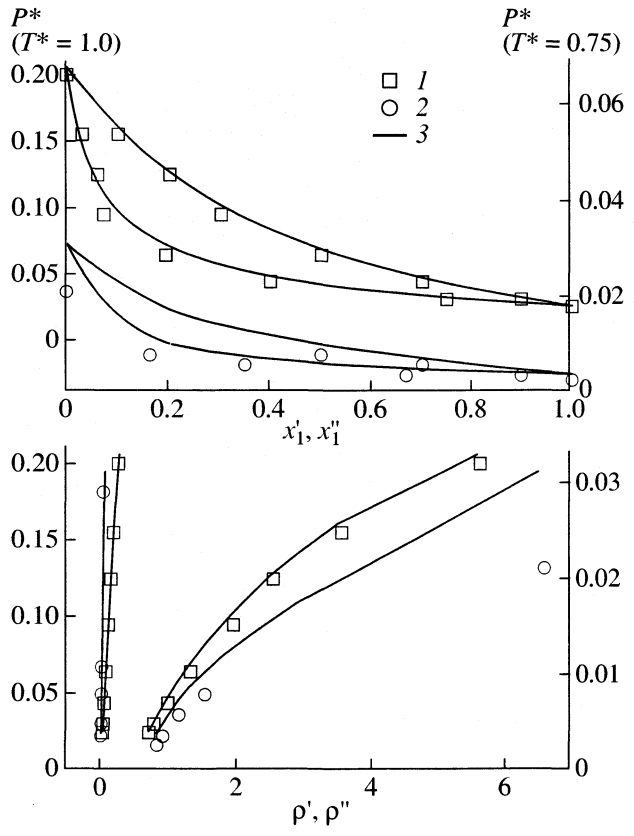


Рис. 1. Равновесие пар–жидкость в бинарной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 1.0$; *1* и *2* – данные численного эксперимента [5] при $T^* = 1.0$ и 0.75; *3* – расчет.

функционал, который представляет бесконечный ряд неприводимых интегралов от функций Майера [4]. В случае многокомпонентной системы для B_{ij} в этот ряд интегралов будут входить функции, соответствующие взаимодействиям не только компонентов i и j, но и молекул разного сорта. Поэтому можно предположить, что аппроксимация бридж-функционала в многокомпонентном случае должна осуществляться посредством функций, которые зависят от всех типов взаимодействий в системе. Тогда в выражении (7) функция ω отвечает данным требованиям, а часть возмущения, учитывающая вклад межмолекулярного притяжения, – нет.

Первый шаг для устранения данного недостатка, который можно сделать, – определить эффективный молекулярный диаметр, обезразмеривающий числовую плотность как функцию от состава системы и молекулярных диаметров компонентов. Подходящей функцией такого типа является выражение для эффективного молекулярного диаметра смеси в одножидкостной теории Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1,\, j=1}^{m,\, m} x_i x_j \sigma_{ij}^3. \qquad (8)$$

Проверить работоспособность выражения (7) вместе с (8) можно на бинарных системах, компоненты которых имеют разные молекулярные диаметры, но одинаковые энергетические параметры потенциала взаимодействия ε. Результаты подобных расчетов представлены на рис. 1, из которых видно хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных данных. На всех рисунках и в таблице, приведенных в статье, использованы следующие обозначения: $\rho^* = \rho\sigma_1^3$, $T^* = k_B T/\varepsilon_1$, $P^* = P\sigma_1^3/\varepsilon_1$, одним и двумя штрихами обозначены жидкая и паровая фазы соответственно.

При исследовании смесей с разными значениями параметров межмолекулярного потенциала ε оказалось, что введенной поправки молекулярного диаметра (8) недостаточно. Проведенные многочисленные расчеты позволяют утверждать, что

Равновесие пар–жидкость и термодинамические свойства в жидкой фазе трехкомпонентной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, $\varepsilon_2 = 0.75\varepsilon_1$, $\varepsilon_3 = 0.15\varepsilon_1$ при $T^* = 1.0$

x'_1	x'_2	x''_1	x''_2	ρ'*	ρ''*	P^*	Δh^*	χ_c^*	$-\mu_1^*$	$-\mu_2^*$	$-\mu_3^*$
0.972	0	0.245 0.260	0 0	0.711 0.706	0.189 0.192	0.198 0.198	5.203 5.126	0.202 0.207	3.610 3.587		1.69 1.704
0.724	0.232	0.205 0.214	0.168 0.168	0.668 0.667	0.211 0.218	0.207 0.211	4.280 4.220	0.350 0.297	3.890 3.874	3.869 3.850	1.79 1.758
0.432	0.492	0.169 0.160	0.369 0.353	0.593 0.599	0.248 0.245	0.212 0.215	3.080 3.032	0.740 0.559	4.282 4.308	3.183 3.187	1.954 1.881
0.312	0.59	0.147 0.134	0.457 0.435	0.532 0.554	0.250 0.255	0.200 0.212	2.280 2.450	1.310 0.843	4.505 4.558	3.007 3.024	2.085 1.966

Примечание. В первой строке – численный эксперимент [6], во второй – расчет; $\mu_i^* = \ln(\rho_i a_i)$, $\Delta h^* = \Delta H/N\varepsilon_1$, $\chi_c^* = \chi_c\varepsilon_1/\sigma_1^3$.

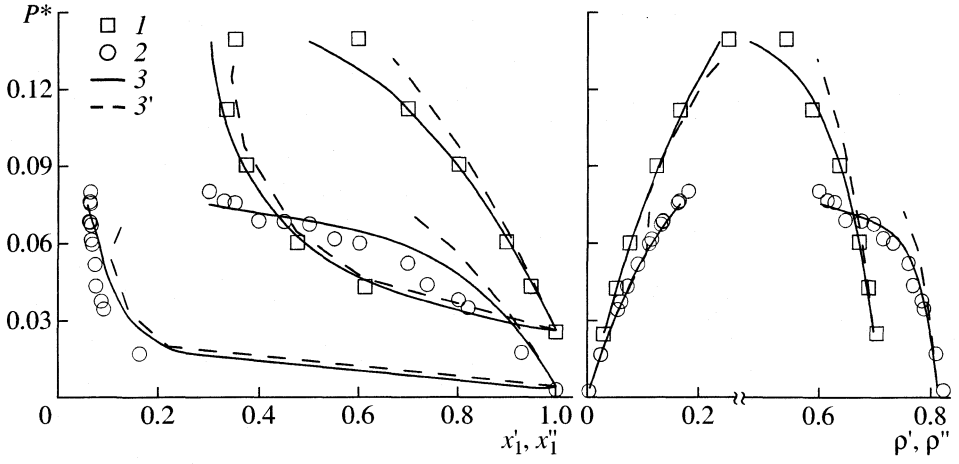


Рис. 2. Равновесие пар–жидкость в бинарной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_2/\sigma_1 = 1$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.5$; *1* и *2* – данные численного эксперимента [5] при $T^* = 1.0$ и 0.75, *3* и *3'* – расчет с $\bar{\varphi}_{ij}$ и $\varphi_{ij}^{(2)}$ соответственно.

наилучшие результаты получаются, если глубину притягивающей части потенциала в замыкании (7) также представить как функцию состава по известному соотношению одножидкостной теории Ван-дер-Ваальса:

$$\varepsilon_x\sigma_x^3 = \sum_{i=1,\,j=1}^{m,\,m} x_i x_j \varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3.$$

Тогда окончательно обобщение замыкания (6) на случай смеси будет иметь вид:

$$B_{ij}(r) = -\frac{1}{2}(\omega_{ij}(r) - \alpha\rho_x^*\bar{\varphi}_{ij}(r))^2, \qquad (9)$$

где $\rho_x^* = \rho\sigma_x^3$, $\bar{\varphi}_{ij}(r) = \varepsilon_x\varphi_{ij}^{(2)}(r)/\varepsilon_{ij}$. Как и в случае чистых флюидов, значение α зависит от типа потенциала межмолекулярных взаимодействий и для потенциала Леннард-Джонса равно 1.33.

Проведенные с замыканием (9) расчеты парожидкостного равновесия для бинарных систем представлены на рис. 1–5, где для каждой температуры приводятся два типа диаграмм: зависимость давления насыщения от концентрации первого компонента в равновесных фазах и зависимость давления насыщения от числовых плотностей паровой и жидкой фаз. На рис. 1–3 представлены подобные диаграммы для двух значений температур. На рис. 2 приводится сравнение результатов расчета фазового равновесия для разных вариантов определения притягивающей части потенциала $\bar{\varphi}_{ij}(r_{ij})$ по (9) и $\varphi_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ по (7). Видно существенное влияние данной функции на точность рассчитываемых данных, особенно при низких температурах.

Проведенные авторами расчеты фазовых равновесий пар–жидкость в бинарных леннард-джонсовых смесях для различных значений отношений σ_1/σ_2 и $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, многие из которых представлены на рис. 1–5, показали высокую точность предлагаемой теории. Единственный случай, в котором результаты расчетов оказались неудовлетворительными, относится к системам, у которых $\sigma_1/\sigma_2 > 1$, а $\varepsilon_1/\varepsilon_2 < 1$ или наоборот. Физически это соответствует ситуации, когда молекулы одного из компонентов имеют больший размер, но меньшею энергию взаимодействия по сравнению с другим компонентом. Известно, что системы такого типа достаточно сложно поддаются расчету методами численного эксперимента (Монте-Карло, молекулярной динамики) [5]. Результаты расчета подобной системы представлены на рис. 4, из которого видно, что предлагаемая теория точно описывает лишь половину концентрационной области, в другой ее части наблюдается либо существенное завышение давления (при $T^* = 1$), либо у системы уравнений (1) вообще нет решения $T^* = 0.75$).

На рис. 5 представлены результаты расчетов для бинарной смеси с отклонениями от правил Бертло–Лоренца типа $\varepsilon_{ij} = \xi_{ij}(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$. Поведение термодинамических свойств таких систем оказывается существенно неидеальным. Представленная фазовая диаграмма имеет азеотропную точку, однако, видно, что для таких систем теория хорошо воспроизводит экспериментальные данные.

В таблице приводятся результаты расчетов фазового равновесия жидкость–пар, а также различных термодинамических характеристик на линии кипения для трехкомпонентной леннард-джонсовой смеси. Изотермическая сжимаемость рассчитывалась по известному выражению:

$$\chi_c^{-1} = \rho k_B T\left(1 - 4\pi\rho\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} x_i x_j \int_0^\infty c_{ij}(r) r^2 dr\right). \qquad (10)$$

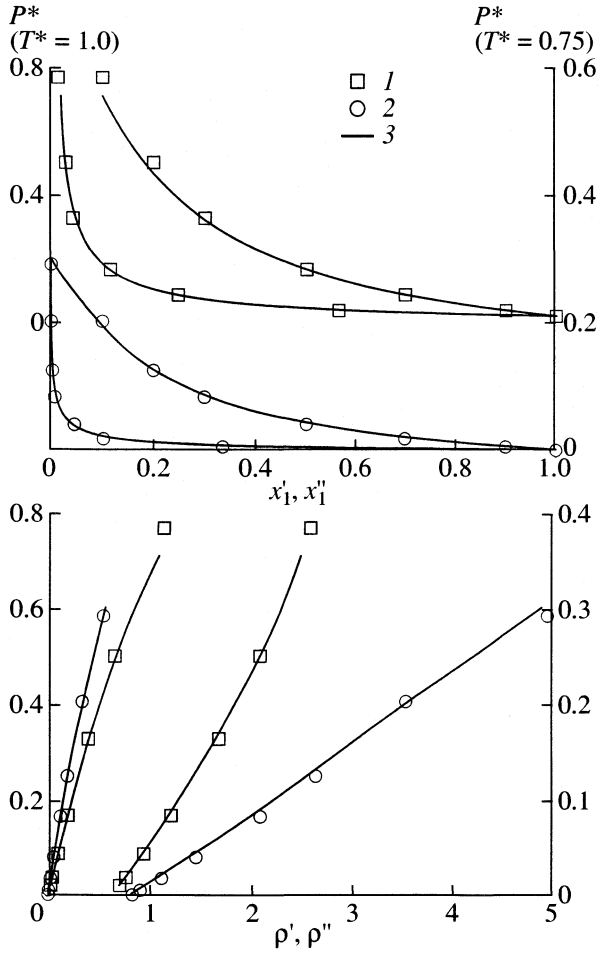


Рис. 3. Равновесие пар–жидкость в бинарной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.66$, *1–3* – см. рис. 1.

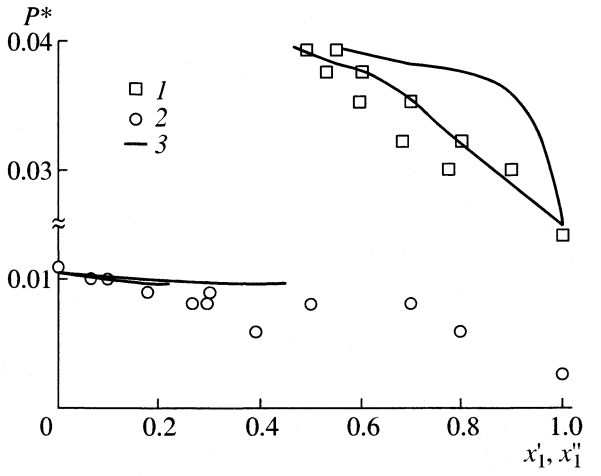


Рис. 4. Равновесие пар–жидкость в бинарной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_2/\sigma_1 = 1.5$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.66$; *1–3* – см. рис. 1.

Теплота парообразования определялась как разность энтальпий паровой и жидкой фаз:

$$\Delta H = H_{\text{п}} - H_{\text{ж}},$$

$$H = E + PV,$$

где внутренняя энергия определяется как

$$E = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T + 2\pi N\rho \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} x_i x_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r)\varphi_{ij}(r)r^2 dr. \quad (11)$$

Из таблицы видно, что рассчитанные термодинамические характеристики находятся в хорошем соответствии с данными численного эксперимента. Сильные расхождения наблюдаются только для величины изотермической сжимаемости в точке с наибольшей концентрацией третьего компонента. Такая ситуация, скорее всего, связана с близостью критической точки для данной системы.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно утверждать, что теория интегральных уравнений для частичных функций распределения является эффективным и точным средством описания фазовых переходов в одно- и многокомпонентных системах. Данная теория имеет несравнимые преимущества перед известными полуэмпирическими теориями, так как не нуждается в какой-либо экспериментальной информации, кроме данных по потенциалам межмолекулярного взаимодействия. Применение любой полуэмпирической теории ограничивается возможностью расчета только конкретной термодинамической величины в некоторой области термодинамических состояний для рассматриваемой системы. Теория интегральных уравнений позволяет в рамках единого фундаментального метода описывать поведение любых термодинамических свойств системы, в том числе экспериментально неизмеримых (химический потенциал, энтропия). Большие возможности данной теории при описании различных термодинамических характеристик многокомпонентных жидких смесей, вместе с незначительными по сравнению с методами численного эксперимента затратами машинного времени делают перспективным ее применение для моделирования многих процессов многокомпонентного массопереноса.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим случай, когда известными являются $m - 1$ концентраций x_i' и температура. Из системы $m + 1$ уравнений (1) необходимо определить $m - 1$ концентраций компонентов x_i'' и числовые плотности фаз ρ' и ρ''. Уравнения (1) удобно решать относительно числовых плотностей компонентов паровой фазы ρ_i'' и плотности жидкой фазы ρ'. Учитывая определение химического потенциала,

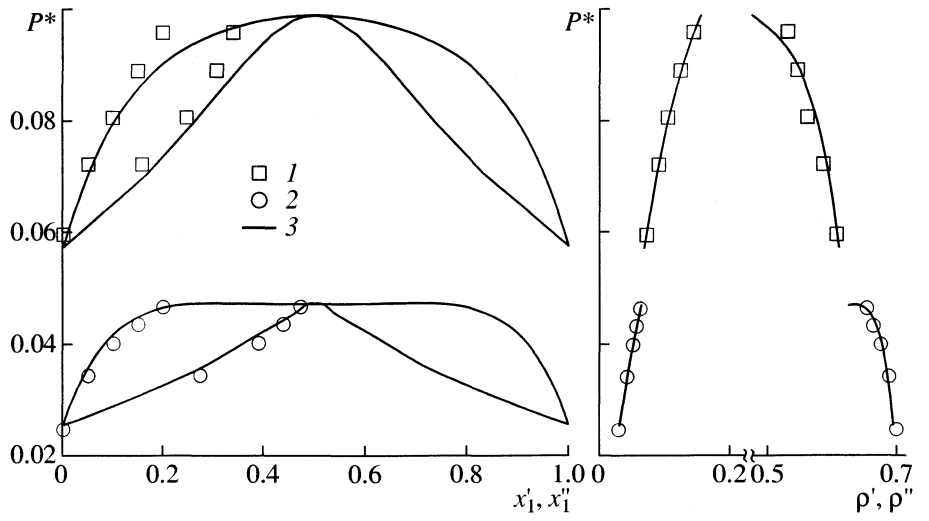


Рис. 5. Равновесие пар–жидкость в бинарной леннард-джонсовой смеси с $\sigma_2/\sigma_1 = 1.0$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 1.0$, $\xi_{12} = 0.75$; *1* и *2* – данные численного эксперимента [6] при $T^* = 1.15$ и 1.0, *3* – расчет.

перепишем систему уравнений (1) в следующем виде:

$$F_i(\rho'_1, \ldots, \rho'_m, \rho') = x'_i\rho' a'_i(T, x'_1, \ldots, x'_{m-1}, \rho') - \rho''_i a''_i(T, \rho''_1, \ldots, \rho''_m) = 0, \quad i = 1, \ldots, m$$
$$F_{m+1}(\rho'_1, \ldots, \rho'_m, \rho') = P'(T, x'_1, \ldots, x'_{m-1}, \rho') - P''(T, \rho''_1, \ldots, \rho''_m) = 0. \qquad (12)$$

Для решения системы нелинейных уравнений в работе использовался метод Ньютона–Рафсона, в котором на каждой итерации следующее приближение искомых величин находилось из системы линейных уравнений:

$$\mathbf{J}\Delta\boldsymbol{\rho} = -\mathbf{F}, \qquad (13)$$

$\Delta\boldsymbol{\rho}$-вектор, первыми m элементами которого являются $\Delta\rho_i^{''(k)} = \rho_i^{''(k)} - \rho_i^{''(k-1)}$, а последним – $\Delta\rho^{'(k)} = \rho^{'(k)} - \rho^{'(k-1)}$. Верхние индексы обозначают номер приближения. Элементы матрицы Якоби определяются как:

$$J_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial \rho''_j} = -a''_i\left(\delta_{ij} + \rho'_i\frac{\partial \ln a''_i}{\partial \rho''_i}\right), \quad i = 1, \ldots, m; \quad j = 1, \ldots, m$$
$$J_{i,m+1} = \frac{\partial F_i}{\partial \rho'} = a'_i\left(x'_i + \rho'\frac{\partial \ln a'_i}{\partial \rho'}\right), \qquad (14)$$
$$J_{m+1,j} = \partial F_{m+1}/\partial\rho''_j = -\partial P''/\partial\rho''_j, \quad j = 1, \ldots, m$$
$$J_{m+1,m+1} = \partial F_{m+1}/\partial\rho' = -\partial P'/\partial\rho'.$$

Вектор $\mathbf{F}$ набирается согласно системе уравнений (12).

Значения коэффициента активности и давления вычисляются по выражениям (3), (4). Производные этих величин, входящие в (14), определяются из продифференцированных по плотности соотношений (3), (4).

Для расчета РФР систему уравнений ОЦ удобно записать в фурье-пространстве в матричном виде:

$$\tilde{\boldsymbol{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{C}}\boldsymbol{\rho}\tilde{\mathbf{C}}(\mathbf{I} - \boldsymbol{\rho}\tilde{\mathbf{C}})^{-1}, \qquad (15)$$

здесь ~ – символ фурье-образа; $\boldsymbol{\Gamma}$ – матрица, элементами которой являются непрямые корреляционные функции $\tilde{\gamma}_{ij} = \tilde{h}_{ij} - \tilde{c}_{ij}$; $\boldsymbol{\rho}$ – диагональная матрица числовых плотностей компонентов; $\mathbf{I}$ – единичная матрица. Производные РФР определялись из решения продифференцированной по соответствующей плотности системы уравнений ОЦ (15):

$$\frac{\partial\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}}{\partial\rho_i} = (\tilde{\boldsymbol{\Gamma}} + \tilde{\mathbf{C}})\left(\frac{\partial\boldsymbol{\rho}}{\partial\rho_i}\tilde{\mathbf{C}} + \boldsymbol{\rho}\frac{\partial\tilde{\mathbf{C}}}{\partial\rho_i}\right)(\mathbf{I} - \boldsymbol{\rho}\tilde{\mathbf{C}})^{-1}. \qquad (16)$$

Если производная берется по плотности компонента i, то $\partial\boldsymbol{\rho}/\partial\rho_i$ – матрица с единственным ненулевым элементом $[\partial\boldsymbol{\rho}/\partial\rho_i]_{ij}$, равным единице. Для производной по общей плотности смеси $\frac{\partial\boldsymbol{\rho}}{\partial\rho}$ – диагональная матрица концентраций компонентов. Система уравнений (15) и (16) решалась адаптированным на многокомпонентный случай методом Лабика–Малиевского [7]. Решение искалось на интервале, задаваемом числом точек 2^{10}, с шагом $\Delta r/\sigma_{11} = 0.0125$.

Критериями остановки поиска решения системы уравнений (12) были следующие:

$$\zeta_1 > \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\frac{\left|\Delta\rho_i''^{(k)}\right|}{\rho_i''^{(k-1)}} + \frac{\left|\Delta\rho'^{(k)}\right|}{\rho'^{(k-1)}},$$

$$\zeta_2 > \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\frac{\left|F_i^{(k)}\right|}{\min\left(\left|\rho_i' a_i'^{(k)}\right|, \left|\rho_i''^{(k)} a_i''^{(k)}\right|\right)} + \frac{\left|F_{m+1}^{(k)}\right|}{\min\left(\left|P'^{(k)}\right|, \left|P''^{(k)}\right|\right)}.$$

В работе использовались значения $\zeta_1 = 0.001$, $\zeta_2 = 0.01$.

Предлагаемый алгоритм позволяет получить решение для условий фазового равновесия за 4–7 итераций. Время вычислений одной итерации по машине класса Pentium IV 1600 MHz для двухкомпонентной системы составляет ~2 с, для трехкомпонентной – ~4 с.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Хилл Т.* Статистическая механика. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит. 1960.
3. *Zerah G., Hansen J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2236.
4. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
5. *Vrabec J., Lotfi A., Fischer J.* // Fluid Phase Equilibria. 1995. V. 112. P. 173.
6. *Vrabec J., Hasse H.* // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 3375.
7. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Ibid. 1985. V. 56. № 3. P. 709.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 609–614

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.42+541.12:531.351

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 2004 г. Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев

Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

На основе термодинамического описания рассмотрено влияние центробежного поля на химические равновесия и скорости химических реакций в жидкой многокомпонентной среде. Показано качественное различие эффектов сильного центробежного поля в жидких и газовых смесях.

В газовых смесях под действием поля эффективные константы скоростей реакций возрастают, а эффективные константы равновесия зависят только от конфигурации системы и поля [1, 2]. В жидкой фазе центробежное поле влияет на эффективные константы скорости неоднозначно – может и ускорить, и замедлить химические процессы, а эффективные константы равновесия перестают быть "константами", становясь функциями состава смеси. Вследствие этого эффективные константы равновесия могут меняться в процессе установления равновесия по мере накопления продукта, демонстрируя своеобразный автокаталитический эффект.

Ранее [2] мы рассмотрели влияние интенсивного центробежного поля на термодинамические функции, химический состав и скорость химических процессов в смеси газов. Эффекты центробежного поля оказались существенными, они вполне могут найти применение в аналитических методах и технологии центрифугирования газовых смесей.

Не менее широко в химии, физике и биотехнологии применяется центрифугирование в жидкой фазе [3]. Однако поведение жидких реакционных смесей в центробежном поле существенно и качественно отличаются от поведения газовых смесей. Центробежное поле способно оказать заметное влияние на химический состав и скорость химических процессов в жидкости. Учет этого влияния, несомненно, может быть полезен и при интерпретации результатов аналитических измерений, и в препаративных целях.

Механохимический потенциал компонента жидкой смеси

Постоянство суммы химического $\mu(x, y, z)$ и механического $u(x, y, z)$ (x, y, z – координаты) потенциалов является критерием термодинамического равновесия индивидуального вещества [4] или многокомпонентной химической системы [5, 6] во внешнем поле. Объединим сумму химического и механического потенциалов понятием "механохимический потенциал" $\Pi(x, y, z)$.

В начальном приближении будем рассматривать жидкие смеси как несжимаемые идеальные растворы. Запишем механический потенциал компонента (K) в жидкой смеси, вращающейся с угловой скоростью ω. На частицу (молекулу) массой m_K, с объемом v_K на расстоянии r от оси вращения действуют центробежная сила $m_K\omega^2 r$ и выталкивающая сила $m_K\omega^2 r\frac{\rho(r)}{\rho_K}$. Плотность жидкой смеси $\rho(r)$ меняется по глубине вращающегося слоя, плотность компонентов смеси $\rho_K = m_K/v_K = M_K/V_K$, где M_K, V_K – мольные масса и объем компонентов. Действующая на частицу результирующая сила равна

$$F_K = m_K\omega^2 r - m_K\omega^2 r\frac{\rho(r)}{\rho_K} = m_K\omega^2 r\left(1 - \frac{\rho(r)}{\rho_K}\right). \quad (1)$$

Работа, совершаемая силой F_K при перемещении частицы от поверхности жидкого слоя r_{min} в произвольную точку с радиусом r, равна

$$A_K(r) = \int_{r_{min}}^{r} F_K dr =$$

$$= \frac{m_K\omega^2(r^2 - r_{min}^2)}{2} - v_K\int_{r_{min}}^{r}\rho(r)\omega^2 r dr.$$

Интеграл $\int_{r_{min}}^{r}\rho(r)\omega^2 r dr$ соответствует гидростатическому давлению $p(r)$, создаваемому вращающимся слоем жидкости. В центробежном поле ра-

бота $A_K(r)$ не зависит от траектории переноса, поэтому величина $A_K(r)$, отнесенная на единицу количества вещества – один моль M_K, может быть использована для определения механического потенциала компонента внутри жидкой фазы $\Gamma_K^l = -A_K$. Потенциал можно отсчитывать от любой точки. Далее в качестве нулевой точки используется уровень с максимальным радиусом. В такой системе отсчета мерой механического потенциала является работа переноса единичной массы M_K между двумя уровнями (разность потенциалов), с наиболее удаленного от оси вращения уровня $r_0 = r_{max}$ на произвольный уровень r в пределах системы. Тогда

$$\Gamma_K^l(r) = -\frac{M_K\omega^2 r^2}{2} + p(r)V_K - \left[-\frac{M_K\omega^2 r_0^2}{2} + p(r_0)V_K\right] = \quad (2)$$
$$= -\frac{M_K\omega^2(r^2 - r_0^2)}{2} + (p(r) - p(r_0))V_K.$$

Далее мы полагаем r_0 и r_{min} постоянными и принимаем, что давление на поверхность жидкого слоя отсутствует $p(r_{min}) = 0$.

Механохимический потенциал жидкого компонента Π_K в соответствии с (2) может быть представлен как

$$\Pi_K(r) = \mu_K^\circ + RT\ln x_K(r) - \frac{M_K\omega^2(r^2 - r_0^2)}{2} + \Delta p(r)V_K, \quad (3)$$

где $\Delta p(r) = p(r) - p(r_0)$ – разность гидростатического давления между соответствующими уровнями, $x_K(r)$ – мольная доля на радиусе r, μ_K° – стандартный химический потенциал компонента раствора [7].

Модель описания жидкой многокомпонентной смеси

Условие равновесия $\Pi_K(r) \equiv \Pi_K(r_0) = \text{const}$ позволяет описать состав любого слоя r как

$$x_K(r) = x_K(r_0)\exp\left\{\frac{(1/2)M_K\omega^2(r^2 - r_0^2) - \Delta p(r)V_K}{RT}\right\}. \quad (4)$$

Таким образом, система может быть полностью описана, если известен ее состав на дне $x_K(r_0)$ (либо любой иной точке) и функция $\Delta p(r)$. Тождество $\sum_K x_K(r) = 1$ с учетом (4) для любого r дает одно уравнение с одним неизвестным $\Delta p(r)$, его решение полностью описывает состав при соответствующем радиусе. Из (4) следует, что при заданных $x_K(r_0)$ зависимости $x_K(r)$ являются монотонными функциями Δp, сумма монотонных функций удовлетворяет тождеству при единственном значении $\Delta p(r)$, что доказывает единственность найденного решения для идеальных растворов. Если же состав $x_K(r_0)$ неизвестен, уравнения сохранения количества молей n_K всех компонентов системы $\int_V dn_K(r) = n_K$ и тождество $\int_K x_K(r) = 1$ вновь дают достаточное число уравнений.

Термодинамические функции жидкой многокомпонентной смеси в центробежном поле

Выразим механохимический потенциал компонента в центробежном поле через его химический потенциал при отсутствии поля. Тождественное преобразование соотношения позволяет выразить механохимический потенциал через среднюю концентрацию компонента в системе

$$\Pi_K(r) = \mu_K + RT\ln\frac{x_K(r)}{\langle x_K\rangle} - \frac{M_K\omega^2(r^2 - r_0^2)}{2} + \Delta p(r)V_K,$$

где $\mu_K = \mu_K^\circ + RT\ln\langle x_K\rangle$, а $\langle x_K\rangle$ – средняя мольная доля компонента в системе (мольная доля при равномерном распределении компонента).

Механохимический потенциал в условиях равновесия не зависит от радиуса, поэтому можно определять его там, где он имеет наиболее простой вид, при $r = r_0$

$$\Pi_K = \Pi_K(r_0) = \mu_K + RT\ln\frac{x_K(r_0)}{\langle x_K\rangle}. \quad (5)$$

Механохимический потенциал здесь представлен химическим потенциалом компонента μ_K и величиной, характеризующей неоднородность распределения компонента в поле, которая зависит от характеристик поля и формы системы. Это позволяет выразить все термодинамические функции системы в поле через термодинамические функции системы в отсутствие поля и вклады, связанные с влиянием поля. Подобное представление для газов приведено в [2].

Термодинамические функции в присутствии поля получим, заменяя в стандартных термодинамических соотношениях химические потенциалы компонентов μ_K на их механохимические потенциалы Π_K.

Прежде всего, определим энергию Гиббса для состояния термодинамического равновесия $G^\Gamma = \sum_K n_K\Pi_K$. С учетом (2) и (5) имеем

$$G^{\Gamma} = \sum_{K} n_K \Pi_K = G + RT \sum_{K} n_K \ln \frac{x_K(r_0)}{\langle x_K \rangle}, \qquad G = \sum_{K} n_K \mu_K. \tag{6}$$

Аналогичным образом выразим энергию Гельмгольца

$$F^{\Gamma} = \sum_{K} n_K \Pi_K - p'V = F + RT \sum_{K} n_K \ln \frac{x_K(r_0)}{\langle x_K \rangle}, \qquad F = \sum_{K} n_K \mu_K - p'V, \tag{7}$$

где p' – давление, прилагаемое на поверхности жидкости ($p' = p(r_{min})$ – например, атмосферное либо давление поршня).

Энтропию жидкой смеси в центробежном поле S^{Γ} выразим через энтропию системы в отсутствие поля S, используя соотношение $S^{\Gamma} = -\left(\frac{\partial G^{\Gamma}}{\partial T}\right)_{p', n}$

$$S^{\Gamma} = S - R \sum_{K} n_K \ln \frac{x_K(r_0)}{\langle x_K \rangle} - RT \sum_{K} n_K \frac{1}{x_K(r_0)} \left(\frac{dx_K(r_0)}{dT}\right)_{p', n}. \tag{8}$$

Наконец, с помощью (6)–(8) определим энтальпию, внутреннюю энергию системы и теплоемкость

$$H^{\Gamma} = G^{\Gamma} + TS^{\Gamma} = H + \Delta u, \quad U^{\Gamma} = F^{\Gamma} + TS^{\Gamma} = U + \Delta u, \quad H = G + TS, \quad U = F + TS, \tag{9}$$

$$\Delta u = -RT^2 \sum_{K} n_K \frac{1}{x_K(r_0)} \frac{dx_K(r_0)}{dT},$$

$$C^{\Gamma}_{p'} = \left(\frac{\partial H^{\Gamma}}{\partial T}\right)_{p', n} = C_{p'} + \Delta c, \quad C^{\Gamma}_{V} = \left(\frac{\partial U^{\Gamma}}{\partial T}\right)_{V, n} = C_V + \Delta c,$$

$$\Delta c = -R \frac{d}{dT}\left(T^2 \sum_{K} n_K \frac{1}{x_K(r_0)} \frac{dx_K(r_0)}{dT}\right) = -nR \sum_{K} \frac{d}{dT}\left(T^2 \frac{\langle x_K \rangle}{x_K(r_0)} \frac{dx_K(r_0)}{dT}\right). \tag{10}$$

Имея термодинамические функции, можно формализовать описание различных равновесных физико-химических процессов, происходящих в системе при изменении температуры, скорости вращения, геометрии (размеров и формы ротора), химического состава, предсказать направление происходящих в системе изменений и количество затраченной (выделяющейся) при проведении процесса энергии, тепла, работы. Одной из наиболее интересных задач нам представляется описание влияния поля на химические процессы.

Функции G^{Γ}, F^{Γ}, U^{Γ}, H^{Γ} зависят от выбора системы координат r_0. Эта зависимость связана с возможностью произвольного выбора начала отсчета r_0 для механического потенциала . При расчетах с использованием функций G^{Γ}, F^{Γ}, U^{Γ}, H^{Γ} необходимо придерживаться единого для всех состояний системы выбора.

Химические равновесия в жидкой среде в условиях внешнего поля

Если в системе протекают химические процессы, то внешние поля приводят не только к перераспределению вещества, но способны изменить химический состав системы. Рассмотрим систему, в которой протекает обратимая гомогенная реакция типа

$$\sum_{J} \nu_J K_J \rightleftharpoons \sum_{I} \nu_I K_I. \tag{11}$$

Индексами J, I обозначены компоненты, вступившие в реакцию, и продукты соответственно, ν_k – стехиометрические коэффициенты реакции.

Протекание химической реакции в поле сопровождается изменением термодинамических функций системы. Запишем изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^{\Gamma}$ при постоянной температуре T и давлении p'

$$\Delta_r G^{\Gamma} = \Delta_r G - RT\left(\sum_{I} \nu_I \ln \frac{x_I(r_0)}{\langle x_I \rangle} - \sum_{J} \nu_J \ln \frac{x_J(r_0)}{\langle x_J \rangle}\right) = \Delta_r G - RT\left[\ln\left(\prod_{I} \langle x_I \rangle^{\nu_I} / \prod_{J} \langle x_J \rangle^{\nu_J}\right) - \ln\left(\prod_{I} x_I(r_0)^{\nu_I} / \prod_{J} x_J(r_0)^{\nu_J}\right)\right], \tag{12}$$

$$\Delta_r G = \sum_{I} \nu_I G_I - \sum_{J} \nu_J G_J = -RT \ln K_0.$$

Центробежное поле не влияет на локальное значение константы равновесия K, поэтому в любой точке, включая r_0, равновесие соответствует

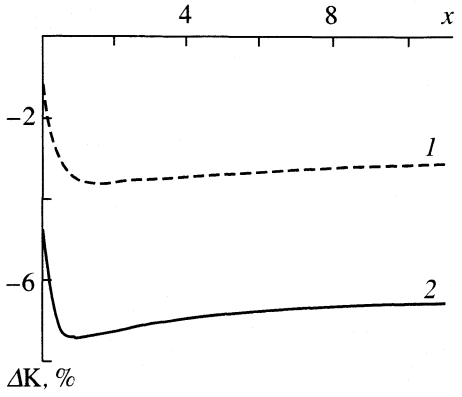


Рис. 1. Относительное изменение эффективных констант равновесия (ΔK, %) реакций этерификации (14) – *1* и (14а) – *2* под воздействием центробежного поля (60 тыс. об./мин, 298 K, цилиндрический ротор r = 10 см); x – содержание спирта, моль на моль кислоты.

стандартным термодинамическим константам равновесия

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}} = \prod_I x_I(r)^{\nu_I} / \prod_J x_J(r)^{\nu_J} =$$

$$= \prod_I x_I(r_0)^{\nu_I} / \prod_J x_J(r_0)^{\nu_J}.$$

Однако эффективная константа равновесия K_Γ, вычисляемая на основе равновесного состава системы $\langle x_i \rangle$, как следует из (12), не совпадает со стандартным значением K. Тем не менее, химическое равновесие во внешнем поле может быть описано привычным соотношением

$$\Delta_r G^\Gamma = -RT \ln K_\Gamma =$$

$$= -RT \ln \left(\prod_I \langle x_I \rangle^{\nu_I} / \prod_J \langle x_J \rangle^{\nu_J} \right). \qquad (13)$$

Как и другие термодинамические параметры системы во внешнем поле эффективная константа равновесия K_Γ, а значит и суммарный состав системы, зависят не только от интенсивности поля, но и от геометрической формы системы [8].

В газовой фазе влияние поля на константу равновесия обсуждалось нами на примере реакции $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ в [1]. В качестве примера химического процесса в жидкой фазе рассмотрим реакции этерификации

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O, \quad (14)$$

$$C_3H_7OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_3H_7 + H_2O, \quad (14а)$$

константы равновесия которых в нормальных условиях равны соответственно [9]

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]} = 4$$

и

$$K = \frac{[CH_3COOC_3H_7][H_2O]}{[C_3H_7OH][CH_3COOH]} = 4.065.$$

Плотности компонентов (г/мл) реакций различны (C_2H_5OH – 0.79, CH_3COOH – 1.05, $CH_3COOC_2H_5$ – 0.90, H_2O – 1.00, C_3H_7OH – 0.80, $CH_3COOC_3H_7$ – 0.89), поэтому в центробежном поле происходит перераспределение компонентов. Рассмотрим смеси реагентов (14) при 60 тыс. об./мин, T = 298 K в цилиндрическом роторе радиусом 10 см. Реакции (14) идут с увеличением объема, поэтому действие гидростатического давления дополнительно понижает локальное значение константы равновесия при удалении от оси вращения.

Для жидкой фазы в условиях поля эффективная константа равновесия K_Γ уже не является константой, ее значение определяется составом смеси. На рис. 1 показана зависимость K_Γ от соотношения реагентов в реакционной смеси. Составы на графике представлены смесями с разными исходными пропорциями ледяной уксусной кислоты и абсолютного спирта. Присутствие нестехиометрического количества продуктов реакции (либо воды, либо эфира) или инертных компонентов (растворителей и примесей) позволяет получать эффективные константы равновесия в пределах достаточно широкой окрестности приведенных на графике зависимостей.

Отклонение эффективной константы от стандартного значения тем больше, чем сильнее различаются плотности реагентов. Для реакции этерификации эффект можно увеличить, заменив уксусную кислоту на дихлоруксусную C_3H_7OH + + $CHCl_2COOH \rightleftharpoons CHCl_2COOC_3H_7 + H_2O$. Плотности компонентов реакции (г/мл) различаются сильнее (C_3H_7OH – 0.80, $CHCl_2COOH$ – 1.56, $CHCl_2COOC_3H_7$ – 1.29). Этот процесс, в отличие от реакции с уксусной кислотой, идет с заметным уменьшением объема, так что гидростатическое давление способствует росту эффективной константы равновесия реакции. Однако в этом случае реагенты спирт и дихлоруксусная кислота гораздо сильнее разделяются полем, а продукты – эфир и вода – концентрируются в разделяющей их области. Согласно оценке, для реакции этерификации с дихлоруксусной кислотой уменьшение эффективной константы равновесия при тех же условиях может достигнуть ~15%.

Одним из следствий описанного эффекта является возможность некоторого систематического искажения результатов аналитических измерений, выполненных методами центрифугирования жидких смесей, находящихся в химическом равновесии.

Константы скорости реакции

Формальная химическая кинетика позволяет представить константу равновесия в виде отношения скоростей прямой и обратной реакций. Изменение в поле эффективных констант равновесия дает возможность утверждать, что поле должно изменить и эффективные скорости химических реакций. Этот эффект рассмотрен ранее для газофазных систем [1]. В газофазных системах эффективная скорость любой реакции, имеющей порядок больше первого увеличивается. В жидкой фазе эффект поля гораздо сложнее.

Рассмотрим гомогенные жидкофазные реакции в центробежном поле. Особенность кинетического описания этого случая состоит в том, что в поле устанавливается неоднородное распределение компонентов по объему системы. Химические реакции также влияют на это распределение. В зависимости от скорости химической реакции и скорости массопереноса можно выделить два предельных случая – "медленная" и "быстрая" реакция.

При "медленной" реакции скорость химической реакции много меньше скорости массопереноса для любой точки системы. В этом случае реакция практически не нарушает механического равновесия и, несмотря на медленное изменение состава системы, распределение любого компонента по объему системы в каждый момент соответствует механическому равновесию для текущего химического состава.

Именно этот случай мы проанализируем детально.

Средняя по объему $\langle c\rangle$ и локальная $c(r)$ концентрации на уровне r описываются соотношениями

$$\langle c_K\rangle = \frac{n_K}{V} = \frac{x_K(r_0)}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{f_K(r)}{V_{mol}(r)}dV(r),$$

$$c_K(r) = x_K(r)/\sum_i x_i(r)V_i = \frac{x_K(r_0)f_K(r)}{V_{mol}(r)}, \qquad (15)$$

$$V_{mol}(r) = \sum_i x_i(r)V_i,$$

где n_K – число молей компонента в объеме ротора V, согласно (4)

$$f_K(r_0) = \exp\left\{\frac{(1/2)M_K\omega^2(r^2 - r_0^2) - \Delta p(r)V_K}{RT}\right\}.$$

Далее для сокращения записи используется обозначение

$$\langle f_K\rangle \equiv \frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{f_K(r)}{V_{mol}(r)}dV(r). \qquad (16)$$

Для определения эффективной константы скорости реакции нас интересует скорость изменения средней по объему концентрации $d/dt\,\langle c_K\rangle$. Согласно (15), полагая, что форма и объем ротора от времени не зависят, имеем

$$\frac{d}{dt}\langle c_K\rangle = \frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{d}{dt}c_K(r)dV(r) = \frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{d}{dt}\left(\frac{x_K(r_0)f_K(r)}{V_{mol}(r)}\right)dV(r). \qquad (17)$$

Для "медленной" реакции распределение компонентов по объему, соответствующее механическому равновесию, не нарушается, поэтому производную по времени для любого бесконечно тонкого слоя на уровне r можно выразить из закона действующих масс

$$\frac{d}{dt}c_K(r) = -k\nu_K\prod_J c_J^{\nu_J}(r),$$

где k – константа скорости реакции, ν_J – стехиометрические коэффициенты реагентов "J" (11), "K" – один из реагентов. Подставив закон действующих масс в (17), выражая из (15), (16) локальные концентрации компонентов через их средние концентрации $c_K(r) = \dfrac{\langle c_K\rangle}{\langle f_K\rangle}\dfrac{f_K(r)}{V_{mol}(r)}$ получим

$$\frac{d}{dt}\langle c_K\rangle = -k\nu_K\prod_J\langle c_J\rangle^{\nu_J}\left[\frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}}\prod_J\left(\frac{f_J(r)}{V_{mol}(r)}\right)^{\nu_J}\times dV(r)\Big/\prod_J\langle f_J\rangle^{\nu_J}\right]$$

или

$$\frac{d}{dt}\langle c_K\rangle = -k_\Gamma\nu_K\prod_J\langle c_J\rangle^{\nu_J},$$

$$k_\Gamma = k\prod_J\left[\frac{1}{V}\int_{r_0}^{r_{min}}\prod_J\left(\frac{f_J(r)}{V_{mol}(r)}\right)^{\nu_J}dV(r)\Big/\prod_J\langle f_J\rangle^{\nu_J}\right]. \qquad (18)$$

Таким образом, закон действующих масс в поле формально сохраняет свой вид, но отличается константа скорости реакции. Следовательно, действие поля способно изменять скорости химических процессов в системе.

Для реакции первого порядка K ⟶ *продукты* соотношение (18) предельно упрощается $\dfrac{d}{dt}\langle c_K\rangle = -k\langle c_K\rangle$, приводя к тривиальному выводу, что скорость реакции первого порядка не зависит от внеш-

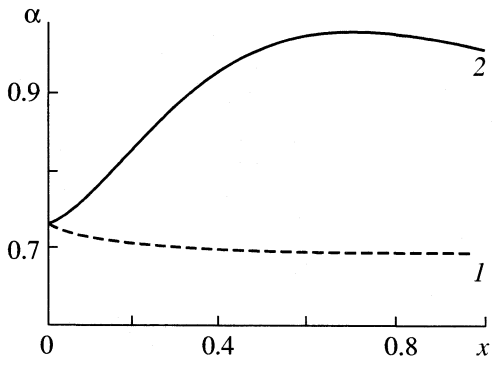


Рис. 2. Влияние растворителей CCl_4 (*1*) и гексана (*2*) на эффективную скорость реакции этилена с бромом в центробежном поле, x – мольная доля растворителя, α – "коэффициент ускорения" реакции.

него поля. Это утверждение обобщает результат, полученный в [1] при рассмотрении кинетики реакций в газовой фазе.

Для реакции второго порядка A + B ⟶ *продукты* (18) приводит к

$$\frac{d}{dt}\langle c_A\rangle = -k\langle c_A\rangle\langle c_B\rangle \times$$

$$\times\left[\frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}}\frac{f_A(r)f_B(r)}{V_{mol}^2(r)}dV(r)\Big/\langle f_A\rangle\langle f_B\rangle\right].$$

Эффективная константа скорости бимолекулярной реакции в условиях поля $k_Г$ в соответствии с (18) равна

$$k_Г = k\left[\frac{1}{V}\int_{r_{max}}^{r_{min}}\frac{f_A(r)f_B(r)}{V_{mol}^2(r)}dV(r)\Big/\langle f_A\rangle\langle f_B\rangle\right] \equiv \alpha k$$

здесь α – "коэффициент ускорения" реакции, связывающий эффективную и стандартную скорость реакции. Этот результат нетрудно распространить на реакции более высокого порядка.

Исследуем свойства эффективной константы скорости реакции $k_Г$ на примере бимолекулярных процессов. Ранее мы показали, что все реакции порядка выше первого в газовой фазе под действием поля ускоряются [1]. В жидкой фазе в зависимости от концентрации реагентов и инертных компонентов (растворителя, примесей и продуктов реакции) эффект поля может как увеличивать, так и уменьшать скорость химической реакции.

В качестве примера для жидкой фазы приведем достаточно медленную ($k^{25} = 1.7 \times 10^{-4}$ (при $c_A = c_B = 0.057$ моль/л) [10]) реакцию этилена (M = = 28.05 г, ρ = 0.5699 г/мл) с бромом (M = 159.81 г, ρ = 3.102 г/мл) в качестве растворителей использованы четыреххлористый углерод (M = 153.82 г, ρ = 1.5954 г/мл) и гексан (M = 86.18 г, ρ = 0.6548 г/мл). Толщина слоя реакционной смеси 5 см (r_0 = 10 см, r_{min} = 5 см), ротор цилиндрический, температура 298 K и скорость вращения 45 тыс. об/мин. На рис. 2 показана зависимость коэффициента ускорения реакции от количества растворителя в смеси.

Причина влияния растворителя и продуктов реакции на эффективную скорость реакции состоит в том, что в первом случае (CCl_4) инертный компонент с промежуточной плотностью концентрируется под действием поля в центральной зоне между реагентами, чем уменьшает среднее значение произведения концентраций реагентов. Во втором случае самый легкий инертный компонент – гексан – концентрируется ближе к оси вращения, как бы "выдавливая" реагенты навстречу друг другу, делая произведение концентраций реагентов в слоях, удаленных от оси вращения выше, чем при распределении в отсутствие растворителя.

Приведенная на рис. 2 картина характерна только для начального момента процесса. Появление в смеси продуктов реакции, подобно добавлению растворителей, приведет к постепенному изменению эффективной константы скорости реакции. Для рассмотренной реакции все продукты имеют промежуточную плотность и, накапливаясь, будут уменьшать эффективную константу. Таким образом, для реакций в жидкой фазе характерен псевдоавтокаталитический или псевдоавтоингибирующий эффект, имеющий чисто механическую природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. АН. 2001. 377. № 4. С. 501.
2. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Журн. физ. химии. 2000. 74. № 9. С. 1579.
3. *Херманс Дж., Энде Х.* Центрифугирование в градиенте плотности // Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1996. С. 418.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. 584 с.
5. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
6. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Российский хим. журн. 1998. Т. XLII. № 3. С. 36.
7. *Пригожин И.Г.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 360 с.
8. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл.АН. 1999. 365. № 5. С. 608.
9. *Реутов О.А.* Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.
10. Справочник химика. Т. 3. М.–Л.: Химия, 1964. С. 867.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 615–621

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.127.3:547.541.513

КАТАЛИЗ ГИДРОЛИЗА 2-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДА ГИДРАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ГИДРОФИЛЬНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2004 г. С. Н. Иванов*, А. В. Михайлов, Б. Г. Гнедин**, В. П. Королев****

**Ивановский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 04.02.2002 г.

Определена температурная зависимость псевдомономолекулярных констант скоростей гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида в бинарных системах вода – мочевина и вода – глицерин в области мольных долей неэлектролитов x_2 от 0 до 0.10. Отмечено, что гидролиз сульфохлорида проходит по двум каталитическим потокам, в одном из которых в качестве сольватационных бифункциональных катализаторов процесса выступают две молекулы воды, а в другом – гидрат неводного компонента. Установлено, что зависимости энтальпии активации $\Delta H^{\neq}$ и энтропийного вклада (ϑ, % = $100(-T\Delta S^{\neq})/\Delta G^{\neq}$) от объемных долей каждого из неэлектролитов резко немонотонны, симбатны и характеризуются экстремумами, близкими по амплитуде (до 18–20 кДж/моль) и положениям на оси составов. Экстремальный характер зависимостей объяснен с использованием представлений о комплементарности гидратных оболочек субстрата объемной воде.

Изучение структурных эффектов в водных растворах в области больших концентраций воды является одним из направлений физической химии растворов, интенсивно развивающихся в последнее время [1–3]. Структурные эффекты в водных системах проявляют себя уже при малых концентрациях неводного компонента ($x_2 < 0.01$ мол. долей) и играют определяющую роль в протекании биохимических реакций [4, 5], бифункционального катализа с участием воды [6].

Добавленный к воде неводный компонент вызывает реорганизацию локальной структуры раствора, распространяющуюся по всей сетке водородных связей [1, 2]. Возникающие при этом структурные эффекты среды являются причиной немонотонных концентрационных зависимостей физических и термодинамических свойств водной системы [1, 3, 7]. При гидролизе третьего компонента в смешанном водно-органическом растворителе, особенно в богатых водой областях, наблюдаются немонотонные концентрационные изменения кинетических параметров процесса [8]. Так, в водных растворах неэлектролитов с мольной долей неводного компонента $x_2 < 0.15$ концентрационные зависимости активационных параметров (АП) гидролиза *t*-BuCl [9, 10], сложных эфиров [11, 12], галогенангидридов ароматических карбоновых [8, 13] и сульфокислот [14–16] имеют резко немонотонный характер. Активационные параметры гидролиза 2-метилзамещенных бензолсульфогалогенидов (бромида [15] и хлорида [16]), отличающиеся наиболее высокой чувствительностью к изменению состава водно-диоксанового растворителя, достигают минимальных значений при x_2 от 0.005 до 0.01 и от 0.12 до 0.13. Главной причиной появления экстремумов АП, как, впрочем, и экстремумов различных физических и термодинамических свойств водно-неэлектролитных систем [1–3, 7, 8], обычно считались эффекты гидрофобной гидратации, вызванные добавлением к воде гидрофобных неэлектролитов. Влияние добавок гидрофильных соединений на кинетические параметры процессов изучалось лишь на примере щелочного гидролиза *н*-бутилацетата в разбавленных водных растворах мочевины [12], для которого также был обнаружен немонотонный характер зависимостей АП от состава среды. Между тем, анализ концентрационных зависимостей кинетических параметров гидролиза простых соединений с гетерофункциональными группами в смесях воды с неэлектролитами различной природы позволяет выявить закономерности проявления структурных эффектов растворителя в процессах, протекающих с участием природных белковых и других биологически активных макромолекул [2–5, 17, 18].

В настоящей работе нами определены концентрационные зависимости АП гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида (2-МБСХ) в двух разбавленных бинарных водных системах, содержащих гидрофильные добавки: мочевину и глицерин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Промышленный образец 2-метилбензолсульфохлорида очищали перегонкой под вакуумом до

Таблица 1. Эффективные константы скорости гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида в растворителе вода–карбамид с x_2 = 0.0702 при разных температурах

t, °C	$[k_{298} \pm SE(k_{298})] \times 10^3$, c^{-1}
15.80	2.500 ± 0.008
20.32	3.611 ± 0.013
25.40	5.896 ± 0.026
30.12	8.663 ± 0.013
35.42	13.15 ± 0.02
40.22	19.07 ± 0.07
45.05	23.64 ± 0.12

получения n_D^{20} = 1.3382 (n_D^{20} = 1.3383 [19]). Мочевину марки "х.ч." использовали после однократной перекристаллизации из воды с $t_{пл}$ = 131°C ($t_{пл}$ = 132.7°C [19]). Глицерин марки "ос.ч." (для микроскопии) использовался после однократной перегонки под вакуумом с характеристиками: $t_{пл}$ =18.2°C, n_D^{20} = 1.4735 (см. [19]). Растворы готовили гравиметрически на основе свежеперегнанного бидистиллята с удельной электропроводностью $<1 \times 10^{-5}$ См $см^{-1}$. Псевдомономолекулярные константы скорости гидролиза определяли кондуктометрически с использованием модифицированного метода Гуггенхейма [14, 15]. В каждом составе смеси константы определяли при шести–восьми температурах в диапазоне не менее 25°C. Квазитермодинамические активационные параметры рассчитывали путем регрессионной обработки констант скоростей по уравнению Эйринга, приведенному к линейному виду.

В качестве примера в табл. 1 приведены псевдомономолекулярные константы скорости гидролиза 2-МБСХ в одном из растворителей при семи температурах, а в табл. 2 и 3 – квазитермодинамические активационные параметры этого процесса в бинарных смесях, а также интерполированные на 298 K эффективные величины констант (k_{298}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 2 и 3 видно, что характер влияния добавок неэлектролитов на скорость изучаемого процесса различен. С ростом содержания мочевины в бинарной смеси величины k_{298} несколько возрастают, несмотря на уменьшающуюся при этом стехиометрическую концентрацию воды.

Таблица 2. Активационные параметры и константы скорости гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида в водных растворах карбамида

x_2, мол. %	c_2, моль/л	$[k_{298} \pm SE(k_{298})] \times 10^3$, c^{-1}	$\Delta H^{\neq} \pm SE(\Delta H^{\neq})$, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq} \pm SE(\Delta S^{\neq})$, Дж/(моль K)	ϑ, %
0	0	3.82 ± 0.37	64.3 ± 2.0	75.6 ± 6.7	25.9
0.50	0.273	3.71 ± 0.12	56.2 ± 2.5	103 ± 8	35.3
0.75	0.408	3.77 ± 0.07	52.2 ± 1.7	116 ± 6	39.8
1.00	0.542	3.54 ± 0.13	46.4 ± 1.8	136 ± 6	46.6
1.25	0.674	3.96 ± 0.10	54.0 ± 1.8	109 ± 6	37.6
1.50	0.806	3.97 ± 0.06	53.7 ± 0.9	111 ± 3	38.1
2.00	1.06	4.21 ± 0.08	58.2 ± 1.6	95.0 ± 5.1	32.7
2.53	1.34	4.11 ± 0.07	62.1 ± 1.8	86.3 ± 6.2	29.3
2.97	1.57	3.94 ± 0.10	62.4 ± 2.2	81.0 ± 7.2	27.9
3.50	1.83	4.53 ± 0.14	55.2 ± 2.3	104 ± 8	36.1
3.75	1.95	3.98 ± 0.02	51.8 ± 1.5	117 ± 5	40.2
4.24	2.20	4.66 ± 0.08	58.4 ± 1.5	93.8 ± 5.1	32.4
4.54	2.34	4.33 ± 0.04	60.2 ± 0.6	88.0 ± 2.1	30.3
5.25	2.68	4.72 ± 0.08	57.4 ± 1.3	97.0 ± 4.2	33.5
6.00	3.04	5.00 ± 0.08	47.2 ± 1.2	149 ± 4	48.6
6.50	3.26	5.28 ± 0.08	48.1 ± 1.2	127 ± 4	44.1
7.00	3.49	5.57 ± 0.04	60.6 ± 0.7	84.8 ± 2.4	29.4
7.24	3.60	5.09 ± 0.16	63.7 ± 3.6	75.1 ± 10.7	26.0
8.00	3.93	5.77 ± 0.31	61.5 ± 5.0	81.6 ± 16.1	28.3
10.0	4.77	6.26 ± 0.09	52.9 ± 1.2	109 ± 4	38.2

Примечание. Доля энтропийного вклада в энергию Гиббса активации, выраженная в %: $\vartheta = 100(-298.15\Delta S^{\neq})/\Delta G^{\neq}$.

Таблица 3. Активационные параметры и константы скорости гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида в водных растворах глицерина

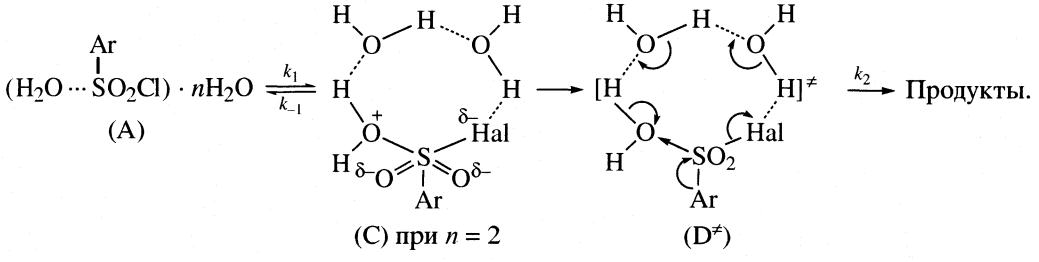
x_2, мол. %	c_2, моль/л	$[k_{298} \pm SE(k_{298})] \times 10^3$, $с^{-1}$	$\Delta H^{\neq} \pm SE(\Delta H^{\neq})$, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq} \pm SE(\Delta S^{\neq})$, Дж/(моль К)	ϑ, %
0.50	0.273	3.29 ± 0.14	58.5 ± 3.6	96.1 ± 11.6	32.9
0.75	0.406	3.32 ± 0.09	55.6 ± 2.0	106 ± 6	36.2
1.00	0.538	3.31 ± 0.06	46.2 ± 1.4	137 ± 5	47.0
1.25	0.667	3.72 ± 0.09	47.6 ± 2.5	132 ± 8	45.2
1.50	0.795	3.16 ± 0.08	58.3 ± 1.8	97.4 ± 6.0	33.2
1.78	0.921	3.28 ± 0.06	57.7 ± 1.6	104 ± 5	35.1
2.00	1.05	3.25 ± 0.11	52.6 ± 2.9	116 ± 8	39.7
2.21	1.12	3.30 ± 0.12	48.7 ± 2.1	127 ± 6	43.7
2.50	1.29	3.22 ± 0.08	48.9 ± 1.7	128 ± 6	43.9
3.00	1.53	3.21 ± 0.03	55.9 ± 0.6	105 ± 2	35.9
3.10	1.57	3.42 ± 0.07	54.1 ± 1.7	111 ± 6	37.9
3.50	1.76	3.03 ± 0.04	47.4 ± 1.1	134 ± 4	45.8
4.00	1.98	3.21 ± 0.10	46.2 ± 2.8	138 ± 9	47.0
4.50	2.20	3.22 ± 0.06	46.0 ± 1.4	138 ± 4	47.3
5.00	2.41	2.85 ± 0.02	46.6 ± 0.4	137 ± 2	46.8
6.00	2.82	2.79 ± 0.09	55.7 ± 2.7	107 ± 9	36.4
7.00	3.21	2.90 ± 0.08	60.8 ± 2.4	89.7 ± 8.1	30.5
8.50	3.76	2.85 ± 0.04	61.0 ± 1.3	89.0 ± 4.5	30.3
10.0	4.28	2.73 ± 0.06	53.2 ± 1.8	115 ± 6	39.3

Примечание. Доля энтропийного вклада в энергию Гиббса активации, выраженная в %: $\vartheta = 100(-298.15\Delta S^{\neq})/\Delta G^{\neq}$.

Увеличение содержания глицерина в бинарных смесях вызывает очень слабое падение величины k_{298}. Закономерности изменений k_{298} можно объяснить с позиции представлений, изложенных в наших предыдущих работах.

Квантово-химическое моделирование гидролиза бензолсульфохлорида в газовой фазе [20] и водных кластерах [21] (метод PM3, супермолекулярное приближение) показало, что гидролиз бензолсульфохлорида представляет собой двухстадийный экзотермический процесс, проходящий путем аксиальной атаки молекулой воды сульфонильного атома и образования малоустойчивого пентакоординированного интермедиата $PhSO_2(H_2O)_mCl$ (C на схеме).

Схема



Активационный барьер стадии распада интермедиата C наиболее сильно понижается в циклических кластерах, в которых водные мостики $(H_2O)_m$ замыкают цикл на структурный фрагмент S–Cl (m – частный порядок по воде, n – число молекул H_2O, катализирующих гидролиз, $n = m - 1$). Эти результаты указывают на каталитический механизм нуклеофильного замещения у сульфонильного реакционного центра с кооперативным участием $n + 1$ молекул воды в циклических переходных состояниях.

Для гидролиза 2-МБСХ в водно-диоксановых смесях обнаружен формально третий порядок по

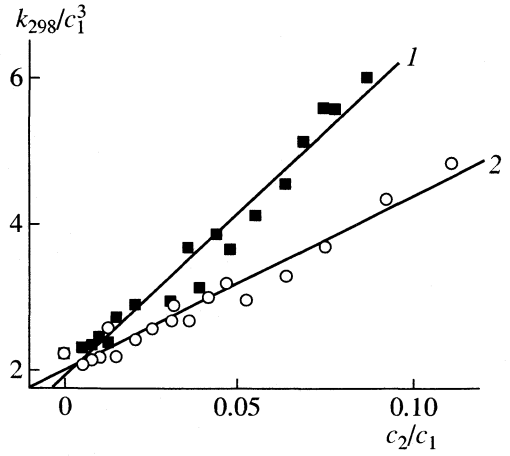
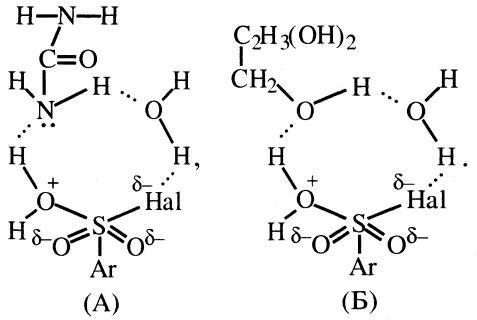


Рис. 1. Зависимости $k_{298}/c_1^3 = f(c_2/c_1)$ для гидролиза 2-МБСХ в водных растворах карбамида (*1*) и глицерина (*2*).

воде (*m* близко к трем) [16], что подтверждает результаты квантово-химического расчета и свидетельствует о катализе процесса двумя молекулами H_2O. Сольватационный комплекс С (схема) представляет собой оптимальный для осуществления бифункционального катализа 8-членный цикл[1] [6]. Есть основания допустить, что этот поток присутствует и при гидролизе 2-МБСХ в бинарных смесях вода – мочевина и вода–глицерин. Поскольку гидролиз в обоих случаях не замедляется при уменьшении концентрации воды, это приводит к необходимости учета наряду с "водно-каталитическим" потоком еще одного потока гидролиза 2-МБСХ – реакции, катализируемой молекулами гидрофильных добавок. В переходных состояниях этих потоков место одной молекулы воды могут занимать соответственно молекулы мочевины или глицерина. Таким образом, гидраты указанных неэлектролитов выполняют роль сольватационных бифункциональных катализаторов гидролиза ароматических сульфохлоридов [6]. Указанный поток в водно-диоксановых смесях отсутствует [16].

Циклический бифункциональный характер переходных состояний, свойственный водно-каталитическому потоку [16], должен проявляться и в сольватационных комплексах А и Б, в которых молекулы мочевины и глицерина так же, как и в С, включены в циклы с числом звеньев, равным 8 [6].



Учет обоих каталитических потоков позволяет придти к уравнению

$$k_{298} = k_1 c_1^3 + k_2 c_1^2 c_2, \qquad (1)$$

линейной формой которого является соотношение

$$k_{298}/c_1^3 = k_1 + k_2 c_2/c_1, \qquad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости четвертого порядка гидролиза 2-МБСХ с участием в качестве катализаторов соответственно двух молекул воды и гидратов молекул неэлектролитов, $л^3/(моль^3\ с)$; c_1 и c_2 – молярные стехиометрические концентрации воды и неэлектролита, моль/л.

Зависимости $k_{298}/c_1^3 = f(c_2/c_1)$, представленные на рис. 1, демонстрируют удовлетворительные линейные корреляции, позволяющие определить константы скоростей k_1 и k_2 гидролиза 2-МБСХ в растворителе вода–мочевина

$$k_{298}/c_1^3 = (1.94 \pm 0.10) \times 10^{-8} + (0.440 \pm 0.022) \times 10^{-6} c_2/c_1, \quad r = 0.9810, \quad N = 20 \qquad (3)$$

и вода–глицерин

$$k_{298}/c_1^3 = (1.99 \pm 0.06) \times 10^{-8} + (0.237 \pm 0.013) \times 10^{-6} c_2/c_1, \quad r = 0.9781, \quad N = 20. \qquad (4)$$

Каталитические константы скорости гидролиза 2-МБСХ молекулами воды k_1 для обеих водных систем практически одинаковы и близки к величине, найденной в водном диоксане $(2.10 \pm 0.05) \times \times 10^{-8}$ $л^3/(моль^3\ с)$ [16]. Сравнение констант k_2 показывает, что гидрат мочевины является более сильным катализатором гидролиза 2-МБСХ, чем гидрат глицерина.

Альтернативой общеосновному является нуклеофильный механизм катализа, обнаруженный при гидролизе бензолсульфохлорида в водном ацетонитриле [22, 23]. Однако, в нашем случае такой механизм катализа, по-видимому, маловероятен, по-

[1] В [6] указывается, что бифункциональный катализ реакций нуклеофильного замещения у сульфонильного центра невозможен из-за пространственных препятствий образованию циклических переходных состояний, поскольку, согласно традиционным взглядам, при *тыловой* атаке нуклеофил и уходящая группа должны находиться на прямой линии. Квантово-химическое моделирование гидролиза бензолсульфохлорида в газовой фазе [20] показало, что энергетически более выгодной является *аксиальная* атака молекулы воды на сульфонильный атом. Это означает, что циклические переходные состояния при гидролизе ароматических сульфохлоридов возможны, что, по-видимому, подтверждают и результаты настоящей работы.

скольку энтальпии активации гидролиза 2-МБСХ в изученных системах (табл. 2, 3) значительно превышают таковые для нуклеофильного катализа (~27 кДж / моль). В последнем случае в лимитирующей скорость стадии должны образоваться диссоциированные на ионы сульфонилониевые соли общей формулы $[ArSO_2NR_3]^+Cl^-$ [22, 23], а в растворах глицерина – соли строения $[ArSO_2OH^+–C_3H_5(OH)_2]Cl^-$.

Как и при гидролизе соединения 2-МБСХ в водно-диоксановых смесях зависимости АП ($\Delta H^{\neq}$ и энтропийного вклада ϑ, % = $100(-T\Delta S^{\neq}/\Delta G^{\neq})$) от x_2 (табл. 2, 3) или от φ (рис. 2) резко немонотонны. Однако, в отличие от водно-диоксанового растворителя[2], в котором зависимость $\Delta H^{\neq}$ от состава характеризуется двумя минимумами (двумя максимумами ϑ) в области x_2 = 0.005 и 0.12, соответствующие зависимости в смесях карбамида и глицерина имеют три минимума (три максимума ϑ), приблизительно равные по амплитудам, достигающим от 18 до20 кДж/моль. В случае использования в качестве концентрационной оси объемных долей (φ) неводного компонента [24] – зависимости $\Delta H^{\neq} = f(\varphi)$ и $\vartheta = f(\varphi)$ для каждой из смесей синхронно повторяют друг друга. Сходный характер указанных концентрационных зависимостей в двух разных по природе бинарных водных системах указывает на одинаковую закономерность в изменении сольватационных свойств богатых водой растворителей при увеличении объемного содержания гидрофильных добавок. По-видимому, при строго определенных соотношениях молярных объемов компонентов растворителя реализуются *V*-структуры воды, комплементарные [25, 26] конформациям сольватационных комплексов интермедиата C и переходного состояния $D^{\neq}$. Образование таких комплементарных ансамблей сопровождается практически полной компенсацией энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса активации, монотонно изменяющейся при изменении состава растворителей. Подобная компенсация, по-видимому, является характерной для реакций, в которых стадия переноса протона является определяющей [6, 7]. Между АП гидролиза 2-МБСХ в каждом из растворителей наблюдается компенсационный эффект, характеризующийся изокинетическими зависимостями с высокими коэффициентами линейной корреляции и одинаковой для обеих водных систем изокинетической температурой:

вода–мочевина:

$$\Delta H^{\neq} = (85820 \pm 550) + (292.2. \pm 5.4.)\Delta S^{\neq}, \quad (5)$$

$r = 0.9972, \quad N = 18;$

вода–глицерин:

$$\Delta H^{\neq} = (87240 \pm 340) + (297.8 \pm 2.9)\Delta S^{\neq}, \quad (6)$$

$r = 0.9995, \quad N = 18.$

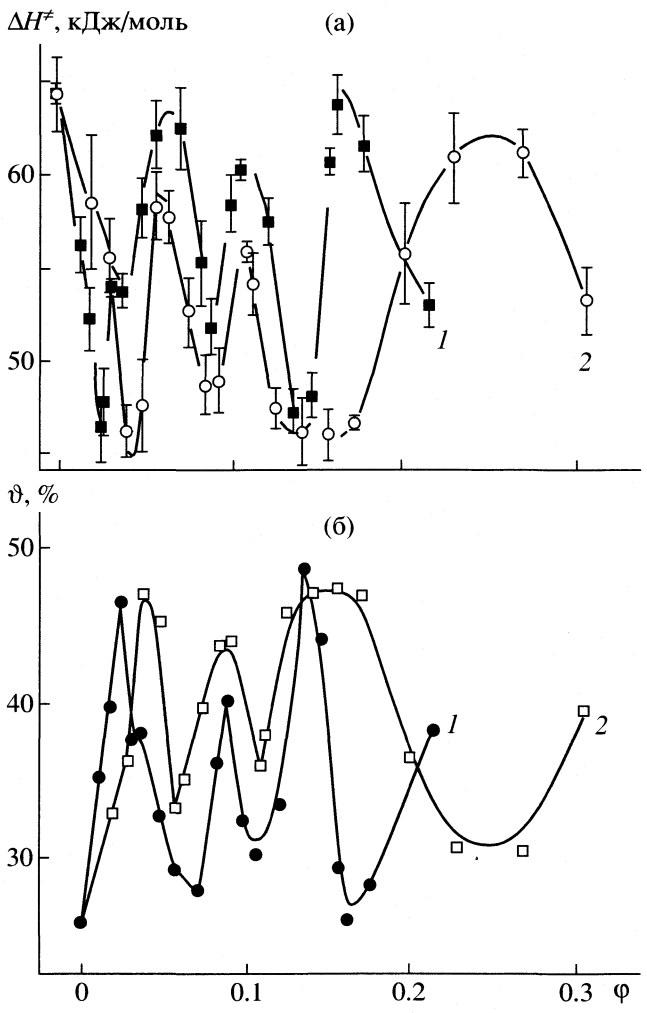


Рис. 2. Зависимости энтальпии активации (а) и энтропийного вклада (б) для гидролиза 2-МБСХ от объемной доли карбамида (1) и глицерина (2); объемная доля $\varphi_i = x_iV_i/\Sigma x_iV_i$.

В соответствии с представлениями [6] бифункциональный катализ[3] эффективен в несольватирующих и слабосольватирующих средах. В нашем случае он может реализоваться в гидратационных оболочках, степень комплементарности которых объемной воде меняется при изменении состава растворителя. Уменьшение АП при определенных составах растворителя свидетельствует о нарастании комплементарности, а увеличение АП –

[2] Предварительные кинетические опыты показали, что концентрационные зависимости активационных параметров гидролиза 2-МБСХ в водных растворах 2-пропанола, *трет*-бутанола и ацетонитрила также немонотонны и содержат, как правило, два экстремума.

[3] Бифункциональный катализ ацетат-анионами наблюдался также при гидролизе сульфофторидов [27], сольволизе бензолсульфогалогенидов в концентрированной серной кислоте и слабом олеуме [28, 29].

о ее нарушении. Немонотонность АП может быть обусловлена последовательным усилением/ослаблением бифункционального взаимодействия в цепочках Н-связей, замкнутых на сульфонильный центр, при определенных значениях x_2. Первый максимум ϑ в области x_2 от 0 до 0.02 возникает при достижении комплементарности гидратационных комплексов субстрата 2-МБСХ и структуры воды *in bulk*. Причиной последующих максимумов является непосредственное включение в сольватационные комплексы молекул неэлектролитов. В результате, количество максимумов в определенном интервале концентраций неэлектролита определяется числом типов сольватационных комплексов переходных состояний.

Таким образом, на примере водных растворов мочевины и глицерина уточняются представления [8, 13–16] об обязательном гидрофобном характере неводных компонентов бинарных систем, в которых проявляются немонотонные зависимости АП от их состава. При противоположных воздействиях на структуру воды гидрофобного (диоксан) и гидрофильных (мочевина, глицерин) неэлектролитов, оба типа имеют одно существенное сходство, которое проявляется в увеличении электронодонорных свойств растворителя [30]. Добавление гидрофобного диоксана или гидрофильных мочевины и глицерина увеличивает электронодонорность воды за счет включения в состав их гидратокомплексов молекул H_2O, связанных Н-связями с имеющими неподеленные пары электронов атомами кислорода (диоксан, глицерин) или азота (мочевина). Поэтому непосредственной причиной изменения активационных параметров гидролиза при добавлении к воде того или иного неэлектролита следует считать не само упрочнение или разрушение структуры воды [15, 16, 21], а *изменение электронодонорной способности бинарного растворителя* (т.е. соотношения между его электроно- и протонодонорными способностями [30, 31]). Последнее означает, что при нейтральном гидролизе сульфохлоридов более существенным является содействие основного центра отрыву протона от нуклеофила – молекулы воды, чем содействие кислотного центра отщеплению уходящего галогенид-аниона.

Относительно малые отрицательные величины энтропии активации гидролиза 2-МБСХ ($\Delta S^{\neq}$ от –80 до –150 Дж/(моль К), вычисленные по константам скорости первого порядка, противоречат принятым представлениям о реализации бифункционального катализа [6]. Характерные для такого типа катализа энтропии активации бимолекулярной реакции обычно меньше –200 Дж/(моль К) и на 47.2 Дж/(моль К) больше величин $\Delta S^{\neq}$, вычисленных по формуле Эйринга [32]. Однако, следует иметь в виду, что образование каталитических гидратных комплексов при гидролизе сульфогалогенидов не должно сопровождаться значительными структурными изменениями, требующими энтропийных затрат. Это обусловлено структурным сходством тетраэдричной сульфонильной группы [33] и неискаженной добавками неэлектролита тетраэдричной структуры воды в разбавленных водных растворах неэлектролитов.

Способность молекул мочевины образовывать с молекулами воды непрерывную континуальную Н-связанную структуру сочетается с неоднородностью ее гидратной оболочки, которая рассматривается как суперпозиция областей дестабилизации и структурирования водного окружения [18]. Так, в области карбонильной и $NH_{цис}$-групп структура воды упрочена по сравнению с объемной водой (положительная гидратация), в то время как в области $NH_{транс}$-групп структура воды разрушена (отрицательная гидратация) [18, 34]. При определенных значениях x_2 *V*-структуры воды комплементарны таким сольватационным комплексам переходных состояний гидролиза, с которыми молекула мочевины ассоциирована за счет групп $NH_{цис}$ или C=O, и это благоприятствует снижению величины $\Delta H^{\neq}$ (увеличению ϑ). При других же значениях x_2 конформации таких комплексов дестабилизируются, что приводит к повышению $\Delta H^{\neq}$ (уменьшению ϑ).

Немонотонность АП при гидролизе 2-МБСХ в водном глицерине обусловлена сходными по природе факторами. Вследствие внутримолекулярного Н-связывания гидроксильных групп в молекуле глицерина сформированы гидрофильная и гидрофобная части, расположенные по разные стороны плоскости углеродного скелета, что обуславливает различный характер гидратации молекулы. К гидратной оболочке переходного состояния гидролиза сульфохлорида молекула глицерина может присоединяться своей "гидрофильной" стороной, что способствует упрочнению структуры воды (росту электронодонорности) в них и возрастанию ϑ. Области концентраций, в которых устойчивы конформации таких сольватационных комплексов, как и в случае мочевины, ограничены, поэтому кривые зависимостей $\vartheta = f(x_2)$ резко немонотонны. Причины, по нашему мнению сходные с приведенными выше, обуславливают и резко немонотонный характер зависимости $\Delta H^{\neq}$ мутаротации глюкозы от состава разбавленных водных растворов тетрагидрофурана и *t*-BuOH [35].

В литературе известна линейная зависимость от состава кажущегося мольного объема растворенного компонента $\Phi_{V,2}$ (здесь $\Phi_{V,2} = (V - n_1 V_1^{\circ})/n_2$) в области разбавленных водных растворов неэлектролитов [7, с. 145]. Коэффициент b_V, характеризующий предельный наклон $\Phi_{V,2}$ к оси состава (т.е. $b_V = \lim(\partial\Phi_{V,2}/\partial m)_{p,T}$), используется для изучения связи объемных эффектов с межмолекулярным взаимодействием в водном растворе. Вели-

чины b_V для мочевины и глицерина близки к нулю и равны –0.116 и 0.05 см^3/(кг моль) соответственно (в отличие от значительно более отрицательных значений для других неэлектролитов). Столь малая зависимость кажущегося молярного объема от концентрации неэлектролитов, по-видимому, объясняется взаимной компенсацией разрушающего и структурирующего воздействий неэлектролита на структуру воды. Неэлектролиты такого типа могут способствовать образованию бифункциональных гидратационных комплексов при гидролизе в богатых водой смесях субстратов различной природы.

Практически одинаковый вид зависимостей $\Delta H^{\neq}$ и ϑ от объемного содержания мочевины и глицерина косвенно подтверждает правильность концепции [18, 34] неоднородности гидратных оболочек молекул этих важных в биологическом аспекте гидрофильных неэлектролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
2. *Blokzijl W., Engberts J.B.F.N.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 1545.
3. *Hammer G.,Garde S., Garcia A.E., Pratt L.R.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 349.
4. *Ямсков И.А., Ямскова В.П., Даниленко А.Н. и др.* // РХЖ. 1999. № 5. С. 34.
5. *Бурлакова Е.Б.* // Там же. 1999. Т. 43. № 5. С. 3.
6. *Савелова В.А., Олейник Н.М.* Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев. Наукова думка, 1990. 294 с.
7. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
8. *Engberts J.B.F.N.* // Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum, 1979. V. 6. P. 139.
9. *Winstein S., Fainberg A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 22. P. 5937.
10. *Robertson R.E., Sugamori S.E.* // Ibid. 1969. V. 91. № 26. P. 7254.
11. *Tommila E., Hictala S.* // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 2. P. 254.
12. *Панов М.Ю., Соколова О.Б.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 11. С. 1799.
13. *Haak J. R., Engberts J.B.F.N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 7. P. 1705.
14. *Кислов В.В., Иванов С.Н., Носков С.Ю.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 8. С. 1330.
15. *Кислов В.В., Иванов С.Н., Гнедин Б.Г.* // Там же. 1999. Т. 69. № 3. С. 479.
16. *Иванов С.Н., Кислов В.В, Гнедин Б.Г.* // Там же. 2004. Т. 74. № 1. С. 103.
17. *Tanford C.* The hydrophobic Effects. Formation of micelles and Biological Membranes. N.Y.: Willey, 1980. 442 p.
18. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М: Наука, 2001. 403 с.
19. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 518 с.
20. *Кислов В.В., Иванов С.Н.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 5. С. 791.
21. *Иванов С.Н., Кислов В.В., Гнедин Б.Г.* // Там же. 2004. Т. 74. № 1. С. 94.
22. *Скрыпник Ю.Г., Гиленсон М.М., Безродный В.П.* // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. № 12. С. 2600.
23. *Безродный В.П., Скрыпник Ю.Г. и др.* // Там же. 1996. Т. 32. № 4. С. 533.
24. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 2. С. 225.
25. *Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 281.
26. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 828.
27. *Aberlin M.E., Bunton C.A.* // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 6. P. 1825.
28. *Гнедин Б.Г., Иванов С.Н.* // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. № 3. С. 595.
29. *Гнедин Б.Г., Иванов С.Н.* // Там же. 1978. Т. 14. № 4. С. 772.
30. *Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1170.
31. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Антонова О.А* // Термодинамика растворов неэлектролитов. Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. С. 13.
32. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.:Химия, 1975. 470 с.
33. *Кислов В.В., Иванов С.Н., Петров В.М.* // Журн. структур. химии. 2000 Т.41. № 5. С. 914.
34. *Хургин Ю.И., Кудряшова В.А., Завизион Б.А.* // Изв.АН СССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 314.
35. *Levigstone G., Franks F., Aspinal L.J.* // J. Sol. Chem. 1977.V. 6. № 3. P. 203.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 622–625

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.217+541.12.038.2+311.16

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ДЕКАНОАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ОТ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2004 г. Р. Г. Макитра, Р. Е. Пристанский, Р. Б. Шепарович

Национальная академия наук Украины, Отделение физико-химии и технологии горючих ископаемых института физической химии им. Л.В. Писаржевского, Львов

E-mail: vfh@org.lviv.net

Поступила в редакцию 12.02.2003 г.

Установлено, что скорости окисления тетралина в различных средах, инициированного 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом или катализированного деканоатами металлов переменной валентности, взаимно симбатны и зависят, в первую очередь, от величины плотности энергии когезии среды, усиливающей клеточный эффект. Показано, что для получения количественной зависимости между скоростями окисления и свойствами среды необходим, в соответствии с принципом линейности энергий Гиббса, добавочный учет посредством линейных многопараметрических уравнений, фактора основности среды, так как электронодонорные группы растворителя могут образовывать комплексы с переносом заряда с атомами кислорода перекисной группы, облегчая разрыв перекисной связи О–О. На основании корреляционного анализа данных сделан вывод о незначимости влияния факторов неспецифической сольватации, в том числе полярности среды.

Сольватация влияет на скорость радикальных процессов хотя и менее значительно, нежели в случае гетеролитических реакций [1, 2]. В частности, это относится к реакциям окисления [3, 4]. Попытки установления количественной зависимости между скоростью этих процессов и физико-химическими характеристиками растворителей, например, функцией Кирквуда, оказались безуспешными вследствие их сложного характера. Однако недавно нами показано, что такое обобщение возможно на основании принципа линейности энергий Гиббса (ЛЭ) посредством использования линейного многопараметрического уравнения, учитывающего факторы неспецифической и специфической сольватации, а также затрату энергии на образование полости в жидкой среде [5]:

$$\lg w = a_0 + a_1\frac{n^2-1}{n^2+2} + a_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + a_3B + a_4E_T + a_5\delta^2. \quad (1)$$

В качестве коррелируемого фактора используют брутто-скорость процесса w или (лучше) определяющее ее соотношение констант продолжения и обрыва цепи $\lg(k_2/k_6^{1/2})$; функции показателей преломления n и диэлектрической проницаемости ε растворителей, пропорциональные их поляризуемости и полярности, определяют неспецифическую сольватацию субстрата; основность по Пальму B [6] и электрофильность по Райхардту E_T [7] определяют его специфическую сольватацию, а квадрат параметра растворимости Гильдебранда δ^2 пропорционален плотности энергии когезии среды.

Такой подход оказался эффективным для обобщения данных [8] по брутто-скорости инициированного окисления тетралина в 30 растворителях и [4] по $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ окисления тетралина в 11 растворителях [9]. Фактором, определяющим и увеличивающим интенсивность процесса, является полярность среды, однако, для достижения адекватности описания, т.е. величины множественного коэффициента корреляции $R > 0.95$ необходим учет плотности энергии когезии среды δ^2, повышающей скорость процесса, а также ее поляризуемости и электрофильности, понижающих скорость. Фактор основности B оказывается незначимым, т.е. нуклеофильной сольватации радикалов не происходит.

В работах [4, 10] определено соотношение $k_2/k_6^{1/2}$ для процесса окисления тетралина, инициированного 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) в 11 растворителях. Скорость процесса больше в более полярных растворителях, однако, пропорциональности с функцией Кирквуда не наблюдается.

Обобщение по уравнению (1) результатов [10] для 13 растворителей (табл. 1) приводит к пятипараметрическому уравнению с $R = 0.950$, а исключение наиболее отклоняющихся данных для *трет*-бутанола позволяет получить уравнение с удовлетворительным значением R:

$$\lg(k_2/k_6^{1/2}) = -2.24 - (0.29 \pm 0.90)f(n) +$$

$$+ (0.55 \pm 0.60) f(\varepsilon) + (0.77 \pm 0.47) \times 10^{-3} B - \\ - (11.4 \pm 8.0) \times 10^{-3} E_T + (1.37 \pm 0.44) \times 10^{-3} \delta^2, \quad (2)$$

$$N = 12, \quad R = 0.967, \quad S = 0.071.$$

Знаки коэффициентов, за исключением B, такие же, как в работе [9]. Как характеристики, определяющие неспецифическую сольватацию $f(n)$ и $f(\varepsilon)$, так и величина E_T, характеризующая электрофильность растворителей, незначимы – их исключение приводит к двухпараметрическому уравнению только с незначительной худшей корреляцией:

$$\lg(k_2/k_6^{1/2}) = -2.59 + (1.45 \pm 0.20) \times 10^{-3} B + \\ + (0.50 \pm 0.37) \times 10^{-3} \delta^2, \quad R = 0.952, \quad S = 0.070. \quad (3)$$

Параметром, определяющим скорость реакции, является плотность энергии когезии среды, пропорциональная δ^2 ($r = 0.940$) (рис. 1), а учет параметра основности B улучшает корреляцию. Исходные значения $k_2/k_6^{1/2}$ и результаты расчета по уравнению (3) представлены в табл. 1.

В механизме окисления углеводородов существенную роль играет катализ солями металлов переменной валентности [1, 11], применяемый в ряде технически важных процессов [12, 13]. Поэтому было целесообразно проверить, применим ли изложенный выше подход также для рассмотрения влияния растворителей на скорость каталитического процесса. В качестве объекта рассмотрены данные по катализированному деканоатами металлов окислению тетралина молекулярным кислородом, детально изученному в ряде работ [10, 14–17].

В работе [10] определено отношение $k_2/k_6^{1/2}$ для окисления тетралина при 65°C в 12 растворителях (концентрация тетралина 0.35 моль/л), инициированного 0.05 моль/л пероксида тетралина, прибавляемого с целью устранения индукционного периода. Концентрация катализатора (кобальт-, марганец- или медь-деканоата) была равной также 0.05 моль/л. Соответствующие значения отношений констант скорости продолжения и обрыва цепи $k_2/k_6^{1/2}$ (согласно обозначениям, применяемым в цитируемых работах $k_3/k_5^{1/2}$), приведены в табл. 2. При сравнении скоростей окисления тетралина, инициированного АИБН и гидропероксидом тетралина в присутствии солей металлов переменной валентности [10] между этими величинами наблюдается симбатность, хотя данные для некоторых растворителей заметно отклоняются (рис. 2). Коэффициенты корреляции между $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ процессов, протекающих в присутствии деканоатов Co(II), Mn(II) и Cu(II), и окисления, инициированного АИБН, составляют 0.862, 0.857 и 0.708 соответственно.

Таблица 1. Экспериментальные [10] и рассчитанные по уравнению (3) отношения $k_2/k_6^{1/2}$, (л/моль с)$^{1/2}$, для окисления тетралина, инициированного АИБН, при 65°C

№ п/п	Растворитель	Эксперимент		Расчет
		$(k_2/k_6^{1/2}) \times 10^3$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$
1	*н*-Декан	5.99	2.223	2.236
2	Тетрахлорметан	6.16	2.210	2.135
3	*трет*-Бутилбензол	6.50	2.187	2.153
4	Тетралин	9.79	2.009	2.014
5	Бензол	10.10	1.996	2.068
6	Уксусная кислота	10.20	1.991	1.994
7	Хлорбензол	11.50	1.939	2.000
8	*трет*-Бутанол	11.80	1.928	–
9	*о*-Дихлорбензол	12.40	1.907	1.925
10	Нитробензол	13.50	1.870	1.833
11	Диметилфталат	14.00	1.854	1.859
12	Нитрометан	22.30	1.652	1.578
13	Ацетонитрил	28.30	1.548	1.675

Значения $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ процесса окисления тетралина в присутствии деканоата кобальта в 13 растворителях (табл. 2), обобщаются уравнением с неудовлетворительно низким значением $R = 0.810$. Однако исключение из рассмотрения наиболее отклоняющихся данных для *трет*-бутанола, как и в уравнении (2), позволяет повысить R до 0.945,

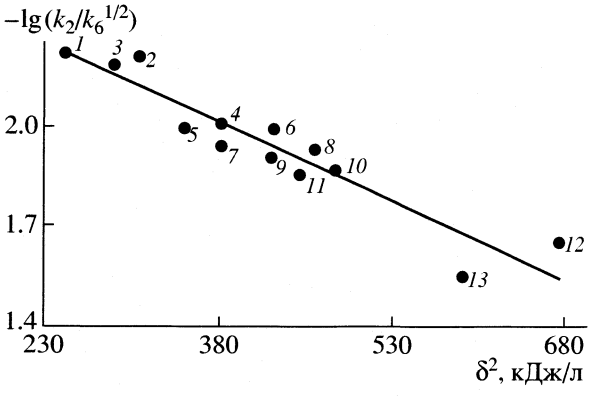


Рис. 1. Корреляционные зависимости между $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ окисления тетралина в растворителях в присутствии АИБН и их плотностью энергии когезии δ^2. Номера растворителей соответствуют табл. 1.

Таблица 2. Экспериментальные [10] и рассчитанные по уравнению (5) отношения $k_2/k_6^{1/2}$, (л/моль с)$^{1/2}$, для окисления тетралина в присутствии деканоатов кобальта, марганца и меди при 65°С

Растворитель	Эксперимент		Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент		Расчет
	$(k_2/k_6^{1/2})\times10^3$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$(k_2/k_6^{1/2})\times10^3$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$(k_2/k_6^{1/2})\times10^3$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$	$-\lg(k_2/k_6^{1/2})$
	деканоат кобальта			деканоат марганца			деканоат меди		
н-Декан	6.3	2.201	2.274	6.0	2.222	2.260	8.6	2.066	2.184
Тетрахлорметан	5.1	2.292	2.233	6.4	2.194	2.213	6.1	2.215	2.113
трет-Бутилбензол	6.3	2.201	2.170	6.8	2.167	2.160	7.1	2.149	2.064
Тетралин	7.8	2.108	2.187	6.0	2.222	2.159	5.6	2.252	–
Бензол	6.7	2.174	2.146	8.1	2.092	2.128	9.2	2.036	2.010
Уксусная кислота	10.3	1.987	1.978	10.2	1.991	1.964	3.6	2.444	–
Хлорбензол	6.5	2.187	2.138	6.4	2.194	2.116	11.7	1.932	1.987
трет-Бутанол	7.4	2.131	–	7.3	2.137	–	4.2	2.377	–
о-Дихлорбензол	7.5	2.125	2.123	8.8	2.056	2.094	12.1	1.917	1.950
Нитробензол	8.9	2.051	2.036	13.5	1.870	–	14.7	1.833	1.840
Диметилфталат	13.8	1.860	1.898	14.2	1.848	1.887	9.0	2.046	–
Нитрометан	12.4	1.907	1.911	14.9	1.827	1.861	22.5	1.648	1.622
Ацетонитрил	29.0	1.538	–	15.0	1.824	1.794	28.0	1.553	1.578

а добавочное исключение данных для ацетонитрила приводит к уравнению с удовлетворительной степенью связи:

$$\lg(k_2/k_6^{1/2}) = -2.23-(0.349\pm1.04)f(n)+ \\ +(0.036\pm0.578)f(\varepsilon)+(1.48\pm0.48)\times10^{-3}B- \\ -(4.5\pm9.0)\times10^{-3}E_T+(0.75\pm0.38)\times10^{-3}\delta^2, \quad (4)$$

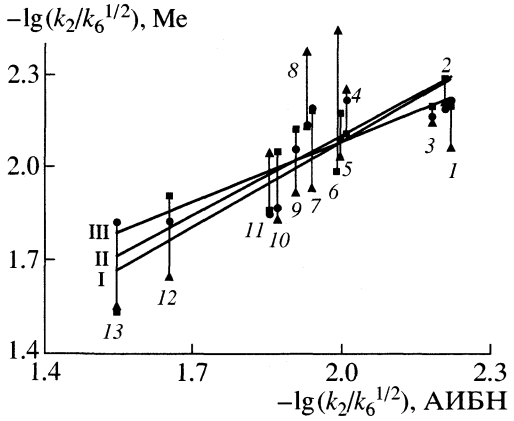


Рис. 2. Корреляционные зависимости $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ для окисления тетралина инициированного АИБН и деканоатами металлов: I – Cu(II), II – Co(II), III – Mn(II). Номера растворителей соответствуют табл. 1.

$$N = 11, \quad R = 0.945, \quad S = 0.063.$$

Исключения незначимых факторов неспецифической сольватации $f(n)$ и $f(\varepsilon)$, а также малозначимого E_T позволяет описать влияние свойств среды на скорость окисления тетралина, катализированного деканоатом кобальта, с приемлемой точностью двухпараметрическим уравнением:

$$\lg(k_2/k_6^{1/2}) = -2.44+(1.29\pm0.29)\times10^{-3}B+ \\ +(0.66\pm0.15)\times10^{-3}\delta^2, \quad (5)$$

$$N = 11, \quad R = 0.940, \quad S = 0.051.$$

Как и в предыдущем случае, фактором, определяющим скорость процесса, является плотность энергии когезии; парный коэффициент корреляции r между $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ и δ^2 для 13 растворителей равен 0.761.

Аналогичные зависимости были получены и для двух других систем. Для деканоата марганца в 13 растворителях $R = 0.850$, после исключения данных для *трет*-бутанола R возрастает до 0.943, а добавочное исключение из рассмотрения данных для нитробензола позволяет получить с приемлемой корреляцией уравнения:

$$\lg(k_2/k_6^{1/2}) = -2.30-(0.19\pm0.76)f(n)-$$

$$-(0.048\pm0.527)f(\varepsilon)+(1.30\pm0.40)\times10^{-3}B- \quad (6)$$
$$-(3.43\pm6.70)\times10^{-3}E_T+(0.87\pm0.37)\times10^{-3}\delta^2,$$
$$N=11,\quad R=0.966,\quad S=0.059;$$

$$\lg(k_2/k_6^{1/2})=-2.45+(1.16\pm0.26)\times10^{-3}B+ \quad (7)$$
$$+(0.76\pm0.14)\times10^{-3}\delta^2,\quad R=0.963,\quad S=0.049.$$

Подобно предыдущим случаям, определяющим является фактор δ^2: для 13 растворителей $r = 0.823$.

Удовлетворительное, хотя и требующее исключения большего числа растворителей, обобщение получено и для окисления в присутствии деканоата меди. Для получения уравнения с приемлемой степенью связи необходимо уже исключение данных для четырех растворителей – *трет*-бутанола ($R = 0.939$), тетралина ($R = 0.955$), уксусной кислоты ($R = 0.958$) и диметилфталата ($R = 0.975$). Соответственно наблюдается повышение парного коэффициента корреляции r с наиболее значимым параметром δ^2: 0.693, 0.701, 0.893, 0.924. После исключения малозначимых параметров было получено адекватное двухпараметрическое уравнение, аналогичное рассмотренным выше (уравнения (3) и (5)):

$$\lg(k_2/k_6^{1/2})=-2.46+(1.23\pm0.71)\times10^{-3}B+$$
$$+(1.13\pm0.26)\times10^{-3}\delta^2, \quad (8)$$
$$N=9,\quad R=0.950,\quad S=0.079.$$

Для получения адекватных корреляционных зависимостей во всех случаях исключались данные для *трет*-бутанола, что, возможно, связано с своеобразным поведением спиртов в радикальных процессах, так как они зачастую параллельно могут выступать в роли слабых ингибиторов.

Проведенный корреляционный анализ зависимости величин $\lg(k_2/k_6^{1/2})$ для каталитического и некаталитического инициированного окисления тетралина позволяет сделать вывод об идентичности характера этих процессов. В обоих случаях определяющим скорость фактором является энергия когезии среды, с увеличением которой возрастает скорость окисления, вероятно, в результате усиления эффекта клетки, повышающего эффективность возникающих радикалов в продолжении цепи. Положительное, хотя и менее значимое, влияние оказывает увеличение способности растворителей к нуклеофильной сольватации. Можно предположить, что оно связано с образованием малоустойчивых комплексов с переносом заряда (КПЗ) между атомами кислорода и электронодонорными растворителями по их неподеленной электронной паре. В результате облегчается разрыв перекисной связи О–О. Образование подобных КПЗ описано в [18–20]. В то же время необходимо отметить незначимость влияния факторов неспецифической сольватации, и в частности полярности, с которой в более ранних работах [3, 21] были попытки увязать скорость процессов окисления углеводородов. В частности, возможное влияние специфической сольватации наряду с полярностью предполагалось в [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 280 с.
2. *Уоллинг У.* Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 532 с.
3. *Howard I.A., Ingold K.U.* // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. № 5. P. 1044.
4. *Howard I.A., Ingold K.U.* // Ibid. 1964. V. 42. № 5. P. 1250.
5. *Макитра Р.Г., Пыриг Я.Н.* // Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. № 10. С. 1468.
6. *Коппель А.В., Паю А.И.* // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 11. № 1. С. 121.
7. *Reichardt Ch.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988. P. 363.
8. *Niki E., Kamiya Y., Ohtu N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. № 11. P. 3224.
9. *Макитра Р.Г., Пыриг Я.Н., Ятчишин И.И.* // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35. № 7. С. 1073.
10. *Kamiya Y., Ingold K.U.* // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. № 11. P. 2424.
11. *Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М.* Окисление циклогексана. М.: Изд-во МГУ, 1962. 302 с.
12. *Фурман М.С., Гольдман А.М.* Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 300 с.
13. *Цысковский В.К.* Получение искусственных кислот окислением керосиновых фракций. Л.: Гостоптехиздат, 1954. 208 с.
14. *Kamiya Y., Beaton S., Lafortune A., Ingold K.U.* // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. № 8. P. 2020.
15. *Kamiya Y., Beaton S., Lafortune A., Ingold K.U.* // Ibid. 1963. V. 41. № 8. P. 2034.
16. *Kamiya Y., Ingold K.U.* // Ibid. 1964. V. 42. № 5. P. 1027.
17. *Kamiya Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. № 12. P. 2156.
18. *Evans P.F.* // J. Chem. Soc. 1953. № 1. P. 345.
19. *Науменко Н.К., Мухин Н.Н., Шинкаренко Н.В., Алесковский В.Б.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 11. С. 2533.
20. *Tsubomura H., Mulliken R.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 23. P. 5966.
21. *Hendry D.G., Russel G.A.* // Ibid. 1964. V. 86. № 12. P. 2368.
22. *Заиков Г.Е., Вичутинский А.А., Майзус З.К., Эмануэль Н.М.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 5. С. 1096.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 626–633

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64;678-1;547.422;577.323

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ, ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ДНК В СИСТЕМЕ ВОДА–ХЛОРОФОРМ–ПОЛИМЕР

© 2004 г. М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова, Н. И. Матвеева

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

E-mail: Maja.Sibileva@pobox.spbu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Предложен новый способ переведения фуллерена из раствора в хлороформе (ХФ) в водную среду с помощью водорастворимых полимеров поли-N-винилпирролидона (ПВП), полиэтиленоксида (ПЭО) и ДНК. Он состоит в добавлении в водные (водно-солевые – в случае ДНК) растворы полимеров такого количества насыщенного раствора фуллерена в ХФ (II), которое соответствует пределу растворимости ХФ (I) в воде (0.822 г/дл, что дает для концентрации фуллерена $c_{фул} = 1.315 \times 10^{-2}$ г/дл = $= 1.77 \times 10^{-6}$ М). Для сравнения изучены водные растворы полимеров с добавлением только одного ХФ (тест-системы). Использована смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} ($C_{60/70}$) и чистый C_{60}. Установлено, что растворимость в воде I и II увеличивается, если в ней присутствует полимер (ПВП, ПЭО или ДНК), т.е. имеет место солюбилизация ХФ и фуллерена макромолекулами. Фактически это указывает на взаимодействие фуллерена с полимером, т.е. на образование комплексов фуллерен–ХФ–полимер. Изучены растворы (ПЭО + II) и (ПВП + II) и тесты к ним с содержанием I и II, в 2–4 раза превышающим предельную растворимость I в воде. Установлено, что добавление I в растворы ПВП и ПЭО не влияет на размеры макромолекул; присутствие же II ведет к уменьшению удельного объема молекулярного клубка на ~10–20% и значительному изменению оптической плотности D_λ систем по сравнению с суммой D_λ компонент. Отмечено, что в случае систем с ДНК присутствие только ХФ в растворе вызывает уменьшение величины характеристической вязкости [η], наличие же фуллерена ведет к еще более сильному падению [η]. Установлено, что степень понижения [η] зависит от условий опыта и составляет от 15 до 40%; молекула ДНК сохраняет В-форму двойной спирали и равновесную жесткость (персистентную длину) при добавлении в раствор как I, так и II.

Химическая и биологическая активность фуллеренов делают возможным их широкое применение в биохимии, биофизике и медицине в будущем. Благодаря уникальным свойствам фуллеренов и их производных возможно их использование в медицине как лекарственных препаратов самих по себе или как переносчиков других лекарственных форм в организм. В литературе имеются сообщения [1–3] о заметной биологической активности in vitro различных водорастворимых производных фуллерена. Установлено, что производные C_{60} могут быть ингибиторами ВИЧ-вируса вследствие их стерического и химического соответствия с активным участком протеазы [1] и обладают мутагенностью по отношению к Salmonella, гемолитической активностью в красных кровяных клетках кролика и способностью расщеплять ДНК под действием видимого света [2]. В [4] выявлена антивирусная активность комплекса C_{60} с поли-N-винилпирролидоном (ПВП), сопоставимая с действием ремантадина и обусловленная, как следует из результатов работы, действием самого фуллерена C_{60}, а не ПВП (хотя механизм действия C_{60} на вирус в цитируемой работе не предложен).

Однако неполярность фуллерена и его нерастворимость в воде создают серьезные препятствия для подобного использования. Поэтому разработка способов введения фуллеренов в водную среду и изучение физико-химических свойств получаемых продуктов остаются предметом большого числа фундаментальных и прикладных исследований.

Один из способов введения фуллеренов в воду состоит в создании фуллеренсодержащих полимеров (ФСП). Основой ФСП обычно являются такие нетоксичные, не отторгаемые организмом и активно взаимодействующие с различными веществами полимеры, как ПВП и полиэтиленоксид (ПЭО), водно-солевые растворы которых используются в медицине как крове- и плазмозаменители. Описанные в литературе способы получения ФСП сводятся к следующим двум типам: 1) основанные на образовании химических связей фуллерена с полимером путем: а) ковалентного присоединения одной или нескольких полимерных цепей (ПВП, ПЭО) к фуллерену или б) путем сополимеризации фуллерена и мономера. В результате образуются линейные или звездообразные ФСП [5–8], обозначаемые в [6, 8] как ФПВП,

ФПЭО; 2) основанные на смешивании растворов фуллерена и полимера в органических растворителях с последующим удалением последних [6, 9]. Получаемые при этом продукты образуются за счет межмолекулярных взаимодействий фуллерена и полимера. Для них принято название комплекс (композиция) [6, 8] и предложен донорно-акцепторный механизм взаимодействия между компонентами [6].

В настоящей работе осуществлен иной (но близкий ко второму) тип введения фуллерена в водную среду с помощью водорастворимых полимеров ПЭО, ПВП и ДНК путем прямого смешивания их водных (водно-солевых – для ДНК) растворов с насыщенным раствором фуллерена в хлороформе (ХФ). Различными методами изучены свойства образованных таким образом систем, содержащих полимеры разной молекулярной массы. Получены данные, свидетельствующие о взаимодействии фуллерен–полимер и, следовательно, о наличии комплексов (а не простых смесей компонент) и их устойчивости в гидродинамическом поле потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали насыщенные растворы смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} ($C_{60/70}$) в соотношении (80 ± ± 5) : (20 ± 5) по массе и чистого C_{60} в ХФ. Пренебрегая небольшим различием в растворимостях C_{60} и C_{70}, концентрацию фуллерена в насыщенном растворе в ХФ при температуре ~20°C принимали равной $c_{фул}$ = 0.16 мг/мл = 0.016% (г/дл) [10], что дает 2.15×10^{-4} М.

Молекулярные массы M образцов ПЭО и ПВП определяли по значениям характеристических вязкостей [η] [11]. Величины M полимеров (кДа) и их начальные концентрации (г/дл): ПЭО – 840 и 0.25, ПВП-1 – 11 и 5.0, ПВП-2 –15 и 5.0), ПВП-3 – 630 и 0.35 соответственно. Молекулярные массы M коммерческих образцов ДНК из селезенки крупного рогатого скота (ДНК-1, НПО "Биолар") и тимуса теленка (ДНК-2, "Serva") определяли по значениям $[\eta]_0$ с помощью соотношения $[\eta]_0 = 6.9 \times \times 10^{-4} M^{0.7}$ [12]. Они составляли 15 и 25 МДа соответственно. Начальные концентрации ДНК в водно-солевых растворах разной ионной силы ≤0.01 г/дл (%).

Системы с фуллереном готовили путем добавления по каплям в водный (водно-солевой) раствор полимера такого количества насыщенного раствора фуллерена в ХФ (II), которое соответствует пределу растворимости ХФ (I) в воде, а именно 0.822 г/100 г H_2O [13]. Это дает следующие значения: для ХФ величина $c_{ХФ} = 6.88 \times 10^{-2}$ М, для фуллерена – $c_{фул} = 1.315 \times 10^{-2}$ г/дл = 1.77×10^{-6} М.

Все измеряемые параметры систем с фуллереном сравнивали с полученными как для водных растворов полимеров, так и для них же, но с добавлением только ХФ. Эти системы (вода + полимер + ХФ) условно названы контрольными (тест-системы). Через ~30 мин (для растворов ДНК – через ~сутки) после введения добавок I и II они переходили в раствор, образуя визуально гомогенные, нерасслаивающиеся растворы, дающие воспроизводимые данные измерений даже спустя длительное время. Все измерения начинали через 1–2 суток после приготовления систем.

Величины [η] получали в капиллярном вискозиметре (средний градиент скорости потока g = = 500 $с^{-1}$ для воды) и в низкоградиентном вискозиметре типа Зимма [14] в интервале g ~ от 0.1 до 5 $с^{-1}$ для нахождения величин $[\eta]_0$ при $g = 0$ (в отсутствие возмущающего действия потока). Значения [η] находили двойной экстраполяцией к концентрации $c = 0$ величин $\eta_{уд} = (\eta_r - 1)/c$ (по Хаггинсу) и $\ln\eta_r/c$ (по Кремеру), где $\eta_r = \eta/\eta_0$ – относительная вязкость (отношение вязкостей раствора η и растворителя η_0). Погрешность определения [η] не более 5%. По наклону линейной зависимости $\eta_{уд} = f(c)$ вычисляли константу Хаггинса K_1.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометрах СФ-26 и Specord UV/VIS. Для систем с ДНК измеряли также двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) и регистрировали спектры кругового дихроизма (КД) на дихрографе "Jobin Yvon Mark IV". Температура опытов 20°C. Краткое изложение результатов дано в предварительных сообщениях [15, 16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что растворимость ХФ (I) и насыщенного раствора фуллерена в ХФ (II) в водных растворах всех полимеров больше, чем в воде. Этот неизвестный нам ранее факт означает солюбилизацию ХФ полимерами ПВП, ПЭО и ДНК, содержащими полярные и неполярные участки в цепях, подобно изученным в этом аспекте мылам и белкам [17]. Согласно [17, с. 45, 58], углеводороды различной природы распределяются между водой и гидрофобными областями белков. Для нас существенно, что это явление позволило перевести в раствор дополнительное количество ХФ, в 4 раза превышающее то, которое соответствует предельной растворимости I (следовательно и II) в воде. По существу это означает взаимодействие с полимерами фуллерена, так как последний может находиться (в силу своей гидрофобности) только в слое ХФ, сольватирующем полимерную цепь. Иначе говоря, можно предположить, что образуется комплекс с участием ХФ (полимер–ХФ–фуллерен).

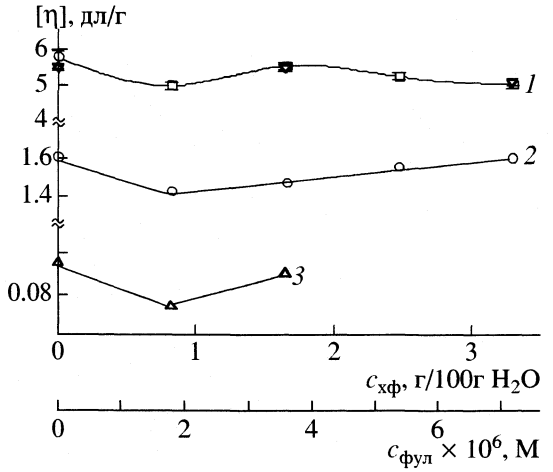


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости [η] от содержания насыщенного раствора фуллерена $C_{60/70}$ в ХФ (II), добавленного в растворы полимеров: *1* – ПЭО, *2* – ПВП-3, *3* – ПВП-1. На оси абсцисс нанесены шкалы для концентраций ХФ и фуллерена.

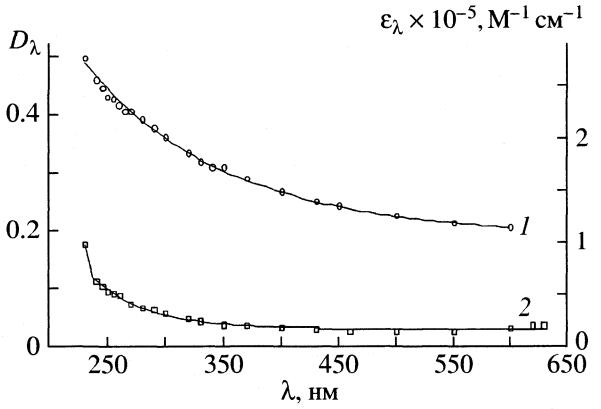


Рис. 2. Разностный спектр поглощения – разность между спектрами ФСП и контроля, для которых одинаковы концентрации ПЭО (0.244 г/дл) и $c_{ХФ}$ ($6.88 \times \times 10^{-2}$ M = 0.82 г/дл) (*1*) и спектр "свободного" фуллерена в воде (насыщенный раствор $C_{60/70}$ в ХФ, добавленный в воду) (*2*). Для кривых *1* и *2* значение $c_{фул}$ = $= 1.77 \times 10^{-6}$ M; D_λ – оптическая плотность, ε_λ – молярный коэффициент экстинкции фуллерена.

Полиэтиленоксид (ПЭО) и поли-N-винилпирролидон (ПВП)

Для ПЭО и ПВП мы приготовили и изучили растворы с содержанием добавок: ХФ – $c_{ХФ}$ = $= (6.88 - 27.52) \times 10^{-2}$ M, фуллерена – $c_{фул} = (1.77 - - 7.08) \times 10^{-6}$ M.

Измерения [η] показали, что добавление любого (в указанных пределах) количества ХФ к водным растворам ПЭО и ПВП не влияет на величины K_1 и [η] (изменения [η] не более 4–5%, что соответствует погрешности метода). В то же время добавление II с $c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ M вызывает понижение [η] на 10–20% (в разных сериях измерений) и повышение K_1 от значения 0.4 до 0.5 (ухудшение качества растворителя).

Висзкозиметрические данные представлены на рис. 1. Поведение систем с ПЭО и ПВП однотипно: минимальные значения [η] (соответсвенно, удельного объема частиц) наблюдаются при $c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ M. Уменьшение объема молекул в растворе вызвано повышением гидрофобности полимерной цепи из-за присутствия фуллерена в слое ХФ, сольватирующем макромолекулы, и должно обеспечить изоляцию фуллерена от воды. Такая изоляция может быть достигнута также за счет образования агрегатов (ассоциатов) из нескольких ФСП-цепей. Однако это должно привести к возрастанию (а не уменьшению) объема частицы и величины [η]. Кроме того, при агрегации обычно имеет место сильная градиентная зависимость η_r (уменьшение η_r с ростом g вследствие разрушения агрегатов большими градиентами скорости потока). Такой эффект наблюдался нами ранее для поли-N-винилкапролактама в H_2O и D_2O вблизи температуры фазового разделения (≈32°C) [18].

Использование низкоградиентного вискозиметра (в одной серии опытов с ПЭО) показало, что градиентная зависимость η_r отсутствует и величины [η] при $g \sim 500$ $с^{-1}$ и $[\eta]_0$ (при $g = 0$) совпадают между собой для каждого из трех водных растворов – полимера, комплекса и контроля. Это говорит об отсутствии агрегации в растворах и об устойчивости ФСП-частиц в гидродинамическом поле потока.

При увеличении содержания фуллерена $C_{60/70}$ в водных растворах полимеров (вплоть до $c_{фул}$ = $= 7.08 \times 10^{-6}$ M) происходит небольшое возрастание размеров ФСП-частиц, т.е. обеспечиваются условия гидрофобности без их дополнительного сжатия, но даже при небольшом развертывании (рис. 1).

Более веским (чем изменения [η]) аргументом в пользу образования комплексов фуллерен–полимер при сливании растворов компонент служат их УФ-спектры поглощения: для них отсутствует аддитивность оптической плотности D_λ.

На рис. 2 приведен разностный спектр поглощения комплекса ПЭО с $C_{60/70}$ ($c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ M) и тест-системы к нему (кривая *1*), а также спектр так называемого "свободного" фуллерена, полученного растворением такого же количества II в воде (кривая *2*). (Заметим, что "свободный фуллерен" в действительности является молекулой (или кластером), сольватированной хлороформом, и непосредственно с водой, скорее всего, не контактирует). Таким образом, присутствие $C_{60/70}$ указанной концентрации в системах с ПЭО приводит к значительному возрастанию их оптической плотности по сравнению со "свободным фуллереном" той же концентрации и в той же среде (H_2O + ХФ), но без полимера (рис. 2). То же самое

Таблица 1. Сравнение оптических свойств фуллерена $C_{60/70}$ ($c_{фул}$, моль/л) в различных условиях

Раздел 1		Раздел 2		Раздел 3		
λ, нм	D_λ	λ, нм	D_λ	Полимер	λ, нм	D_λ
$c_{фул} = 1.96 \times 10^{-6}$ (3, *1*)		$c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ (2, *2*)		$c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ (2, *1*)		
260	2.4	260	0.089	ПЭО	260	0.42
300	1.05	300	0.060		300	0.36
330	0.74	330	0.046		330	0.32
$c_{фул} = 1.23 \times 10^{-6}$ (3, *2*)		$c_{фул} = 0.66 \times 10^{-6}$		$c_{фул} = 0.66 \times 10^{-6}$		
260	1.6	260	0.01	ПВП-3	260	0.05
300	0.47	300	0.009		300	0.02
330	0.33	330	0.007		330	0.01

Обозначения: Разделы: 1 – раствор $C_{60/70}$ в ХФ, 2 – "свободный" фуллерен в воде ($C_{60/70}$ + ХФ + H_2O), 3 – $C_{60/70}$ в комплексах с ПЭО и ПВП-3 ($C_{60/70}$ + ХФ + H_2O + полимер). В скобках указаны номер рисунка, кривой.

имеет место и для систем с ПВП. Более наглядное представление об этом дает табл. 1, которая составлена по данным рис. 2 и 3, и отражает оптические свойства фуллерена в разных условиях.

На рис. 3 представлены УФ-спектры поглощения растворов $C_{60/70}$ в ХФ. Видно, что величины молярного коэффициента экстинкции (ε_λ) $C_{60/70}$ в ХФ (например, $\varepsilon_{330} = 5.4 \times 10^4$ M^{-1} $см^{-1}$) сравнимы с полученными в о-ксилоле в [19] ($\varepsilon_{330} = 4.7 \times \times 10^4$ M^{-1} $см^{-1}$) и других органических растворителях.

Сопоставление разделов 1 и 2 табл. 1 показывает, что сольватированный хлороформом фуллерен в воде имеет значительно меньшее УФ-поглощение (D_λ), чем в ХФ, и не имеет полос поглощения на λ = 260 и 330 нм, наблюдаемых в ХФ при сходных концентрациях (сравнить рис. 3 и 2). Из сравнения же разделов 2 и 3 табл. 1 видно, что в присутствии ПЭО фуллерен имеет в 5 раз более высокие значения D_λ, чем в его отсутствие. Для ПВП-3 это различие меньше (~ в 2 раза).

Расчет для "свободного" фуллерена в воде показал, что в среднем на одну молекулу $C_{60/70}$ приходится (2–3) $\times 10^3$ молекул ХФ. Однако, значительные различия в обсуждаемых спектрах (разделы 1 и 2 табл. 1) говорят о том, что этого количества ХФ недостаточно для создания такого же органического окружения фуллерена, как в его растворе в ХФ. Изложенное, вероятно, означает, что наблюдаемый нами сильный рост значения D_λ систем фуллерен + ХФ + полимер (по сравнению со "свободным" фуллереном в воде), обусловлен органическим окружением фуллерена, которое создается в этих случаях не только хлороформом, но дополнительно также и полимерными молекулами. Последнее же означает взаимодействие между компонентами системы и образование комплексов.

Представленные данные не позволяют судить о природе взаимодействия фуллерена с макромолекулами в составе наших комплексов. Это может быть донорно-акцепторный механизм с участием молекул воды, установленный в [6] для комплексов C_{60} с ПВП иного типа. По данным [20], ПВП может образовывать комплексы с веществами различной природы в гидратированном состоянии через посредство связанной воды. Такой же механизм возможен и для молекул ПЭО. В нашем случае в комплексообразовании участвуют и молекулы ХФ.

Кроме наших систем, мы исследовали также комплексы C_{60} с ПВП-2 в D_2O, приготовленные другим способом [6]. Содержание C_{60} в образцах варьировалось от 0.01 до 1% от массы полимера. Для всех комплексов значения [η] примерно на 10% ниже получаемого для ПВП-2 в воде (рис. 4). Такое падение [η] достигается уже при концентрации C_{60}, равной 0.01% от массы полимера, что соответствует в среднем одной молекуле фуллерена C_{60} на 6.4×10^4 мономеров или на 4.4 макро-

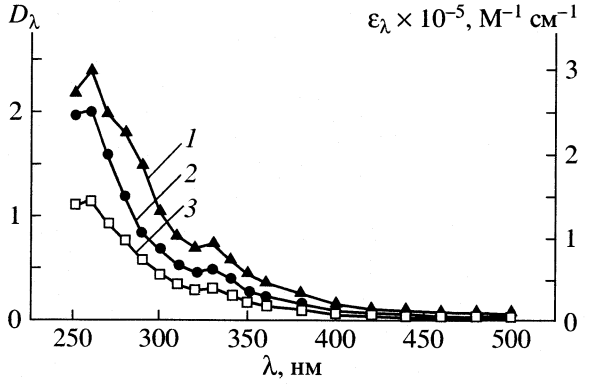


Рис. 3. Спектры поглощения $D_\lambda = f(\lambda)$ (*1*, *2*) и $\varepsilon_\lambda = f(\lambda)$ (*3*) растворов фуллерена $C_{60/70}$ в ХФ; $c_{фул}$ равна: *1* – 1.46×10^{-4} (1.96×10^{-6}), *2* – 0.92×10^{-4} г/дл ($1.23 \times \times 10^{-6}$ моль/л). Толщина кюветы 0.1 см.

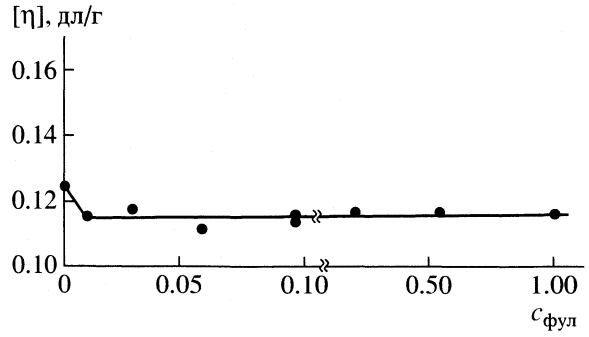


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости [η] растворов в D_2O комплексов фуллерена C_{60} с ПВП-2, приготовленных методом В.Н. Згонника [6], от содержания фуллерена ($c_{фул}$, % от массы полимера).

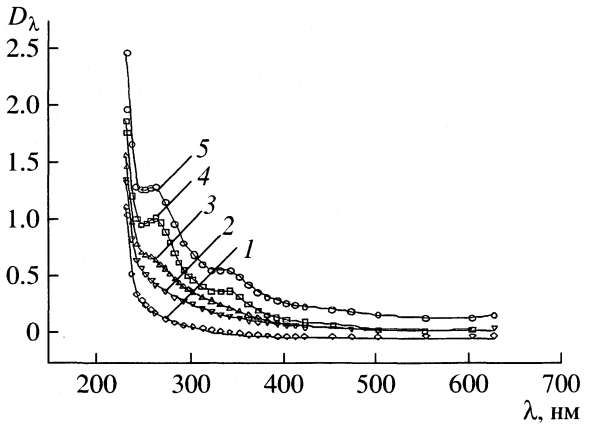


Рис. 5. Спектры поглощения растворов в D_2O тех же комплексов, что и на рис. 4. Содержание фуллерена ($c_{фул}$, % от массы полимера): *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 0.3, *4* – 0.6, *5* – 1.0. Концентрация ПВП-2 во всех растворах 1.5 г/дл. Толщина кюветы 0.1 см.

молекул ПВП-2. Это количество C_{60} примерно в 3 раза ниже, чем в наших комплексах с $c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ М. С ростом содержания C_{60} до 1% от массы полимера гидродинамические размеры молекул комплексов и термодинамическое качество растворителя не изменяются.

Константа Хаггинса K_1 для ПВП-2 и всех комплексов в D_2O была одинаковой и довольно высокой (0.70–0.75), что обычно связывают с агрегацией макромолекул в растворе. (Для ПВП-2 в H_2O величина $K_1 = 0.35$). Повышение величины K_1, возможно, вызвано изотопным эффектом D_2O (ухудшением растворимости ряда полимеров в D_2O по сравнению с H_2O [18, 21]). УФ-спектры комплексов В.Н. Згонника (рис. 5) показывают, что присутствие фуллерена в них проявляет себя в повышении значения D_λ по сравнению с ПВП-2 в воде. Характерные полосы поглощения фуллерена фиксируются в спектрах комплексов лишь при содержании C_{60} не менее 0.6% от массы ПВП.

Итак, попытка создания ФСП довольно простым способом дала положительный результат. Проявления комплексообразования фуллерена с ПВП и ПЭО сходны и состоят в небольшом уменьшении удельного объема молекулярного клубка (~ на 10–20%) и изменении оптической плотности D_λ УФ-спектров комплексов по сравнению с суммарной D_λ компонент. Оказалось также, что оба способа образования комплексов за счет физических взаимодействий между компонентами (используемый проф. В.Н. Згонником и предлагаемый нами) приводят к примерно одинаковому небольшому сжатию макромолекул полимеров.

Высокомолекулярная ДНК

Проблема взаимодействия фуллеренов с наиболее важными биомолекулами и биоструктурами весьма актуальна в связи с сообщениями о заметной биологической активности in vitro различных водорастворимых производных фуллерена [1–3]. Однако данных о формировании и исследовании комплексов фуллеренов с биомолекулами, в частности, с ДНК, сейчас не много. В [22] предложен метод получения мелкодисперсных систем фуллеренов C_{60} и C_{70} в воде, которые сочетают в себе свойства как типичных коллоидных систем, так и истинных растворов.

Следует отметить работу [23], в которой методами пьезогравиметрии и ИК-спектроскопии исследованы системы C_{60}–вода–ДНК в тонких пленках, и [24], в которой установлено влияние этих гидратированных фуллеренов на поверхностные свойства белковой глобулы сывороточного альбумина.

В настоящей работе описанный выше для ПЭО и ПВП способ переведения фуллеренов в воду применен к ДНК. Мы исходили как из высокой химической активности фуллеренов, содержащих систему сопряженных связей, так и из отмечаемого в ряде работ стерического соответствия между фуллеренами (и/или их кластерами) и параметрами регулярной структуры биологических молекул [1, 23].

В литературе есть сообщения [2, 25, 26] о фотоиндуцированном ДНК-расщепляющем действии фуллерена C_{60} и его производного продукта с акридиновой группой, которая выбрана из-за ее способности интеркалировать в двойную спираль ДНК. В связи с этим мы специально поставили опыт с приготовлением исследуемых систем на видимом свету. Измерения вязкости показали сильное (в ~5 раз) падение величины $[\eta]_0$ ДНК при добавлении в ее раствор в 0.15 М NaCl хлороформа концентрации – $c_{ХФ} = 6.88 \times 10^{-2}$ М и выдерживании смеси на свету до полного растворения ХФ. Более сильное (в ~7 раз) падение $[\eta]_0$ в

тех же условиях (на свету) происходило под действием II ($c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ М и $c_{ХФ} = 6.88 \times 10^{-2}$ М).

Таким образом, в отличие от синтетических полимеров, значительное уменьшение величины $[\eta]_0$ вызывает присутствие не только фуллерена, но и ХФ. Этот результат может быть следствием расщепляющего и компактизующего действия обеих добавок. Несомненно, однако, что денатурации молекулы ДНК, которая тоже привела бы к многократному падению $[\eta]_0$, в этом случае не происходило, так как молярный коэффициент экстинкции ДНК во всех исследованных растворах не превышал значения $\varepsilon_{260}(P) = 6900$. Вероятно основную роль в уменьшении $[\eta]_0$ играло расщепляющее действие (в условиях видимого света) ХФ и фуллерена, так как приготовление систем в темноте, как показал опыт, не приводило к столь резкому падению величины $[\eta]_0$. Ниже обсуждаются результаты именно для систем, приготовленных в темноте.

Как и в случае ПЭО и ПВП, установлено, что растворимость I и II в водно-солевых растворах разной ионной силы (μ) повышается, если в растворах присутствует ДНК. Это свидетельствует о солюбилизации I и II молекулой ДНК, сольватации хлороформом молекулы ДНК и образовании физического комплекса ДНК–соль–ХФ–фуллерен, именуемого далее фуллеренсодержащей ДНК (ДНФ). Были приготовлены и исследованы две пары систем: а) с добавками II, в которых $c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ и 3.54×10^{-6} М (обозначения $ДНФ_1$ и $ДНФ_2$) и б) с добавками I (тест-системы $кДНФ_1$ и $кДНФ_2$).

УФ-спектры $D_\lambda(\lambda)$ в области λ от 230 до 320 нм совпадали для всех трех сравниваемых систем (свободной ДНК, комплексов ДНК с фуллереном ДНФ и контролей к ним кДНФ) при обоих количествах добавок. При $\lambda > 300$ нм наблюдали близкие к нулю значения оптической плотности D_λ, что свидетельствует об отсутствии в контроле и в комплексах крупных частиц (агрегатов), способных рассеивать свет.

Спектры кругового дихроизма (КД) также были одинаковы для ДНК, $ДНФ_1$, $ДНФ_2$ и контрольных систем к ним. Все параметры КД-спектров (положение нуля и максимумов положительной и отрицательной полос, значения эллиптичности в максимуме и минимуме) совпадают для всех систем. На этом основании можно утверждать, что во всех изучаемых растворах молекула ДНК сохраняет В-форму двойной спирали.

Результаты измерений вязкости $[\eta]_0$ и двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) представлены в табл. 2. Вычисляемые из данных ДЛП величины отношения Петерлина (*П*), пропорционального разности поляризуемостей растворенных частиц, для свободной ДНК, комплексов ДНФ (ДНК + + ХФ + фуллерен + вода + соль) и контролей кДНФ (ДНК + ХФ + вода + соль) при каждой ионной силе примерно одинаковы; т.е. равновесная жесткость цепи ДНК и ее количественная мера – персистентная длина – одинаковы во всех исследуемых системах.

Таблица 2. Сводные данные по $[\eta]$ (г/дл) и ДЛП для комплексов фуллеренов $C_{60/70}$ и C_{60} с ДНК (ДНФ) и тест-систем к ним (кДНФ), приготовленных в темноте

Полимер	$[\eta]$	$[\eta]/[\eta]_{ДНК}$	$-П \times 10^8$
0.1M NaCl ($C_{60/70}$)			
ДНК-1	70	1	
$ДНФ_1$	48	0.69	
$кДНФ_1$	53	0.76	
0.01M NaCl ($C_{60/70}$)			
ДНК-1	71	1	
$ДНФ_1$	42	0.59	
$кДНФ_1$	44	0.62	22
0.005M NaCl ($C_{60/70}$)			
ДНК-1	80	1	
0.01 M NaCl ($C_{60/70}$)			
ДНК-2	125	1	21
$ДНФ_1$	104	0.83	26
$кДНФ_1$	108	0.86	28
0.005 M NaCl ($C_{60/70}$)			
ДНК-2	164	1	18
$ДНФ_1$	150	0.91	
0.01 M NaCl (C_{60})			
ДНК-2	125	1	21
$ДНФ_1$	80	0.64	
$кДНФ_1$	75	0.6	
$ДНФ_2$	105	0.84	25
$кДНФ_2$	98	0.78	26

Для вискозиметрических данных наблюдается иная картина. Фиксируемые по вязкости $[\eta]_0$ изменения удельного объема молекулы ДНК зависят от ряда факторов: типа фуллерена, ионной силы раствора, молекулярной массы ДНК и количества добавленных I и II. Перечислим выводы, вытекающие из табл. 2 для систем, приготовленных в темноте.

1) Для обоих образцов ДНК и при всех μ присутствие в растворе ХФ вызывает понижение $[\eta]_0$. Величина падения $[\eta]_0$ зависит от ионной силы раствора и молекулярной массы образцов ДНК, так что отношение $[\eta]/[\eta]_{ДНК}$ принимает значения от 0.60 до 0.86. Иначе говоря, падение $[\eta]_0$ при вариации μ и *M* составляет от 15 до 40%.

2) Присутствие фуллерена в добавляемом II вызывает более сильное падение величины $[\eta]_0$, чем добавление I в таком же количестве. Таким об-

разом, фуллерен вызывает дополнительное сжатие молекулы ДНК.

3) Чистый C_{60} и смесь $C_{60/70}$ влияют на объем молекулы ДНК по- разному. Полученные данные можно понять, считая, что фуллерен C_{70} в смеси $C_{60/70}$ в большей степени компактизует молекулу ДНК, чем C_{60}.

4) При добавлении удвоенного (по отношению к исходному) количества как I (кДНФ$_2$), так и II (ДНФ$_2$) происходит некоторое увеличение размеров растворенных частиц по сравнению с теми, которые они имели в случае исходного количества ($c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ М и $c_{ХФ} = 6.88 \times 10^{-2}$ М = 0.82 г/дл) той и другой добавки (кДНФ$_1$, ДНФ$_1$). При этом, однако, удельный объем молекулы не достигает значения, наблюдаемого для свободной ДНК. Аналогичная картина имела место и для ПЭО и ПВП.

Таким образом, приведенные данные указывают на то, что при сливании водно-солевых растворов ДНК и насыщенного раствора фуллерена в ХФ (II) и выдерживании их в темноте образуются ДНК-фуллереновые комплексы. Наши данные не позволяют говорить о природе сил взаимодействия между компонентами ДНФ-комплексов и предложить их модель. Одна из возможных моделей дана в работе [23] на основании стерического соответствия между вторичной структурой молекулы ДНК, молекулы фуллерена и фрактального фуллеренового кластера, содержащего 13 молекул фуллерена. Авторы работы [1] для комплексообразования фуллерена с белком предлагают аналогичное объяснение. По их мнению, активность водорастворимых производных C_{60} против ВИЧ-инфекции (в опытах in vitro) обеспечивают химическое и стерическое соответствие между производным фуллерена C_{60} и активным участком протеазы ВИЧ-инфекции. Оно усиливается гидрофобными взаимодействиями между неполярной поверхностью активного участка протеазы и поверхностью C_{60}.

Как уже отмечалось, в приготовленных нашим способом ДНФ-комплексах молекула ДНК имеет присущие ей в водно-солевом растворе нативную вторичную структуру (В-форму двойной спирали) и равновесную жесткость (персистентную длину) макромолекулярной цепи, которые сохраняются длительное время. То же самое относится и к системам, содержащим в соответствующем количестве только хлороформ (тест-системы кДНФ). Таким образом, молекула ДНК обнаружила конформационную устойчивость к таким воздействиям, как добавки (и притом в довольно значительных количествах) органического растворителя (ХФ) и фуллерена. Отметим, что подобных сообщений, а также сведений о солюбилизации углеводородов молекулой ДНК мы не встречали в литературе.

Так как начальные концентрации ДНК в растворах почти на три порядка ниже, чем в случае ПВП и ПЭО (≤0.01%, см. выше), то при добавлении исходного количества насыщенного раствора фуллерена в ХФ ($c_{фул} = 1.77 \times 10^{-6}$ М = 1.315×10^{-2} г/дл) его относительное содержание в ДНФ (комплексе с ДНК) оказывается во столько же раз большим. Так, в комплексе ДНФ$_2$ фуллерен присутствует в среднем в количестве одной молекулы на 45 мономеров (нуклеотидных пар) ДНК, что значительно превышает его содержание в комплексах с ПЭО и ПВП.

Интересно, что фуллерен способен вызвать сжатие (компактизацию) даже такой жесткой молекулы, как ДНК. Неизменность величины жесткого участка цепи (куновского сегмента или персистентной длины) говорит об изотропном уменьшении объема молекулярного клубка. Важно также то, что, вследствие тепловой неустойчивости ДНК, ее комплексы с фуллереном можно приготовить только способом, не допускающим какой бы то ни было тепловой обработки, как это осуществляется в использованном нами методе.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить проф. В.Н. Згонника с сотрудниками (ИВС РАН) за любезно предоставленные образцы комплексов C_{60} с ПВП, приготовленных в его лаборатории, и проф. В.П. Будтова за предоставление фуллеренов, а также А.И. Сибилева за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 6506.
2. *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 11. № 3. P. 517.
3. *Романова В.С., Цыряпкин В.А., Ляховецкий Ю.И. и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 1994. № 6. С. 1154.
4. *Киселев О.И., Козелецкая К.Н., Меленевская Е.Ю. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 4. С. 547.
5. *Zgonnik V., Melenevskaja E., Vinogradova L. et al.* // Mol. Mat. 1998. V. 8. P. 45.
6. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
7. *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю. и др.* // Журн. приклад. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
8. *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю. и др.* // Там же. 1997. Т. 70. № 7. С. 1159.
9. *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 11. № 3. P. 517.
10. *Елецкий А.В., Смирнов Е.И.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.

11. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 91, 103.
12. *Eigner J., Doty P.* // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. P. 549.
13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Пер. с англ. Тихомировой Н.Н. / Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
14. *Фрисман Э.В., Щагина Л.В., Воробьев В.И.* // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 130.
15. *Сибилева М.А., Сибилев А.И., Матвеева Н.И. и др.* // Тез. докл. II Съезда биофизиков России. 23–27 авг. 1999 г. М., 1999. Т. 1. С. 157.
16. *Matveeva N.A., Tarassova E.V., Sibileva M.A.* // The 5th biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clasters" IWFAC'2001. July 2–6, 2001. Abstracts. St. Petersburg. 2001. P. 183.
17. *Измайлова В.Н., Ребиндер П.А.* Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.
18. *Сибилева М.А., Сибилев А.И., Клюбин В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1202.
19. *Пономарев А.Н., Юдович Н.Е., Никитин В.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. № 2. С. 230.
20. *Лебедева Т.Л., Фельдштейн М.М., Купцов С.А., Платэ Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1504.
21. *Лобышев В.И., Калиниченко Л.П.* Изотопные эффекты D_2O в биологических системах. М.: Наука, 1978. 215 с.
22. *Andrievsky I.V., Kozevich M.V., Vovk O.M. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281.
23. *Bereznyak E.G., Andrievsky G.V., Klochkov V.K. et al.* // The 4th biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clasters" IWFAC'99. Abstracts. St. Petersburg. 1999. P. 213.
24. *Рожков С.П., Горюнов А.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1303.
25. *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Sueyoshi S., Miyata N.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61. P. 7236.
26. *Tokuyama H., Yamago S., Nakamura E. et al.* // J. Amer. Chem Soc. 1993. V. 115. P. 7918.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 634–638

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.74:535.343.32

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ОКРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ФЕНАНТРЕНА В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ВОДЕ

© 2004 г. И. А. Арьев*, Н. И. Лебовка**

Национальная академия наук Украины

**Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев*

***Институт биоколлоидной химии им. Ф.Д. Овчаренко, Киев*

E-mail: lebovka@roller.ukma.kiev.ua

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Исследованы температурные зависимости спектрального сдвига $\Delta\nu$ спектра $S_2 \leftarrow S_0$ фенантрена в неполярных растворителях и в воде в интервале температур 273.3–363.6 K. На основании анализа зависимостей $\Delta\nu$ от $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, где n – показатель преломления растворителя, проведена оценка температурных зависимостей радиуса полостей фенантрена $R(T)$. Показано, что при постоянной температуре величина R в *н*-парафинах не зависит от длины цепи в ряду *н*-пентан – *н*-гексадекан, но увеличивается при возрастании температуры; для растворов фенантрена в воде величина R первоначально возрастает при повышении температуры, но при температурах выше комнатной приобретает постоянное значение и не зависит от температуры. Обсуждены возможные изменения структуры растворителей в окрестности молекул фенантрена при повышении температуры.

Концепция полости играет большую роль в определении природы растворимости в жидкостях [1, 2]. Растворимость определяется флуктуациями плотности в растворителе и наличием подходящих флуктуационных полостей, способных принять участие в процессе растворения. Радиусы подходящих исходных полостей зависят как от размеров молекул растворяемого вещества, так и от характера взаимодействия между молекулами примеси и растворителя. После того, как примесь попадает в полость, размеры полости могут увеличиваться [3–5].

Подход, основанный на концепции полости, является, конечно, довольно грубым приближением. Например, природа растворимости гидрофобных соединений в воде может определяться рядом факторов, связанных с особенностями геометрии сольватации и динамического поведения молекул в растворе при введении гидрофобной примеси. Строгий учет данных факторов требует проведения достаточно сложных расчетов молекулярной структуры с учетом коллективных эффектов. И хотя расчеты свойств водных растворов гидрофобных веществ с использованием потенциалов индивидуальных молекул проводятся десятки лет (см., например, обзор [6]), более или менее строгий учет коллективных эффектов в воде пока не выходит за рамки систем, состоящих из весьма ограниченного числа молекул [7–9]. Успешное применение оценки растворимости, основанной на концепции полости, возможно лишь в случае существования достаточно простых методов оценки размеров полостей молекул примесей в растворителях.

Цель данной работы – изучение растворов фенантрена в воде, *н*-алканах и бензоле с помощью метода спектральных сдвигов. Исследованы температурные зависимости спектрального сдвига $S_2 \leftarrow S_0$ спектров фенантрена и проведены оценки температурных зависимостей радиусов полостей $R(T)$ в данных растворителях. Обсуждены особенности изменения структуры растворителей в окрестности молекул фенантрена при повышении температуры.

ОСНОВЫ МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНЫХ СДВИГОВ

Метод спектральных сдвигов – один из методов исследования свойств растворов [3, 4]. Он заключается в измерении сдвига электронного спектра молекулы при переносе ее из разреженного газа в исследуемую среду. Измеренный сдвиг сопоставляется со сдвигом спектра той же молекулы, находящейся в некоторой среде сравнения. По значению спектрального сдвига можно оценить радиус полости R, содержащей молекулу растворенного вещества [3] и оценить, таким образом, положение первого максимума функции радиального распределения примесь–растворитель $R_{RDF} \approx R + r_s$, где r_s – радиус молекулы растворителя (см. рис. 1). В противоположность другим методам, используемым для оценки R_{RDF} (рассеивание нейтронов или рентгеновского излучения), которые

пригодны только в случае достаточно концентрированных растворов, метод спектральных сдвигов позволяет изучать растворы крайне малых концентраций.

Проще всего методом спектральных сдвигов можно оценить размеры полости в неполярном растворителе, содержащем неполярную примесь [3]. Если растворитель полярный, то размеры полости можно оценить лишь в том случае, когда статические электрические поля, создаваемые частицами растворителя на примеси, взаимно компенсируются [3, 10].

В общем случае величина спектрального сдвига довольно сложным образом зависит от относительного расположения областей поглощения компонентов системы, силы осциллятора рассматриваемого электронного перехода, вибронного взаимодействия внутри молекулы и от свойств конденсированной среды [3, 10–12]. Однако при выполнении некоторых упрощающих условий [3] спектральный сдвиг $\Delta\nu$ определяется следующим выражением:

$$\Delta\nu = k(R)f(n) + \Delta\nu_0, \qquad (1)$$

где $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, n – показатель преломления растворителя, $\Delta\nu_0$ соответствует спектральному сдвигу в пределе $f(n) \longrightarrow 0$, т.е. $n \longrightarrow 1$, а множитель $k(R)$ зависит от радиуса полости R, в которой находится примесная молекула:

$$k(R) = -C/[2 - (r/R)^3]. \qquad (2)$$

Здесь C – положительный коэффициент, численное значение которого определяется свойствами растворенного вещества (см. например, [3, 12]), r – радиус молекулы примесного вещества.

Первое слагаемое в соотношении (1) связано с вкладом дисперсионных взаимодействий, а второе – с вкладом электростатических индукционных и других взаимодействий в спектральный сдвиг. Условия применимости формулы (1):

а) переносимая молекула является неполярной;

б) рассматриваемый электронный переход не слишком интенсивен, и сила осциллятора не превосходит 1;

в) вибронными взаимодействиями возбужденного состояния, участвующего в переходе, с другими электронными состояниями можно пренебречь;

г) область поглощения конденсированной среды расположена достаточно далеко от области исследуемого перехода.

Выбор фенантрена в качестве основного объекта для температурных исследований спектрального сдвига обусловлен следующими обстоятельствами. Наиболее простым и по ряду свойств весьма удобным для применения в методе спектральных сдвигов веществом является бензол, и оценки значений радиусов полостей R для бензола в разных жидких растворителях были сделаны

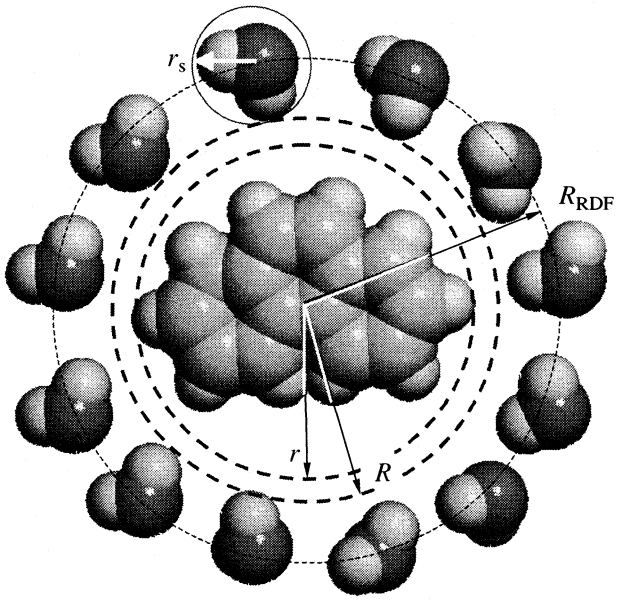


Рис. 1. К определению радиуса полости R, содержащей молекулу растворенного вещества методом спектрального сдвига; r и r_s – радиусы молекул растворенного вещества и растворителя, величина $R_{RDF} \approx R + r_s$ примерно соответствует положению первого максимума функции радиального распределения примесь–растворитель.

в работах [3, 4, 10, 13–15]. В качестве раствора сравнения в этих работах использован раствор бензола в четыреххлористом углероде. Оценка значения R в данном случае была получена независимым способом на основании сопоставления спектрального сдвига $S_1 \longleftarrow S_0$-перехода раствора бензола в четыреххлористом углероде со спектральными сдвигами растворов бензола в сжиженных благородных газах и с учетом избыточных термодинамических функций смешивания [3, 14]. В отсутствие подходящего раствора сравнения выводы об изменении R при изменении внешних условий могут быть лишь качественными.

К сожалению, спектральный сдвиг $S_1 \longleftarrow S_0$-спектра бензола при переносе его молекул из газа в воду довольно мал и составляет всего -145 см$^{-1}$ [3]. Примерно таков же сдвиг спектра аналогичного перехода нафталина. Этого недостаточно для изучения температурных эффектов. При растворении фенантрена его $S_2 \longleftarrow S_0$-спектр, как и спектры аналогичных переходов в бензоле или в нафталине, претерпевает сдвиги ~1000 см$^{-1}$. В противоположность $S_2 \longleftarrow S_0$-спектрам бензола или нафталина спектр фенантрена достаточно хорошо разрешен, и, кроме того, закономерности его сдвигов не осложнены ни вибронными эффектами [11] (которым подвержены два первых электронных перехода бензола, расположенные в довакуумном ультрафиолете [17]), ни эффектами, свой-

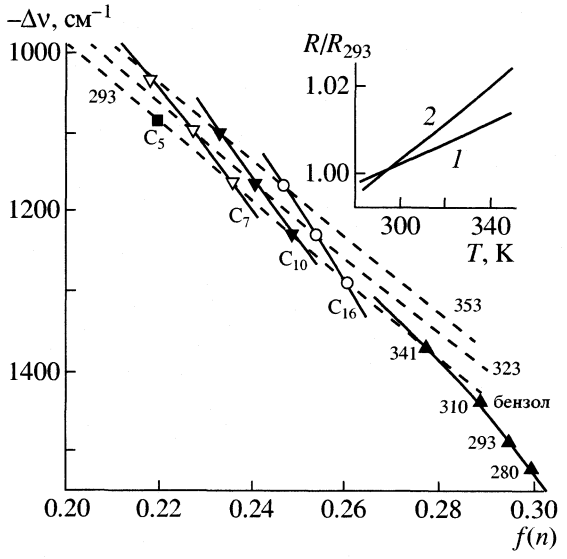


Рис. 2. Зависимости спектральных сдвигов $S_2 \leftarrow S_0$-перехода фенантрена Δν в *н*-пентане (C_5), *н*-гептане (C_7), *н*-декане (C_{10}), *н*-гексадекане (C_{16}) и бензоле от $f(n)$ (абсолютные температуры показаны цифрами около символов или пунктирных прямых). Сплошные линии проведены через точки, соответствующие различным температурам. Пунктирные прямые линии получены путем сглаживания экспериментальных данных методом наименьших квадратов для данного *н*-парафина при заданной постоянной температуре. На вставке показаны рассчитанные зависимости относительного радиуса полости R/R_{293} в *н*-парафинах от абсолютной температуры T при $R_{293}/r = 1.0$ (*1*) и 1.1 (*2*).

ственными слишком интенсивным электронным переходам [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бидистиллированную воду и фенантрен марки "х.ч." и растворители "х.ч." или "х.ч. для хроматографии" без дополнительной очистки.

Спектры поглощения всех растворов записывали на спектрофотометре Specord UV VIS при 293.1 K. Кроме того, спектры водного раствора фенантрена концентрации $\sim 10^{-5}$ моль/дм^3 записывали в интервале температур 273.3–363.6 K (толщина поглощающего слоя 5 см). Концентрация фенантрена в неполярных растворителях $\sim 10^{-4}$ моль/дм^3. Это достаточно малая концентрация, и влиянием димеризации фенантрена на контур спектра поглощения можно было пренебречь. Температурные измерения выполняли для гептана, декана, гексадекана в интервале 273.3–360 K, а для бензола – в интервале 279.3–341.3 K. Спектры газа фенантрена регистрировали при температурах 360–615 K и давлении $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. (запаянная кварцевая кювета длиной 2 см). Каждый спектр многократно записывали (5–30, при измерениях температурных сдвигов 20–30 раз) по методике [14]. Спектр сравнения – спектр раствора солей редкоземельных элементов в кварце или спектр $S_1 \leftarrow S_0$-перехода бензола в газовой фазе, оба при 293.1 K. Температуру растворов стабилизировали с точностью 0.1 K, температуру газа фенантрена – с точностью 0.2 K. Среднеквадратическое отклонение измеренного положения максимума наблюдаемой 0,0-полосы от среднего значения не превышало 2 см$^{-1}$.

При исследовании температурных эффектов в растворах необходимо учитывать сдвиги спектров молекул в газовой фазе под влиянием изменения температуры. Для $S_1 \leftarrow S_0$-перехода антрацена зависимости частот электронной и вибронных полос от температуры линейны, что обусловлено ангармонизмом внеплоскостных колебаний углеродного остова, нарушающих ароматичность (см. [18]).

Экспериментально наблюдаемая температурная зависимость положения 0,0-полосы газа фенантрена имеет вид

$$\nu, \text{ см}^{-1} = 35653.8 - 1.17493T, \qquad (3)$$

где T – абсолютная температура. Среднеквадратическая неточность оценки свободного члена равна 18.4 см$^{-1}$, а коэффициента при T – 0.03832 см$^{-1}$ K^{-1}, коэффициент корреляции 0.999. Линейный характер температурной зависимости в уравнении (3) согласуется с анализом [18] природы температурного сдвига спектра $S_1 \leftarrow S_0$-перехода паров антрацена, имеющего ту же природу, что и переход $S_2 \leftarrow S_0$ фенантрена [19].

Функция $f(n)$ в соотношении (1) для воды вычислялась с помощью значений n, взятых из [20, 21]. Значения $f(n)$ для неполярных растворителей при температурах, отличающихся от 293.1 K, считали, в соответствии с уравнением Клаузиуса–Мосотти, пропорциональными плотности. Необходимые справочные данные взяты из [22–25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фенантрен в неполярных растворителях. На рис. 2 представлены спектральные сдвиги $S_2 \leftarrow S_0$-перехода фенантрена в *н*-парафинах и бензоле при различных температурах. Характерной особенностью наблюдаемых сдвигов в *н*-парафинах является то, что для фиксированной температуры зависимости Δν от $f(n)$ для различных *н*-парафинов описываются линейной функцией типа (1) с остаточным членом $\Delta\nu_0 \approx 0$. Пунктирные прямые линии, показанные на рис. 2, получены путем сглаживания экспериментальных данных для различных *н*-парафинов методом наименьших квадратов при заданной постоянной температуре. Они проходят через начало координат, и во всех случаях коэффициент корреляции был выше $\rho = 0.998$. Постоянство углового коэффициента $k(R)$ в соотношении (1) для различных *н*-па-

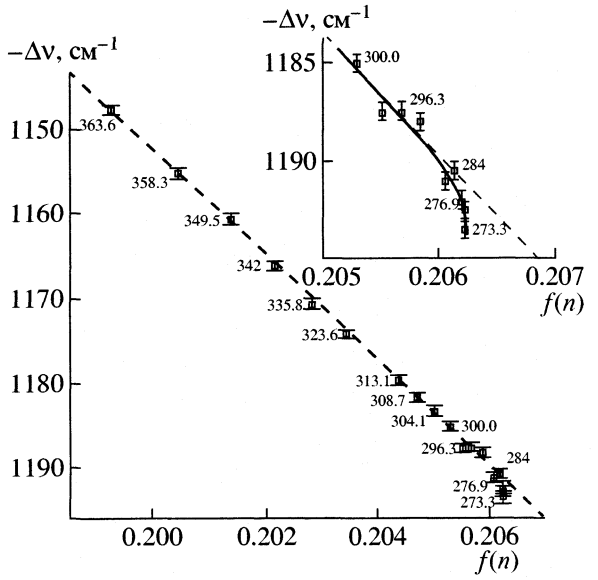


Рис. 3. Зависимость спектральных сдвигов $S_2 \longleftarrow S_0$-перехода фенантрена Δν в воде от $f(n)$ (абсолютная температура показана цифрами около символов). Пунктирная прямая линия соответствует линейному сглаживанию точек в температурном интервале 296.3–363.6 K. На вставке та же зависимость для низкотемпературной области показана в более крупном масштабе.

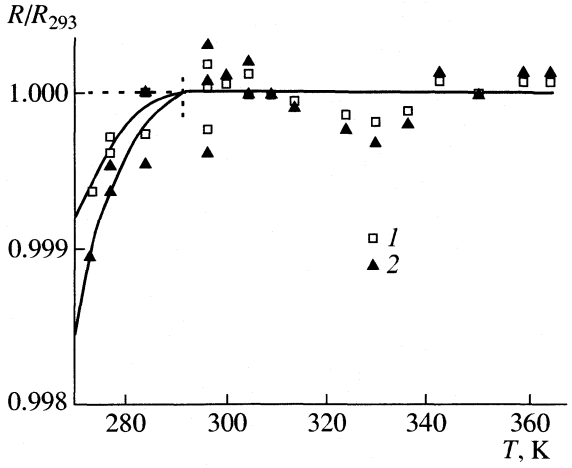


Рис. 4. Зависимости относительного радиуса полости R/R_{293} фенантрена в воде от абсолютной температуры T при $R_{293}/r = 1.0$ (*1*) и 1.1 (*2*).

рафинов (C_5–C_{16}) позволяет сделать вывод о том, что радиус полости молекулы фенантрена R в данном ряду растворителей не зависит от типа растворителя и определяется преимущественно температурой. Условие $\Delta\nu_0 \approx 0$ для данного ряда соединений связано с тем, что в этом случае спектральный сдвиг определяется вкладом только дисперсионных взаимодействий.

На рис. 2 для примера приведена также зависимость Δν от $f(n)$, полученная при различных температурах для раствора фенантрена в бензоле. Точки для растворов бензола существенно отклоняются от зависимостей для *н*-парафинов при тех же температурах, что может быть связано в частности с отличием размеров полостей фенантрена в *н*-парафинах и бензоле.

Угловой коэффициент k в соотношении (1) для *н*-парафинов зависит от абсолютной температуры T примерно по линейному закону (в интервале 293–353 K):

$$k(T),\ \text{см}^{-1} = -4053.1 + 3.47T. \qquad (4)$$

Среднеквадратическая неточность оценки свободного члена равна 0.6 см^{-1}, неточность коэффициента при T – 0.01 $\text{см}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, коэффициент корреляции ρ = 0.999.

Из соотношения (2) можно примерно оценить ход температурной зависимости радиуса полости $R(T)$

$$\frac{R(T)}{R_{293}} = \frac{r}{R_{293}}\Big/\left[2-\left(2-\left(\frac{r}{R_{293}}\right)^3\frac{k(T)}{k_{293}}\right]^{1/3}, \qquad (5)$$

где R_{293} – реперное значение радиуса полости при T = 293.1 K.

К сожалению, данный подход не позволяет определить точное значение R/R_{293}, так как величина r/R_{293} неизвестна. Однако можно предположить, что отношение r/R_{293} не очень сильно отличается от 1. Зависимости $R(T)/R_{293}$, вычисленные из соотношений (4), (5) показаны на вставке к рис. 2. Как видно, радиус полости фенантрена в *н*-парафинах возрастает с увеличением температуры, что вполне естественно отражает изменение структуры растворителей при повышении температуры. Относительное увеличение радиуса полости при повышении температуры на 50 K составляет несколько процентов.

Фенантрен в воде. На рис. 3 приведена зависимость Δν от $f(n)$ для раствора фенантрена в воде, полученная в интервале 273.3–363.6 K. Можно выделить два участка с различным поведением сдвига. В области температур выше комнатной наблюдается практически линейная зависимость Δν от $f(n)$, описываемая уравнением (1) с параметрами $k = -6250 \pm 50$ см^{-1}, $\Delta\nu_0 = 97 \pm 10$ см^{-1} (коэффициент корреляции $\rho \approx 0.998$). При температурах ниже комнатной (в области 273.3–296.3 K) наблюдается явно выраженная нелинейная зависимость (см. вставку к рис. 3).

На рис. 4 представлена температурная зависимость относительного радиуса полости $R(T)/R_{293}$, полученная на основании оценок с помощью формулы (5) и экспериментальных значений $k(R) = (\Delta\nu - \Delta\nu_0)/f(n)$ (см. формулу (1)). Видно, что ра-

диус полости примесных молекул фенантрена R в воде при повышении температуры в интервале 273–293 K увеличивается и затем практически не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что в низкотемпературной области ситуация со структурой и свойствами воды в ближайшей окрестности фенантрена заметно отличается от той, которая имеет место в высокотемпературной области.

Постоянство радиуса полости R при температурах выше комнатной не означает постоянства растворимости. Известно, что растворимость ароматических примесей (бензола, нафталина и более крупных молекул) растет с повышением температуры. В частности для бензола в воде при 296 K наблюдается минимум растворимости [26] (по данным [27] при 291 K), а для нафталина растворимость растет с повышением температуры [27, 28]. Этот факт можно объяснить увеличением концентрации полостей подходящих размеров при тепловом расширении растворителя (см. [3–5]).

Постоянство величины R при температурах выше комнатной может свидетельствовать о том, что водородные связи между молекулами воды в непосредственной близости от фенантрена не претерпевают (или почти не претерпевают) изменений длины при изменении температуры. Слово "почти" означает, что в первой координационной сфере изменение расстояний между молекулами воды при изменении температуры мало по сравнению с аналогичными изменениями вдали от примеси. Последнее возможно, если соседство фенатрена оказывает упрочняющее действие на ближайшие водородные связи. Отметим также, что сам факт температурного сдвига спектра при сохранении размеров полости свидетельствует об уменьшении количества молекул воды в первой гидратной оболочке при увеличении температуры. Полученные результаты подтверждают вывод об упрочнении системы водородных связей в окрестности гидрофобной примеси [29] и находятся в соответствии с данными метода Монте-Карло [30, 31], согласно которым, вблизи гидрофобной примеси или полости структура воды упрочняется, и прочность водородных связей возрастает при увеличении радиуса полости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stillinger F.H.* // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. P. 141.
2. *Pierotti R.A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 717.
3. *Арьев И.А.* // Теор. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. С. 329.
4. *Арьев И.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2036.
5. *Арьев И.А.* // Укр. хим. журн. В печати.
6. *Blokzijl W., Engberts J.B.F.N.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 1545.
7. *Masella M., Flament J.P.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 9105.
8. *Dang L.X.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 620.
9. *Milet A., Struniewez C., Moszynski M. et al.* // Chem. Phys. 2001. V. 271. P. 267.
10. *Арьев И.А., Тарасевич Ю.И.* // Теор. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 686.
11. *Арьев И.А., Дядюша Г.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 37.
12. *McRae E.G.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 562.
13. *Арьев И.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 94.
14. *Арьев И.А., Махлинец Н.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 839.
15. *Арьев И.А., Колодий Ю.В.* // Там же. 1983. Т. 38. С. 620.
16. *Milet A., Moszinski R., Avoird A. van der.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 6811.
17. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
18. *Мирумянц С.О., Демчук Ю.С.* // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. С. 241.
19. *Клар Э.* Полициклические углеводороды. Т. 1. М.: Химия, 1971.
20. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. М.: Госхимиздат, 1960.
21. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987.
22. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
23. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
24. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Editor-in-Chief R.C. West. 66th ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985–1986.
25. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
26. *Dutta-Choudhury M.K., Miljevic N., Hook W.A. van.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1171.
27. *Bohon R.L., Claussen W.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1573.
28. *Bennet D., Canady W.J.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 910.
29. *Ben-Naim A.* Hydrophobic interactions. N.Y.: Plenum press, 1980.
30. *Urahata S., Canuto S.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 311. P. 235.
31. *Tanaka H.* // Ibid. 1998. V.282. P. 133.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 639–642

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.67

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТИТАНА

© 2004 г. Л. Ю. Куприянов, Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, А. Е. Негин

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

Поступила в редакцию 06.12.2002 г.

Исследованы структура, электрофизические и сенсорные свойства фрактально-неоднородных пленок, образованных наночастицами оксидов титана. Показано, что вольтамперные характеристики пленок в области больших значений напряженности приложенного поля проявляют нелинейные особенности, характерные для систем с сильной электрической неоднородностью. При изучении сенсорных свойств пленок выявлено, что при комнатной температуре образцы проявляют высокую чувствительность к полярным молекулам (спирт, ацетон, аммиак) и инертны к неполярным молекулам (водород, метан, октан).

В настоящее время считается общепризнанным, что наночастицы различной химической природы ведут себя в процессах переноса заряда, фотопоглощения, адсорбции и катализа принципиально иначе, чем массивные материалы. Основание для такого утверждения – характерные только для наночастиц, необычные электронные и физико-химические свойства (квантовые размерные эффекты и явления кулоновской блокады при переносе электрона с одной наночастицы на другую [1] и др. Вследствие малой электрической емкости электромагнитные свойства таких частиц оказываются очень чувствительными к адсорбции на их поверхности частиц газовой фазы в заряженной или дипольно-поляризованной форме. Наиболее ярко эти особенности проявляют в случае, когда наночастицы объединены в скоррелированные ансамбли, где они все или их большая часть оказываются связанным друг с другом дальнодействующим электрическим взаимодействием. В этом случае ансамбль наночастиц оказывается самосогласованной системой и изменения электронного состояния любой из частиц оказывает заметное влияние на электронные характеристики ансамбля как целого [2].

Типичными скоррелированными системами наночастиц являются фрактальные кластеры, т.е. гетерогенные системы, обладающие масштабной инвариантностью. Любой малый фрагмент системы при увеличении масштаба воспроизводит пространственную структуру всей системы. Масштабная инвариантность приводит к тому, что расположение, если не всех неоднородностей системы, то очень большой их группы оказывается скоррелированным, хотя чисто визуально структура может восприниматься как беспорядочная. Далее такие агломераты микронных размеров, состоящие из частиц нанометрового размера, мы будем называть фрактальными кластерами.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование физико-химических свойств и нахождение корреляций структура – свойства фрактальных агрегатов оксидных наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимое условие образования фрактальных кластеров наночастиц – неравновесность процессов их агрегации. В данной работе для синтеза пленок был выбран метод испарения мишеней под действием лазерного импульса [3]. Для приготовления пленок использовали проточную установку, основным узлом которой является испарительная камера, в которой проводили импульсное испарение мишени из металлического титана методом лазерной абляции в поток инертного газа низкого давления. Быстрое испарение металла обеспечивало его эффективный перенос в газовую фазу в виде отдельных атомов и кластеров, содержащих от единиц до десятков атомов. Далее в процессе соударений с атомами газа-носителя образовывались наночастицы металла, взвешенные в атмосфере. На втором этапе синтеза в газ-носитель вводили кислород, что обеспечивало окисление наночастиц металла до оксида, а также образование аэрогелей, состоящих из наночастиц оксидов титана со средним размером 20 нм, удерживаемых силами когезии. Последним этапом синтеза было осаждение аэрогелей на охлаждаемые кварцевые подложки с впеченными платиновыми контактами.

Исследования электрофизических и адсорбционных свойств полученных пленок проводили в проточных установках. В качестве газа-носителя использовали предварительно очищенный и про-

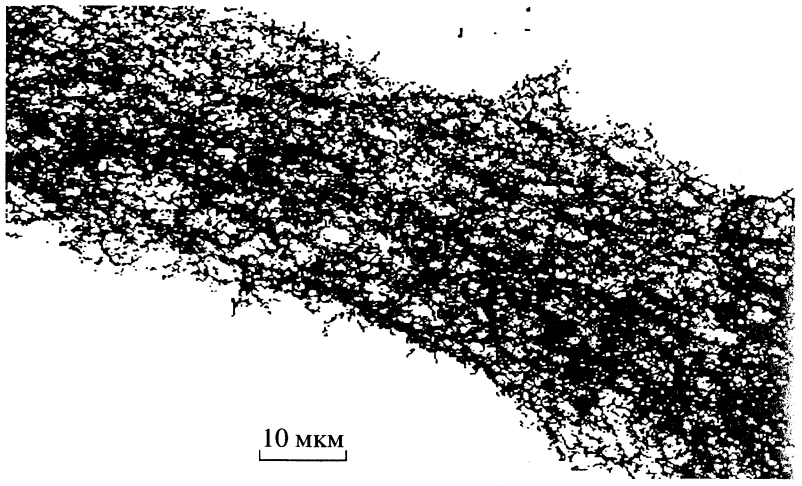


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение участка фрактальной нити, образованной наночастицами оксида титана.

сушенный воздух. При проведении экспериментов, связанных с адсорбцией, активные вещества примешивали в поток воздуха в концентрации 0.1–5.0 мг/см^3 с помощью специально разработанных газосмесительных установок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлено изображение пленки, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что пленки представляют собой ажурные образования, образованные из агрегатов субмикронного размера. Для получения более полной информации об особенностях структуры этих пленок был проведен статистический анализ распределения таких агрегатов методом ячеек или клеток (box method) и путем определения "массы" пленки, ограниченной окружностью переменного радиуса (mass dimension estimation method) [4]. Оказалось, что в рассмотренном двумерном случае распределение неоднородностей является фрактальным с размерностью D, изменяющейся в интервале значений $D = 1.85 \pm 0.05$, т.е. исследуемые пленки следует рассматривать как фрактально-неоднородные системы. Отметим, что полученные значения в пределах ошибки совпадают как со значениями D для фрактальных кластеров, получаемых в процессах ограниченной диффузией агрегации (~1.8), так и с фрактальным размером двумерного перколяционного кластера (~1.89) [4, 5].

Исходное сопротивление пленок на воздухе при комнатной температуре составляет ~10^9 Ом, вольтамперные характеристики (ВАХ) в области малых напряжений имеют квазиомический характер. При больших напряженностях приложенного поля (от десятков до сотен В/см) наблюдались нелинейные ВАХ, удовлетворительно описывающиеся полулогарифмической зависимостью тока (I) от напряженности поля в образце (E): $\ln I \sim E^{0.5}$, характерной для систем с перколяционным механизмом проводимости [6]. Полученные результаты позволяют предположить, что проводимость фрактальной пленки осуществляется по перколяционному кластеру, образованному агрегатами наночастиц, связанными друг с другом высокоомными перемычками, на которых и происходит основное падение напряжения [4]. При освещении пленок в вакууме полным светом лампы ДРШ-500 наблюдается уменьшение (до 20%) исходного сопротивления с быстрым (в течение нескольких секунд) выходом на стационарный уровень, сопровождаемое фотоэмиссией электронов из образца. Кинетика изменения фотоэмиссионного тока симбатна изменению электрического сопротивления пленки. Плотность фототока составляет 10^{-11} А/см^2, что соответствует эмиссии ~10^8 электронов в секунду с 1 см^2 видимой площади поверхности. Уменьшение проводимости пленок при освещении – "отрицательный фотоэффект" – представляется достаточно необычным явлением, так как электропроводность полупроводниковых пленок n-типа (какими являются оксиды титана) при освещении возрастает за счет фотогенерации носителей заряда [7]. На наш взгляд, наиболее вероятной причиной отрицательного фотоэффекта в рассматриваемом случае может быть обрыв токопроводящих путей в перколяционном кластере за счет положительного заряжения отдельных наночастиц в высокоомных перемычках при внешней эмиссии электронов.

Изучение сенсорных свойств фрактально-неоднородных пленок TiO_2 показало, что при комнатной температуре образцы проявляют высокую чувствительность к полярным молекулам (спирт, ацетон, аммиак, озон) и абсолютно инертны к неполярным молекулам (водород, кислород,

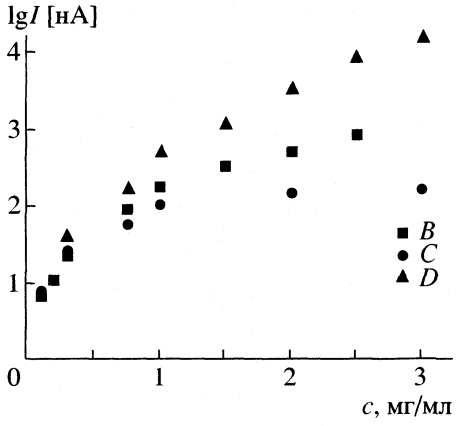


Рис. 2. Изменение тока через фрактальную пленку на основе оксида титана в зависимости от концентрации ацетона (*B*), этанола (*C*) и аммиака (*D*) в воздухе.

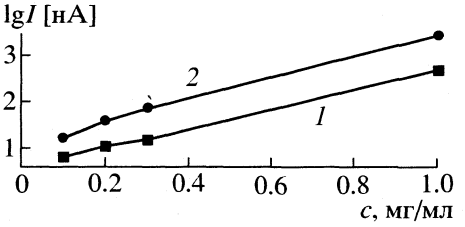


Рис. 3. Изменение тока через фрактальную пленку на основе оксида титана в зависимости от концентрации этанола в воздухе до (*1*) и после освещения (*2*).

метан, октан, бензол). На рис. 2 представлены данные по чувствительности фрактально-неоднородных пленок диоксида титана к некоторым веществам (приложенное напряжение составляет 10 В). Эксперименты по изучению совместного влияния освещения и адсорбции на электрофизические свойства пленок показали, что в результате освещения образцов происходит значительное увеличение чувствительности к полярным молекулам. На рис. 3 приведены данные по чувствительности образцов к этанолу до и после освещения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электрофизические и сенсорные свойства изученных фрактально-неоднородных пленок существенно отличаются от аналогичных свойств массивных образцов и спеченных поликристаллических пленок диоксида титана [8, 9]. В ряде теоретических работ [10, 11] содержатся указания на то, что фрактальная организация агрегатов наночастиц должна приводить к возникновению необычных свойств, таких как аномальное поглощение и локализация света, особый характер диффузии и адсорбции на фрактальной границе сред. Тем не менее в нашем случае нельзя однозначно утверждать, связаны ли обнаруженные эффекты с фрактальностью или же с другими особенностями микроструктуры изученных пленок. На наш взгляд, низкотемпературный адсорбционный отклик электропроводности фрактальных пленок связан, скорее всего, с особенностями механизма токопереноса.

По данным электронной микроскопии пленка состоит из контактирующих друг с другом ажурных нитей, "сплетенных" в свою очередь из нитей меньшего диаметра. Перенос заряда в такой системе, очевидно, осуществляется по некому перколяционному кластеру. Этот кластер образован агрегатами наночастиц, обладающими сравнительно высокой проводимостью, и высокоомными связями в областях контактов между агрегатами, на которых происходит основное падение напряжения [12]. С энергетической точки зрения, переход носителя заряда с одного агрегата наночастиц на другой эквивалентен преодолению энергетического барьера, форма и высота которого зависят от конкретных свойств контакта. Фрактальная пленка является пространственно и энергетически неоднородным объектом, поэтому естественно предположить, что перенос заряда осуществляется по неоднородной разветвленной структуре, характеризующейся большим количеством распределенных по высоте барьеров. Проводимость барьерно-неупорядоченных структур описана в рамках теории перколяции [4, 6, 12]. Согласно этой теории, токоперенос через систему осуществляется по определенному маршруту (бесконечному кластеру), соответствующему уровню протекания для данной напряженности электрического поля в образце. Структура бесконечного кластера определяется системой так называемых ключевых барьеров, высота которых соответствует уровню протекания и на которых происходит основное падение напряжения. Сопротивление на уровне протекания определяется высотой ключевых барьеров и экспоненциально зависит от высоты этих барьеров.

Обладая собственным дипольным моментом, полярные молекулы адсорбируются преимущественно на участках поверхности, характеризующихся большими градиентами локального электрического поля. В нашем случае можно предположить, что это – области контактов агрегатов наночастиц, т.е. места расположения ключевых барьеров. Адсорбция приводит к ослаблению локального поля и соответственно к уменьшению высоты барьеров. Этот процесс сопровождается сильным увеличением проводимости пленок. При малых концентрациях адсорбата, когда адсорбция происходит на энергетически наиболее выгодных центрах (в нашем случае они, вероятно, расположены в областях локализации барьеров), можно ожидать экспоненциальной зависимости проводимости от концентрации активного газа в атмосфере, что и проявляется в эксперименте (см. рис. 2).

Одно из необычных свойств образцов – полная обратимость адсорбционного отклика электропроводности и быстродействие уже при температуре окружающей среды. Такое поведение пленок может быть объяснено в предположении, что изменение электропроводности связано со слабыми формами адсорбции, обусловленными диполь-дипольным взаимодействием адсорбат–адсорбент в области неоднородных локальных полей. Впервые такое явление в атмосфере молекулярного водорода было обнаружено на наноструктурированных пленках на основе смешанных оксидов титана и олова в работе [13]. Там же была предложена модель, согласно которой, высокая чувствительность макросвойств адсорбента к изменению состава газовой атмосферы и обратимость сигнала адсорбционного отклика являются следствием кооперативных процессов перезаряжения в ансамбле скоррелированных нанонеоднородностей различной природы. Данные, полученные на фрактальных оксидных пленках, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что кооперативные эффекты характерны для широкого круга твердотельных наноструктур.

Таким образом, фото- и адсорбционные свойства скоррелированных ансамблей наночастиц во многом определяются кооперативными эффектами, когда изменение зарядового состояния сравнительно небольшого числа наночастиц приводит не только к перестройке токопроводящего кластера и сильному изменению электропроводности, но в ряде случаев также стимулирует адсорбционные процессы. При этом большое значение, по-видимому, имеет топология агрегата наночастиц, которая влияет на процессы переноса заряда и вещества в агрегате. Низкотемпературный адсорбционный отклик фрактально-неоднородных оксидных пленок в перспективе позволит использовать их в качестве газочувствительных элементов для ненагреваемых химических сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32678) и Программы "Физика твердотельных наноструктур".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Averin D.V., Likharev K.K.* // Mesoscopic Phenomena in Solids / Ed. by B.L. Altshuler, P.A. Lee, R.A. Webb. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 173.
2. *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 459.
3. *Лушников А.А., Пахомов А.В., Черняева Г.А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 86.
4. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991.
5. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
6. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
7. *Роуз А.* Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966.
8. *Мясников И.А.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1968. С. 110–132.
9. *Угай Я.А.* Введение в химию полупроводников. М.: Высш. школа, 1975. 301 с.
10. *Maksimenko V.V.* Biophotons and Coherent Systems. M.: Moscow University Press, 2000. P. 151–158.
11. *Максименко В.В., Загайнов В.А., Андреев Г.Б.* // Физика атмосферного аэрозоля. М.: Наука, 1999. С. 245–256.
12. *Stanley H.E.* // J. Phys. 1977. V. A10. P. L211.
13. *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1071.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 643–650

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8:541.135:532.74:541.12.036:541.12.035:517.968

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ПАРНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ LiI

© 2004 г. М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.04.2003 г.

Методом интегральных уравнений рассчитаны парные корреляционные функции концентрированных водных растворов $LiI \cdot nH_2O$ (n = 15, 8, 5) в широком интервале температур (298–623 K) при постоянном давлении (20 МПа). Показано, что повышение температуры приводит к значительному снижению упорядоченности в расположении молекул H_2O в растворах; при этом тетраэдрическая структура воды в системах с n = 15 и 8 существует только до 373 K, а в системе при n = 5 отсутствует уже при стандартной температуре. Установлено, что в растворах всех концентраций нагрев вызывает значительное разрушение первых гидратных оболочек противоионов, причем в случае иона Li^+ данный процесс происходит во всем интервале температур, а в случае иона I^- – только в интервале 473–623 K. Определено, что во всех системах при изменении внешних условий число контактных ассоциатов значительно возрастает, а количество гидроразделенных ионных пар уменьшается.

В последние десятилетия исследования структурных свойств концентрированных водных растворов электролитов при высоких параметрах состояния вызывают огромный интерес, связанный с расширением сфер применимости подобных объектов и созданием совершенно новых химических технологий в теплоэнергетике, гидрометаллургии, минералогии, геохимии, гидротермальном синтезе кристаллов и др. Вследствие дефицита молекул воды и конкуренции ионов за растворитель в концентрированных водно-солевых системах определяющую роль играют взаимодействия ион–вода и ион–ион. Поэтому основное влияние на формирование структуры таких растворов будут оказывать гидратокомплексообразование и ионная ассоциация. Однако данные процессы существенным образом зависят не только от концентрации растворенного вещества, но и от химической природы ионов, а также внешних параметров состояния (см., например, [1–5]).

Настоящая работа посвящена модельному исследованию методом интегральных уравнений структуры концентрированных водных растворов $LiI \cdot nH_2O$ (n = 15, 8, 5) в широком интервале температур (298, 323–623 K, ΔT = 50 K) при постоянном давлении (20 МПа) и является продолжением серии работ по прогнозированию структурных параметров водно-электролитных систем в экстремальных условиях [6–13]. Структурные характеристики растворов были получены численным решением атом-атомного интегрального уравнения Орнштейна–Цернике [14] в гиперцепном приближении. Подробно данное уравнение в теории ионно-молекулярных систем рассмотрено в [15]. Способ численного решения уравнения Орнштейна–Цернике основан на методе, предложенном в [16]. Для воды (взаимодействия WW) была использована SPC-модель [17] с модифицированными параметрами [18]. Взаимодействия ион–вода (IW) описывались суммой потенциалов Леннард-Джонса (короткодействующая часть) и кулоновского (дальнодействующая часть). Для ионионных взаимодействий (II) был выбран потенциал Хаггинса–Майера:

$$U_{ij} = q_i q_j / r + B_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6,$$

где q_i – заряд i-го иона на расстоянии r от j-го иона, а параметры B_{ij}, C_{ij}, ρ_{ij} получены нами из данных [19]:

$$B_{++} = 7.99 \times 10^{-18} \text{ Дж}, \quad B_{+-} = 2.615 \times 10^{-17} \text{ Дж},$$

$$B_{--} = 4.956 \times 10^{-16} \text{ Дж},$$

$$C_{++} = 7.3 \times 10^{-27} \text{ Дж нм}^6, \quad C_{+-} = 3.3 \times 10^{-25} \text{ Дж нм}^6,$$

$$C_{--} = 4.03 \times 10^{-23} \text{ Дж нм}^6,$$

$$\rho_{++} = 0.0342 \text{ нм}, \quad \rho_{+-} = 0.0430 \text{ нм}, \quad \rho_{--} = 0.0386 \text{ нм}.$$

Здесь подстрочными символами "+" и "–" обозначены соответственно катион (Li^+) и анион (I^-). В результате расчетов для исследованных растворов LiI были получены парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{ij}(r)$. Влияние температуры на структурные характеристики систем обсуждалось на основании анализа изменений ПКФ, координационных чисел частиц:

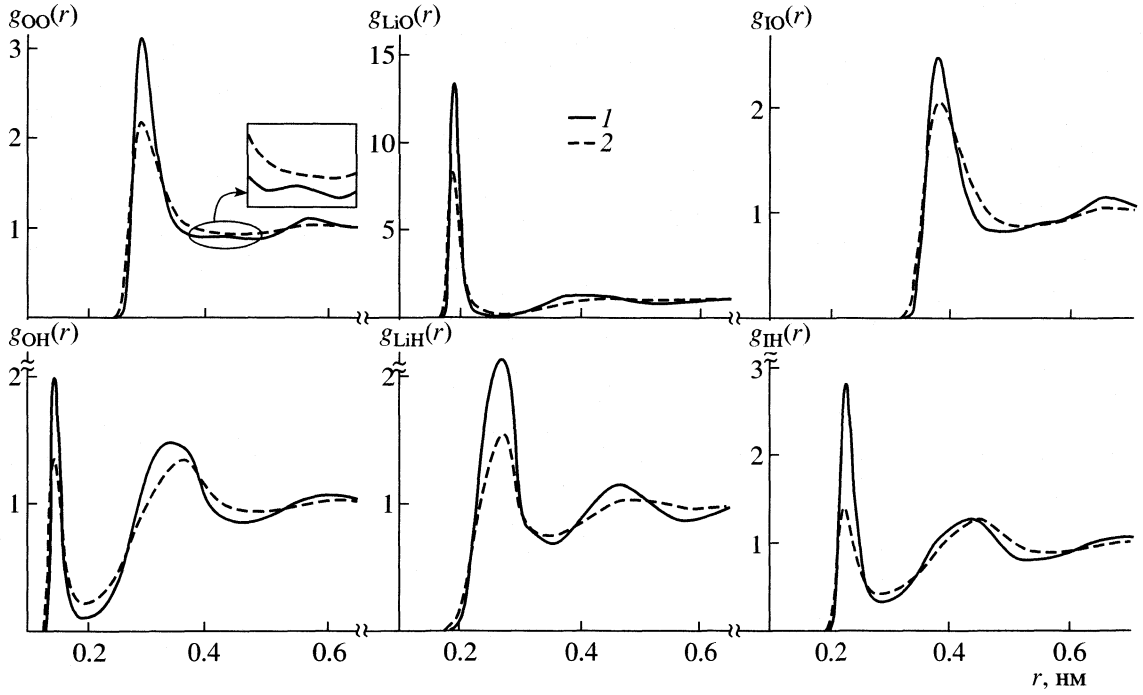


Рис. 1. ПКФ для раствора LiI · $15H_2O$ при p = 20 МПа и T = 298 (*1*) и 623 K (*2*).

$$n_{ij} = 4\pi\rho_i \int_0^{rmi} g_{ij}(r) r^2 dr$$

и их относительного изменения:

$$\Delta n_{ij} = \frac{n_{ij}^T - n_{ij}^{298}}{n_{ij}^{298}} \times 100\%.$$

Здесь r_{mi} (i = 1; 2) – положения первого или второго минимумов функции $g_{ij}(r)$; n_{ij}^T – значение координационного числа частицы при температуре, отличной от стандартной. В случае корреляций W–W: ρ – плотность воды, $g_{ij}(r) \equiv g_{WW}(r)$, r_{mi} – положение соответствующего минимума функций $g_{WW}(r)$. При расчетах гидратных чисел ионов: ρ – плотность воды, $g_{ij}(r) \equiv g_{IW}(r)$, r_{m1} – положение первого минимума функций $g_{IW}(r)$. При нахождении количества ионных ассоциатов: ρ – плотность ионов, $g_{ij}(r) \equiv g_{LiI}(r)$, r_{m1} – положение соответствующего минимума функций $g_{LiI}(r)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1–3 приведены характеристические значения ряда структурных параметров растворов LiI в изученном интервале температур. В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены ПКФ $g_{WW}(r)$ и $g_{IW}(r)$ для системы LiI · $15H_2O$, на рис. 2 – функции $g_{LiI}(r)$ для растворов всех концентраций. В силу близости значений $g_{ij}(r)$ на рисунках приведены ПКФ только для двух крайних температур (298 и 623 K). На рис. 3 даны температурные зависимости координационных чисел частиц в исследованных растворах.

Корреляции вода–вода (W–W). Как видно из полученных данных (табл. 1, 2, рис. 1), для систем LiI · $15H_2O$ и LiI · $8H_2O$ с ростом температуры наблюдается заметное уменьшение интенсивности основного пика функции $g_{OO}(r)$ на расстоянии 0.290 нм, соответствующем расстоянию между молекулами воды – ближайшими соседями. Второй пик в области 0.420–0.450 нм, определяемый взаимодействиями между молекулами, расположенными в узлах тетраэдрической сетки воды, существует лишь до 373 K. При нагреве первый минимум на рассматриваемой ПКФ исчезает, а второй пик "размывается" (табл. 1, 2), что свидетельствует об исчезновении тетраэдрической структуры растворителя при температурах выше 373 K.

Поскольку при T = 423 K первый минимум на $g_{OO}(r)$ уже отсутствует, а второй пик "размыт", становится невозможным установить число молекул воды – ближайших соседей $n_{OO}^{(I)}$ при T > 373 K (рис. 3). Тем не менее, характер структурных изменений может быть оценен на основании величины $n_{OO}^{(I+II)}$, взятой по положению второго минимума функции $g_{OO}(r)$ и равной сумме значений $n_{OO}^{(I)}$ и $n_{OO}^{(II)}$. Данная величина в интервале 298–623 K

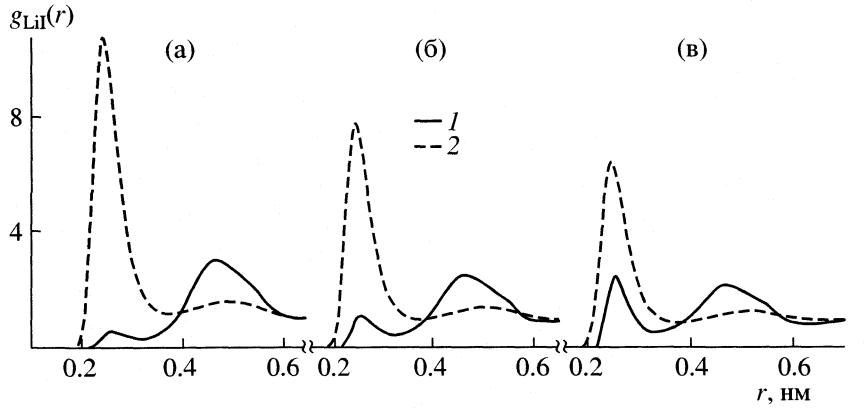


Рис. 2. ПКФ для растворов LiI · nH$_2$O при p = 20 МПа и T = 298 (*1*) и 623 K (*2*), n = 15 (а), 8 (б) и 5(в).

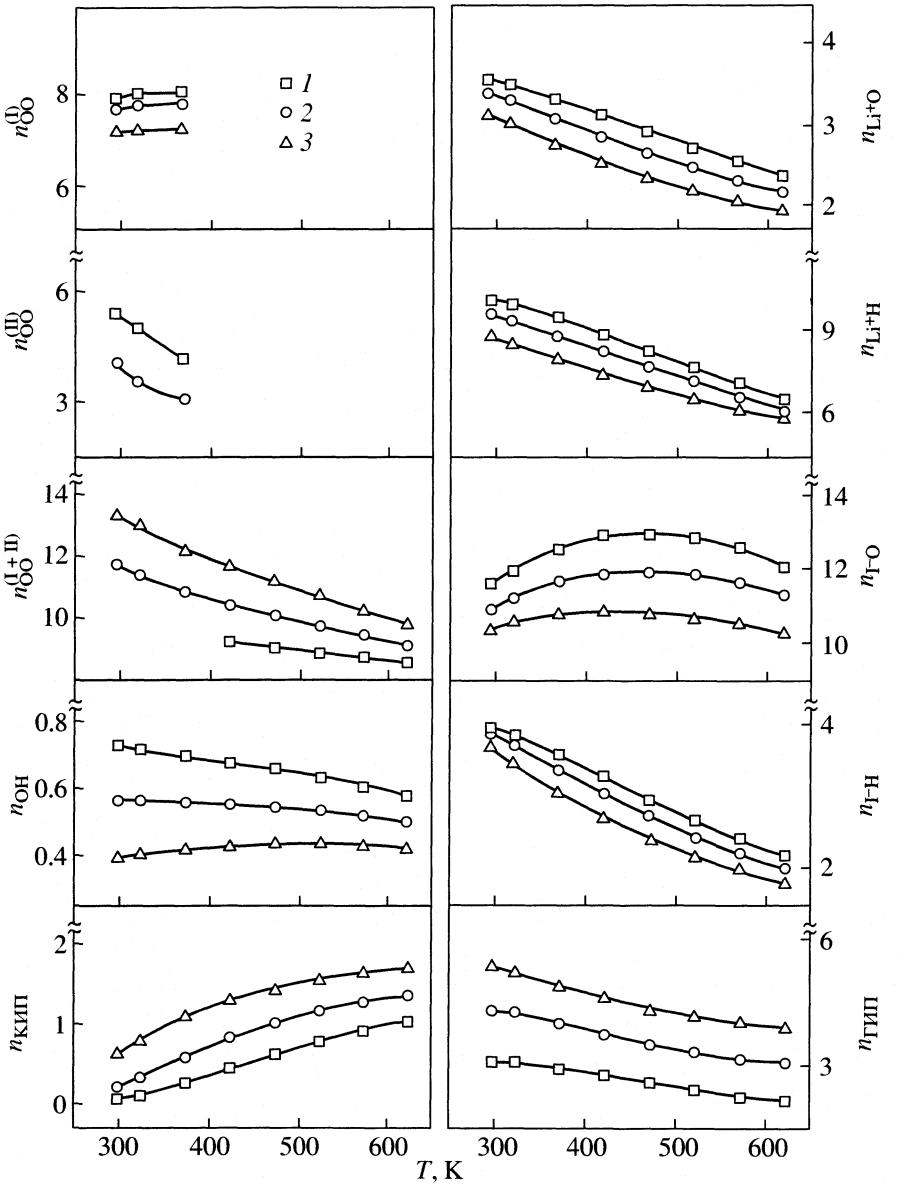


Рис. 3. Температурные зависимости координационных чисел частиц в растворах: LiI · nH$_2$O, n = 15 (*1*), 8 (*2*) и 5 (*3*).

Таблица 1. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы $LiI \cdot 15H_2O$ в условиях нагрева (298–623 K) при $p = 20$ МПа (r_{Mi} – положение i-го максимума, r_{mi} – положение i-го минимума)

Параметр	298 K	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
$g_{OO}(r_{M1})$	3.108 (0.290)	3.008 (0.290)	2.833 (0.290)	2.678 (0.290)	2.538 (0.290)	2.407 (0.292)	2.289 (0.292)	2.183 (0.292)
$g_{OO}(r_{m1})$	0.890 (0.396)	0.890 (0.400)	0.892 (0.408)	нет	нет	нет	нет	нет
$n_{OO}^{(I)}$	7.94	8.02	8.05	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	0.901 (0.428)	0.897 (0.428)	0.893 (0.426)	нет	нет	нет	нет	нет
$g_{OO}(r_{m2})$	0.872 (0.480)	0.875 (0.478)	0.879 (0.474)	0.885 (0.472)	0.892 (0.470)	0.901 (0.472)	0.910 (0.472)	0.919 (0.474)
$n_{OO}^{(II)}$	5.4	4.97	4.13	–	–	–	–	–
$n_{OO}^{(I+II)}$	13.34	12.99	12.18	11.77	11.19	10.8	10.22	9.73
$g_{OH}(r_{M1})$	1.987 (0.146)	1.881 (0.146)	1.718 (0.144)	1.605 (0.144)	1.521 (0.144)	1.458 (0.144)	1.411 (0.144)	1.372 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.100 (0.194)	0.114 (0.194)	0.140 (0.194)	0.163 (0.194)	0.182 (0.196)	0.198 (0.196)	0.211 (0.196)	0.223 (0.196)
n_{OH}	0.73	0.71	0.69	0.67	0.65	0.63	0.60	0.57
$g_{LiO}(r_{M1})$	13.372 (0.190)	12.764 (0.190)	11.645 (0.190)	10.642 (0.188)	9.860 (0.188)	9.224 (0.188)	8.707 (0.188)	8.299 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.055 (0.258)	0.066 (0.258)	0.088 (0.260)	0.107 (0.262)	0.123 (0.264)	0.137 (0.264)	0.150 (0.266)	0.162 (0.268)
n_{LiO}	3.56	3.49	3.32	3.13	2.92	2.72	2.53	2.36
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.131 (0.268)	2.076 (0.268)	1.967 (0.270)	1.858 (0.272)	1.755 (0.272)	1.668 (0.272)	1.597 (0.272)	1.540 (0.272)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.681 (0.352)	0.692 (0.352)	0.710 (0.352)	0.722 (0.350)	0.730 (0.350)	0.735 (0.350)	0.737 (0.350)	0.738 (0.350)
n_{LiH}	10.18	9.97	9.50	8.82	8.23	7.64	7.06	6.50
$g_{IO}(r_{M1})$	2.480 (0.376)	2.483 (0.376)	2.453 (0.376)	2.393 (0.376)	2.315 (0.376)	2.232 (0.378)	2.156 (0.378)	2.064 (0.380)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.815 (0.478)	0.826 (0.482)	0.839 (0.490)	0.846 (0.498)	0.851 (0.504)	0.857 (0.510)	0.865 (0.516)	0.873 (0.520)
n_{IO}	11.61	11.99	12.57	12.93	12.97	12.84	12.58	12.08
$g_{IH}(r_{M1})$	2.816 (0.224)	2.646 (0.224)	2.348 (0.222)	2.085 (0.222)	1.855 (0.222)	1.674 (0.222)	1.531 (0.222)	1.413 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.319 (0.288)	0.341 (0.288)	0.373 (0.288)	0.393 (0.288)	0.402 (0.286)	0.406 (0.286)	0.405 (0.286)	0.403 (0.286)
n_{IH}	3.97	3.85	3.58	3.28	2.93	2.65	2.39	2.16
$g_{LiI}(r_{M1})$	0.555 (0.260)	0.965 (0.258)	2.222 (0.254)	3.890 (0.250)	5.611 (0.248)	7.380 (0.246)	9.074 (0.244)	10.697 (0.244)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.307 (0.318)	0.431 (0.322)	0.687 (0.332)	0.900 (0.342)	1.043 (0.350)	1.127 (0.358)	1.162 (0.368)	1.168 (0.376)
$n_{КИП}$	0.07	0.12	0.26	0.45	0.62	0.78	0.93	1.03
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.983 (0.468)	2.863 (0.468)	2.609 (0.468)	2.347 (0.470)	2.096 (0.472)	1.880 (0.476)	1.699 (0.482)	1.555 (0.490)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.985 (0.632)	0.970 (0.636)	0.949 (0.640)	0.937 (0.648)	0.931 (0.656)	0.931 (0.666)	0.938 (0.676)	0.950 (0.692)
$n_{ГИП}$	3.12	3.09	2.94	2.77	2.59	2.41	2.24	2.14

Таблица 2. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы $LiI \cdot 8H_2O$ в условиях нагрева (298–623 K) при p = 20 МПа (r_{Mi} – положение i-го максимума, r_{mi} – положение i-го минимума)

Параметр	298 K	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
$g_{OO}(r_{M1})$	3.329 (0.290)	3.212 (0.290)	3.009 (0.290)	2.839 (0.290)	2.691 (0.290)	2.557 (0.290)	2.435 (0.290)	2.325 (0.290)
$g_{OO}(r_{m1})$	0.861 (0.402)	0.862 (0.406)	0.868 (0.412)	нет	нет	нет	нет	нет
$n_{OO}^{(I)}$	7.70	7.76	7.78	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	0.871 (0.434)	0.868 (0.434)	0.870 (0.432)	нет	нет	нет	нет	нет
$g_{OO}(r_{m2})$	0.859 (0.474)	0.860 (0.470)	0.864 (0.468)	0.870 (0.466)	0.878 (0.466)	0.886 (0.466)	0.895 (0.468)	0.904 (0.470)
$n_{OO}^{(II)}$	4.04	3.55	3.06	–	–	–	–	–
$n_{OO}^{(I+II)}$	11.74	11.3	10.84	10.40	10.06	9.69	9.39	9.06
$g_{OH}(r_{M1})$	1.682 (0.146)	1.606 (0.146)	1.499 (0.146)	1.424 (0.144)	1.370 (0.144)	1.323 (0.144)	1.283 (0.144)	1.248 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.098 (0.194)	0.112 (0.194)	0.138 (0.194)	0.162 (0.194)	0.182 (0.194)	0.200 (0.194)	0.215 (0.194)	0.228 (0.194)
n_{OH}	0.56	0.56	0.55	0.55	0.54	0.53	0.51	0.49
$g_{LiO}(r_{M1})$	14.395 (0.190)	13.629 (0.190)	12.179 (0.190)	11.026 (0.188)	10.059 (0.188)	9.291 (0.188)	8.662 (0.188)	8.156 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.053 (0.258)	0.063 (0.260)	0.081 (0.260)	0.098 (0.262)	0.112 (0.264)	0.125 (0.264)	0.138 (0.266)	0.150 (0.268)
n_{LiO}	3.40	3.31	3.08	2.86	2.65	2.47	2.30	2.16
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.301 (0.270)	2.227 (0.270)	2.070 (0.272)	1.929 (0.272)	1.800 (0.272)	1.697 (0.272)	1.611 (0.272)	1.540 (0.272)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.711 (0.352)	0.720 (0.352)	0.734 (0.352)	0.743 (0.352)	0.749 (0.352)	0.752 (0.352)	0.753 (0.350)	0.753 (0.350)
n_{LiH}	9.63	9.39	8.81	8.26	7.69	7.17	6.57	6.12
$g_{IO}(r_{M1})$	2.573 (0.376)	2.567 (0.376)	2.519 (0.376)	2.453 (0.376)	2.374 (0.376)	2.294 (0.376)	2.218 (0.378)	2.143 (0.378)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.838 (0.480)	0.843 (0.484)	0.843 (0.492)	0.840 (0.498)	0.837 (0.504)	0.839 (0.510)	0.843 (0.514)	0.849 (0.518)
n_{IO}	10.94	11.26	11.71	11.89	11.92	11.87	11.63	11.32
$g_{IH}(r_{M1})$	3.104 (0.224)	2.882 (0.224)	2.468 (0.222)	2.134 (0.222)	1.850 (0.222)	1.639 (0.222)	1.475 (0.222)	1.342 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.341 (0.288)	0.361 (0.288)	0.389 (0.288)	0.407 (0.288)	0.416 (0.288)	0.420 (0.286)	0.421 (0.286)	0.420 (0.286)
n_{IH}	3.90	3.74	3.37	3.04	2.72	2.42	2.19	1.98
$g_{LiI}(r_{M1})$	1.060 (0.256)	1.682 (0.254)	3.021 (0.252)	4.405 (0.248)	5.395 (0.248)	6.307 (0.246)	7.052 (0.246)	7.710 (0.244)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.384 (0.326)	0.495 (0.330)	0.675 (0.340)	0.803 (0.348)	0.875 (0.354)	0.915 (0.362)	0.930 (0.368)	0.932 (0.376)
$n_{КИП}$	0.21	0.33	0.58	0.83	1.00	1.16	1.26	1.35
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.442 (0.468)	2.329 (0.468)	2.084 (0.470)	1.867 (0.474)	1.679 (0.480)	1.531 (0.486)	1.416 (0.496)	1.332 (0.512)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.847 (0.626)	0.845 (0.630)	0.852 (0.634)	0.864 (0.636)	0.881 (0.642)	0.898 (0.648)	0.916 (0.656)	0.934 (0.670)
$n_{ГИП}$	4.30	4.25	4.01	3.73	3.51	3.29	3.14	3.07

Таблица 3. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы $LiI \cdot 5H_2O$ в условиях нагрева (298–623 K) при p = 20 МПа (r_{Mi} – положение i-го максимума, r_{mi} – положение i-го минимума)

Параметр	298 K	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
$g_{OO}(r_{M1})$	3.579 (0.290)	3.444 (0.288)	3.217 (0.288)	3.031 (0.288)	2.872 (0.288)	2.736 (0.290)	2.616 (0.290)	2.506 (0.290)
$g_{OO}(r_{m1})$	0.817 (0.404)	0.822 (0.408)	0.837 (0.414)	нет	нет	нет	нет	нет
$n_{OO}^{(I)}$	7.16	7.20	7.22	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
$g_{OO}(r_{m2})$	нет	нет	нет	0.850 (0.458)	0.860 (0.462)	0.869 (0.464)	0.879 (0.466)	0.888 (0.468)
$n_{OO}^{(II)}$	–	–	–					
$n_{OO}^{(I+II)}$	–	–	–	9.02	8.98	8.84	8.68	8.50
$g_{OH}(r_{M1})$	1.281 (0.146)	1.261 (0.146)	1.238 (0.146)	1.218 (0.144)	1.197 (0.144)	1.175 (0.144)	1.147 (0.144)	1.120 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.092 (0.192)	0.107 (0.192)	0.134 (0.192)	0.160 (0.192)	0.183 (0.192)	0.203 (0.192)	0.220 (0.192)	0.235 (0.192)
n_{OH}	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43	0.42	0.42
$g_{LiO}(r_{M1})$	15.208 (0.190)	14.244 (0.190)	12.544 (0.188)	11.227 (0.188)	10.174 (0.188)	9.268 (0.188)	8.555 (0.188)	7.970 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.048 (0.258)	0.056 (0.260)	0.072 (0.262)	0.086 (0.262)	0.100 (0.264)	0.113 (0.266)	0.127 (0.266)	0.140 (0.268)
n_{LiO}	3.14	3.02	2.78	2.55	2.36	2.20	2.06	1.94
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.429 (0.272)	2.333 (0.272)	2.140 (0.272)	1.969 (0.272)	1.831 (0.274)	1.710 (0.274)	1.616 (0.274)	1.537 (0.274)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.739 (0.352)	0.746 (0.352)	0.757 (0.352)	0.763 (0.352)	0.766 (0.352)	0.767 (0.352)	0.767 (0.352)	0.767 (0.352)
n_{LiH}	8.84	8.57	7.99	7.44	6.96	6.51	6.13	5.77
$g_{IO}(r_{M1})$	2.701 (0.376)	2.679 (0.376)	2.607 (0.376)	2.521 (0.376)	2.437 (0.376)	2.352 (0.376)	2.276 (0.376)	2.205 (0.376)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.847 (0.484)	0.844 (0.488)	0.832 (0.494)	0.820 (0.500)	0.814 (0.504)	0.812 (0.508)	0.813 (0.512)	0.817 (0.514)
n_{IO}	10.38	10.62	10.81	10.89	10.80	10.67	10.53	10.27
$g_{IH}(r_{M1})$	3.300 (0.224)	3.010 (0.224)	2.503 (0.222)	2.103 (0.222)	1.811 (0.222)	1.575 (0.222)	1.405 (0.222)	1.273 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.362 (0.288)	0.380 (0.288)	0.405 (0.288)	0.420 (0.288)	0.429 (0.286)	0.434 (0.286)	0.437 (0.286)	0.438 (0.284)
n_{IH}	3.68	3.47	3.06	2.71	2.39	2.15	1.96	1.76
$g_{LiI}(r_{M1})$	2.409 (0.252)	3.208 (0.252)	4.395 (0.250)	4.099 (0.248)	5.685 (0.246)	5.843 (0.246)	6.107 (0.246)	6.326 (0.244)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.498 (0.336)	0.578 (0.340)	0.689 (0.346)	0.753 (0.352)	0.793 (0.360)	0.810 (0.364)	0.819 (0.370)	0.821 (0.376)
$n_{КИП}$	0.63	0.79	1.10	1.29	1.43	1.56	1.63	1.69
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.117 (0.468)	1.994 (0.470)	1.765 (0.474)	1.582 (0.480)	1.447 (0.488)	1.349 (0.500)	1.285 (0.516)	1.237 (0.524)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.788 (0.622)	0.796 (0.624)	0.820 (0.628)	0.850 (0.630)	0.878 (0.632)	0.908 (0.638)	0.932 (0.658)	0.947 (0.702)
$n_{ГИП}$	5.38	5.23	4.93	4.61	4.32	4.17	4.01	3.89

в растворе $LiI \cdot 15H_2O$ уменьшается на 25.5%, а в растворе $LiI \cdot 8H_2O$ – на 22.8% (рис. 3).

Нагрев высококонцентрированного раствора $LiI \cdot 5H_2O$ (табл. 3) также приводит к уменьшению высоты первого пика на функции $g_{OO}(r)$. Однако в этом случае тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре (отсутствует пик в области 0.430–0.440 нм). Кроме того, с повышением температуры происходит размытие первого минимума, который при $T > 373$ K оказывается в области, где должен находиться второй минимум (табл. 3). Поэтому в интервале температур 423–623 K структурные изменения так же, как и в случае менее концентрированных растворов, оценивались при помощи величины $n_{OO}^{(I+II)}$. Ее значение в рассматриваемом температурном диапазоне уменьшилось на 5.8%.

Подобный характер изменения величин $n_{OO}^{(I+II)}$ в системах $LiI–H_2O$, а также уменьшение амплитуды корреляции O–O и уширение первого пика ПКФ $g_{OO}(r)$ свидетельствуют о существенном снижении упорядоченности в структуре воды в растворах с ростом температуры. К аналогичным выводам пришли и авторы [20–22], которые исследовали влияние температуры на ближний порядок в жидкой воде рентгенодифракционным методом.

Для всех растворов с ростом температуры на функциях $g_{OH}(r)$ наблюдаются существенное снижение высоты основного пика, его уширение и незначительное смещение положения первого максимума в сторону меньших расстояний (рис. 1, табл. 1–3). Кроме того, заметно уменьшается глубина первого минимума. В результате в менее концентрированных системах нагрев вызывает заметное сокращение числа межмолекулярных водородных связей (на 21.6% – в растворе $LiI \cdot 15H_2O$ и на 12.6% – в растворе $LiI \cdot 8H_2O$). В то же время для высококонцентрированного раствора LiI прослеживаются иные тенденции в изменении n_{OH}: с ростом температуры данная величина возрастает на 6.4% (рис. 3). Предположительно подобное температурное поведение n_{OH} может быть связано с очень высокой концентрацией данного раствора и уже отмечалось нами ранее для систем $LiCl \cdot 3H_2O$ [11] и $LiBr \cdot 4H_2O$ [23].

Корреляции ион–вода (I–W). Во всех исследованных системах повышение температуры приводит к существенному снижению основных пиков функций $g_{LiW}(r)$ и $g_{IW}(r)$ (табл. 1–3, рис. 1). Кроме того, наблюдается смещение положений максимумов: в случае корреляций Li–O и I–H – в сторону меньших расстояний, в случае корреляций Li–H и I–O – в сторону бóльших расстояний. В результате в околокритической области количество молекул воды в ближнем окружении иона Li^+ (n_{LiW}) снижается более чем на 30% (рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах LiI с повышением температуры происходит значительное разрушение первой гидратной оболочки катиона.

Как видно из рис. 3, характер изменения величины n_{IH} подобен характеру изменения n_{LiW}. В то же время влияние температуры на величину n_{IO} не является однонаправленным (табл. 1–3, рис. 3). Во всех растворах сначала происходит ее увеличение: до 473 K – в системах $LiI \cdot 15H_2O$ (Δn_{IO} = = 11.7%) и $LiI \cdot 8H_2O$ (Δn_{IO} = 9%), до T = 423 K – в системе $LiI \cdot 5H_2O$ (Δn_{IO} = 5%). Затем с дальнейшим нагревом до 623 K эта величина уменьшается: на 7% – в растворе $LiI \cdot 15H_2O$, на 5% – в растворе $LiI \cdot 8H_2O$, на 5.7% – в растворе $LiI \cdot 5H_2O$ (рис. 3). Таким образом, до T = 423–473 K в растворах иодида лития наблюдается усиление структурированности в ближнем окружении иона I^-, однако, дальнейшее повышение температуры начинает вызывать разрушение первой гидратной оболочки аниона.

Корреляции катион–анион ($Li^+–I^-$). ПКФ $g_{LiI}(r)$ для всех систем имеют два хорошо разрешенных пика (рис. 2, табл. 1–3): первый (в области 0.252–0.260 нм) – характеризует присутствие в системах контактных ионных пар (КИП) Li–I, второй (на расстоянии 0.468 нм) свидетельствует о наличии в растворах гидраторазделенных ионных пар (ГИП) $Li^+–H_2O–I^-$. Сравнение величин $n_{КИП}$ и $n_{ГИП}$ показывает, что при 298 K вероятность образования КИП во всех растворах крайне низка, более предпочтительно образование ГИП.

Повышение температуры приводит к значительному увеличению высоты и ширины основного пика функций $g_{LiI}(r)$. При этом наблюдается смещение положения первого максимума в сторону меньших r, а положения первого минимума – в область бóльших r. В то же время нагрев вызывает почти двукратное уменьшение интенсивности второго пика на ПКФ $g_{LiI}(r)$. Подобные функциональные изменения сопровождаются сдвигом положений второго максимума и второго минимума в область бóльших расстояний (табл. 1–3).

Рост температуры вызывает резкое увеличение количества КИП – в 14.7, 6.4, 2.7 раза соответственно при n = 15, 8 и 5. Одновременно происходит снижение доли ГИП на 31.3, 28.6, 27.7% (рис. 3). Как видно из приведенных данных, влияние на ионную ассоциацию температуры максимально в случае менее концентрированной системы. Отметим также, что характер температурной зависимости ионной ассоциации в растворах LiI аналогичен полученному нами для концентрированных водных растворов LiCl [10, 11] и хорошо согласуется с результатами исследований подобных систем методом молекулярной динамики [24].

Таким образом, повышение температуры вызывает значительное снижение упорядоченности в расположении молекул воды в растворах $LiI \cdot 15H_2O$ и $LiI \cdot 8H_2O$. При этом происходит ослабление межмолекулярного Н-связывания, а тетраэдрическая структура растворителя существует только до 373 K. В растворе $LiI \cdot 5H_2O$ тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре, а число межмолекулярных Н-связей растет, что может быть связано с высокой концентрацией данной системы. В растворах всех концентраций нагрев вызывает значительное разрушение первых гидратных оболочек противоионов, причем в случае иона Li^+ данный процесс происходит во всем интервале температур, а в случае иона I^- – в интервале 473–623 K. Кроме того, во всех системах при изменении внешних условий число контактных ассоциатов значительно возрастает, а количество гидраторазделенных пар уменьшается. Как установлено в ходе исследований, наибольшему влиянию температуры подвержена структура наименее концентрированного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32278).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. N.Y.: Wiley&Sons, 1999. V. 109. P. 115.
2. *Валяшко В.М.* // Проблемы современной химии координационных соединений. М., 1993. № 11. С. 75.
3. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 269 с.
4. *Лященко А.К.* // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 93.
5. *Mitton D.B., Orzalli J.C., Latanision R.M.* // Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry / Ed. by H.J. White, J.V. Sengers, D.B. Neumann, J.C. Bellow. N.Y.: Begell House, 1995. P. 638.
6. *Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. P. 123.
7. *Федотова М.В., Тростин В.Н., Кузнецов В.В.* // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 52.
8. *Оларин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 10. С. 1625.
9. *Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1025.
10. *Оларин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 897.
11. *Оларин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 873.
12. *Федотова М.В., Оларин Р.Д., Тростин В.Н.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 511.
13. *Оларин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Там же. 2002. Т. 43. № 3. С. 504.
14. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
15. *Калюжный Ю.В., Федотова М.В., Головко М.Ф., Тростин В.Н.* // Препр. Ин-та физики конденсир. систем АН Украины. Львов, 1994. ИФКС-93-27Р. 25 с.
16. *Labic S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56, № 3. P. 709.
17. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // Jerusalem Symp. on Quantum Chem. and Biochem. / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
18. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
19. *Fumi F.G., Tosi M. P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 1. P. 31.
20. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 911.
21. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
22. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 74.
23. *Грибков А.А., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Тез. докл. Межд. конф. "Кристаллизация в наносистемах". Иваново, 2002. С. 157.
24. *Cui S.T., Harris J.G.* // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 17. P. 2749.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 651–654

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.614.2

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–АКРИЛАМИД–ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО

© 2004 г. М. В. Григорян, Дж. Д. Григорян, Дж. Г. Чшмаритян, Г. С. Симонян, Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян

Ереванский государственный университет

E-mail: norbey@ysu.am

Поступила в редакцию 05.07.2002 г.

Методами вискозиметрии, кондуктометрии, измерения поверхностного натяжения и УФ-спектроскопии изучены межмолекулярные взаимодействия в системе вода–акриламид–ионное (алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ – Е-30, додецилтриметил аммоний бромид – ДТАБ) и неионное (полиоксиэтилированный гексадеканол – ОС-20) поверхностно-активное вещество (ПАВ) при 303 K. Показано, что ПАВ и добавки (мочевина, этанол, K_2SO_4, полиакриламид) смещают существующее в водных растворах акриламида равновесие мономер ⟷ димер вправо, причем это влияние в случае неионного ПАВ (ОС-20) менее существенно, чем в случае ионных ПАВ. Установлено, что акриламид практически не влияет на критическую концентрацию мицеллобразования изученных ПАВ, однако, он приводит к декомпактизации мицелл ОС-20 и компактизации мицелл Е-30. На основании полученных результатов объяснены некоторые кинетические закономерности, установленные при полимеризации акриламида в прямых эмульсиях, стабилизированных изученными нами ПАВ.

В работе [1] нами показано, что в прямых эмульсиях зависимость скорости полимеризации акриламида (А) от концентрации ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) изображается кривой максимума; а в случае неионного ПАВ с увеличением его концентрации скорость полимеризации монотонно увеличивается, стремясь к предельному значению. Помимо других факторов, действующих на кинетику полимеризации, необходимо учесть и роль межмолекулярных взаимодействий, поскольку реакционная способность молекул реагентов зависит как от их природы, так и от свойств микроокружения. С этой точки зрения, необходимо изучение взаимодействия между молекулами компонентов эмульсионной полимеризационной системы.

В данной работе методами кондуктометрии, вискозиметрии, измерения поверхностного натяжения и УФ-спектроскопии изучены межмолекулярные взаимодействия в системе вода–акриламид–добавки (ионные и неионные ПАВ, полиакриламид (ПА), сульфат калия, этанол, мочевина). Выбор каждой добавки аргументирован.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики измерений вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения и спектральных исследований описаны в [2, 3]. Критическую концентрацию мицеллобразования (ККМ) определяли из изотерм электропроводности и поверхностного натяжения. Опыты проводили при 303 ± 0.05 K, а спектральные исследования – при комнатной температуре.

В работе использовали ПАВ, ранее применяемые нами [1] в качестве стабилизаторов эмульсии при полимеризации акриламида: анионный – алкилсульфонат натрия фирмы "VEB–Leuna" среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30), катионный – додецилтриметиламмоний бромид $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Br^-$ (ДТАБ) фирмы "Aldrich–Chemical Co." и неионный – полиоксиэтилированный гексадеканол $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$ (ОС-20). Перед использованием указанные ПАВ (кроме ДТАБ) очищали экстракцией из спиртоэфирной смеси и высушивали под вакуумом [4]. Основное вещество в образцах ПАВ не менее 99%.

Акриламид фирмы "Aldrich–Chemical Co." с чистотой 99% использовали без дополнительной очистки. Применяли синтезированный нами полиакриламид со средней молекулярной массой 360000. Использовали сульфат калия (х.ч.), мочевина (х.ч.) и абсолютный этанол. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

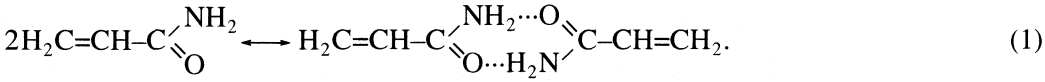
Известно [5], что в водных растворах изученных ПАВ при их концентрациях выше ККМ образуются мицеллы. Естественно, что, с одной стороны, акриламид может привести к изменению не только природы и степени межмолекулярных взаимодействий, но также и к изменению ККМ. С другой стороны, в водной среде может находиться как в мономерном, так и ассоциированном состо-

Значения пороговой концентрации димеризации акриламида ($c_п$, моль/л), определенные из изотерм электропроводности при 303 K и различных концентрациях добавок ($c_д$, моль/л)

Добавка	$c_д \times 10^{-3}$	$c_п$	Добавка	$c_д \times 10^{-3}$	$c_п$	Добавка	$c_д \times 10^{-3}$	$c_п$
–	0	0.75	ДТАБ	0.52	0.60	ОС-20	0.29	0.72
Этанол	80	0.30		30	0.15		0.81	0.67
	140	0.15	K_2SO_4	0.36	0.50	ПАА	30 (мас. %)	0.46

Примечание. ККМ для ДТАБ и ОС-20 равна 1.47×10^{-4} и 0.47×10^{-3} моль/л соответственно.

янии, в частности, в виде циклических и ациклических димеров [2, 6–8]. Причем при концентрациях акриламида $c_а > 0.75$ моль/л в основном превалирует димерная форма [2, 6]. Добавление ПАВ к системе А–вода может привести к смещению равновесия



$$2H_2C{=}CH{-}C(=O)NH_2 \longleftrightarrow H_2C{=}CH{-}C(=O\cdots H_2N)\cdots NH_2\cdots O{=}C{-}CH{=}CH_2. \quad (1)$$

Это может существенно повлиять на кинетику радикальной полимеризации А, поскольку реакционноспособность мономера выше, чем димера [7].

Из данных рис. 1 и таблицы следует, что пороговая концентрация начала димеризации ($c_п$) акриламида в системе вода–А составляет ~0.75 моль/л и с увеличением концентрации ПАВ она уменьшается. Незначительное уменьшение $c_п$ под влиянием ОС-20 (см. таблицу) указывает на то, что в исследуемой системе существенны ион-дипольные взаимодействия. Сравнение полученных значений $c_п$ при концентрациях ниже и выше ККМ указывает на то, что значительное уменьшение $c_п$ наблюдается при концентрациях ионных ПАВ ниже ККМ, т.е. когда ионы ПАВ ассоциированы в мицеллы, их влияние на $c_п$ проявляется в меньшей степени.

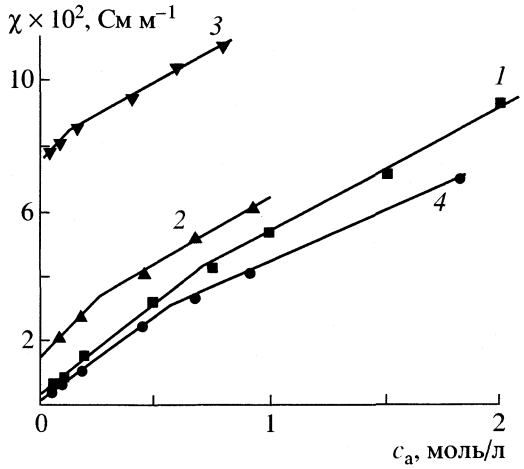


Рис. 1. Изотермы электропроводности систем вода–акриламид в зависимости от концентрации акриламида в отсутствие (*1*) и присутствии 0.62×10^{-2} (*2*), $3.90 \times \times 10^{-2}$ моль/л Е-30 (*3*) и 0.1 моль/л мочевины (*4*) при 303 K, ККМ(Е-30) = 0.173×10^{-2} моль/л.

Факторы, приводящие к смещению равновесия (1) вправо, приведут и к уменьшению $c_п$. Это, возможно, проявится через изменения структуры воды и степени гидратации молекул. Вполне возможно также смещение равновесия (1) в связи с перераспределением зарядов в молекуле в результате ее взаимодействия с ионами ПАВ. Наши расчеты полуэмпирическим методом PM-3 с использованием пакета расчетных программ HyperChem показали [9], что распределение заряда в молекуле А следующее; $q(NH_2) = +0.125$, $q(C{=}O) = = -0.392$, $q(\beta C) = +0.052$. Эти данные свидетельствуют в пользу приведенной выше структуры димера. В результате существующих взаимодействий в системе ПАВ–А–вода, по-видимому, во-первых, уменьшается степень протонирования молекул, вследствие чего облегчается их димеризация, во-вторых, увеличивается устойчивость димера.

Из изложенного выше следует, что влияние ПАВ на ассоциацию обусловлено совместным действием различных факторов. Экспериментально трудно дифференцировать роль каждого фактора в отдельности. Однако, изучение влияния веществ, приводящих к разрушению структуры воды, даст возможность в какой-то степени судить хотя бы о роли данного фактора в общем процессе. С этой целью изучалось влияние мочевины, этанола и сульфата калия. Изучение влияния последнего аргументировано и тем, что при радикальной полимеризации в качестве инициатора применяется водорастворимый персульфат калия. Замена персульфата калия на сульфат калия исключает инициирование полимеризации, сохраняя при этом ионную силу раствора практически постоянной.

Известно [10–12], что при концентрациях ≥0.1 моль/л этанол разрыхляет структуру воды. Возможно, это – одна из основных причин облегчения ассоциации (см. таблицу). Аналогичным образом действуют мочевина (см. рис. 1) – извест-

ный агент, разрушающий структуру воды и сульфат калия (см. таблицу). ПАВ также влияют на структуру воды [13–16]. Необходимо учесть и то, что эти добавки могут уменьшить степень гидратации молекул А, что приведет к увеличению вероятности их ассоциации. Установлено, что совместное применение сульфата калия и ПАВ не приводит к аддитивности действия. Из сопоставления полученных данных можно заключить, что природа ПАВ имеет существенное влияние на процесс димеризации А.

Учитывая, что при полимеризации А образовавшийся ПА находится в той же среде, что и А, то в принципе он также может повлиять на процесс ассоциации молекула А, поэтому нами было изучено влияние ПА на величину $c_п$. Из данных таблицы следует, что в присутствии ПА она уменьшается. Это означает, что уже при низких превращениях А образование в системе ПА будет отрицательно отражаться на скорости полимеризации, так как будет способствовать увеличению концентрации менее реакционноспособных ассоциированных молекул А.

Межмолекулярные взаимодействия между компонентами изученных нами систем отражаются на электропроводности (χ), вязкости [η] и поверхностном натяжении (σ) систем, изотермы которых приведены на рис. 2. Анализ полученных данных показывает, что зависимость вязкости от мольной доли А имеет слабый синергический характер, по форме не отличается от изотерм, полученных с использованием химически не взаимодействующих компонентов [17], и указывает на слабое взаимодействие между молекулами (ионами) ПАВ и А. Об этом свидетельствует и аддитивность изменения электропроводности систем ПАВ–А, в зависимости от их состава (рис. 2, линия *4*). Обработка полученных нами данных вязкости по методу, описанному в [17, 18], также указывает на наличие слабых межмолекулярных взаимодействий. Так как используемые нами ПАВ обладают значительно большей поверхностной активностью, чем А, то увеличение концентрации ПАВ в системе ПАВ–А–вода приводит к существенному уменьшению σ (рис. 2).

Необходимо подчеркнуть, что А практически не влияет на ККМ использованных ПАВ (рис. 3), так как прямые *1'–3'* пересекаются в одной точке, соответствующей ККМ данного ПАВ. Но при этом интересно отметить, что независимо от природы ПАВ угол наклона линейных участков изотерм, предшествующий точке перегиба, с увеличением $c_а^0$ закономерно уменьшается. А как известно [3, 5], именно по тангенсу этого угла определяется величина адсорбции ПАВ. Уменьшение σ с ростом концентрации А может быть обусловлено либо замещением молекул ПАВ, адсорбированных на разделе фаз раствор/воздух, более поверхностно-активными молекулами, либо увеличением в поверхностном слое межмолекулярного расстояния

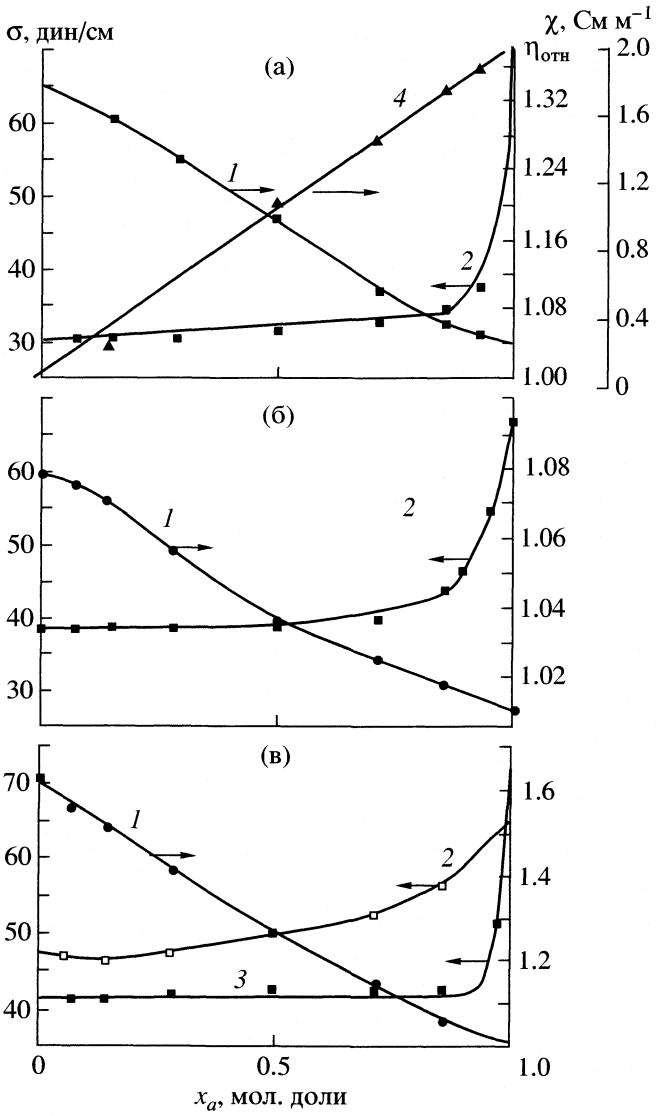


Рис. 2. Изотермы вязкости (*1*), поверхностного натяжения (*2*, *3*) и электропроводности (*4*) систем акриламид–ПАВ (а – Е-30, б – ДТАБ, в – ОС-20) при 303 К и различных начальных концентрациях акриламида ($c_а^0$) и ПАВ (c^0); $c_а^0 = c^0 = 0.2$ (а), 0.04 моль/л (б), в – $c_а^0 = c^0 = 0.05$ (*1*, *3*) и $c_а^0 = 5 \times 10^{-3}$, $c^0 = 2.5 \times 10^{-4}$ моль/л (*2*) (ниже ККМ).

вследствие взаимообмена молекулами (ионами) ПАВ, находящимися на поверхности и в объеме [19, 20]. Первое маловероятно, так как А менее поверхностно активен, чем молекулы (ионы) ПАВ (рис. 2). По-видимому, изменение силы межмолекулярных взаимодействий в системе вода–ПАВ–А приводит к увеличению скорости обмена молекулами между поверхностью и объемом. Отрываясь от поверхности, молекулы оставляют вакансии, которые на какой-то промежуток времени не успевают заполняться, что и приводит к понижению плотности в поверхностном слое.

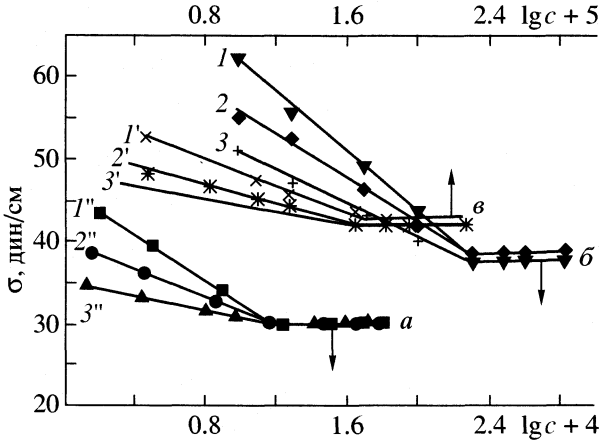


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения на границе раздела фаз водный раствор ПАВ/воздух при 303 K и различных начальных концентрациях акриламида: (*1*–*1*") – 0.0, (*2*–*2*") – 0.148, (*3*–*3*") – 0.401 моль/л; ПАВ – Е-30 (*а*), ДТАБ (*б*) и ОС-20 (*в*).

Несмотря на то, что присутствие А практически не приводит к изменению ККМ, тем не менее спектроскопические исследования показали, что А влияет на компактность мицелл. При концентрациях изученных ПАВ ниже ККМ в спектрах поглощения систем ПАВ–вода имеются две полосы: интенсивная при $\lambda_1 \leq 210$ нм и слабая при $\lambda_3 \approx$ ≈ 278 нм [21]. При концентрациях ОС-20 и Е-30 выше ККМ появляется новая полоса поглощения при $\lambda_2 \approx 228$ нм (для ДТАБ в данной спектральной области поглощение не наблюдается). Введение А (0.2×10^{-4} моль/л) в систему ОС-20–вода приводит к уменьшению интенсивности поглощения при $\lambda_2 \approx 228$ нм (без А оптическая плотность $D =$ $= 0.63$, в присутствии А значение $D = 0.57$), а при введении его в систему Е-30–вода, наоборот, интенсивность поглощения увеличивается ($D = 0.3$ и 0.4 соответственно). В [21] показано, что изменение интенсивности поглощения систем ПАВ–вода связано с изменением компактности мицелл: увеличение компактности приводит к увеличению интенсивности поглощения, а ее уменьшение – к уменьшению интенсивности поглощения. Следовательно, под воздействием А компактность мицелл Е-30 увеличивается, а неионных мицелл – уменьшается.

Полученные результаты (помимо других гипотез) помогут объяснить установленные нами в [1] кинетические закономерности полимеризации А в прямых эмульсиях (в качестве стабилизаторов эмульсии применялись изученные в данной работе ПАВ). Известно, что в ряде случаев с ростом концентрации ПАВ скорость полимеризации в эмульсиях ($W_п$) увеличивается, стремясь к предельному значению. В принципе, это следовало бы ожидать при полимеризации А в эмульсиях, что в действительности наблюдалось, когда в качестве стабилизатора применяли ОС-20 [1]. В случае же Е-30 и ДТАБ зависимости $W_п$ от концентрации Е-30 и ДТАБ проходят через максимум [1]. Такие изменения $W_п$, по видимому, связаны и с тем, что с ростом концентрации этих ПАВ увеличивается доля менее реакционноспособной димерной формы А в системе, вследствие чего уменьшается скорость полимеризации А. В результате противодействующих факторов скорость полимеризации А с ростом концентрации Е-30 и ДТАБ принимает максимальное значение [1]. В случае ОС-20 этого не наблюдается, так как его влияние на ассоциацию А несущественно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чшмаритян Дж.Г., Арутюнян Л.Р., Григорян М.В. и др.* // Физикохимия полимеров (сб. науч. тр.). Тверь. 2002. Вып. 8. С. 195.
2. *Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 846.
3. Практикум по коллоидной химии / Под ред. Р.Э. Неймана. М.: Высш. школа, 1972.
4. *Неволин Ф.В.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 445.
5. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
6. *Пирумян А.П., Бейлерян Н.М.* // Ученые записки ЕГУ (естеств. н.). 1982. № 2. С. 89.
7. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др.* Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1992.
8. *Chapiro A., Perec-Spritzer I.* // Europ. Polymer. J. 1975. V. 11. № 11. P. 59.
9. *Симонян Г.С., Пирумян Э.Г., Бейлерян Н.М.* // Karavaroum (Managent), (спец. выпуск). 2001. С. 44.
10. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. М.: Химия, 1973. С. 168.
11. *Рязанов И.А.* // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44. № 8. С. 811.
12. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 534.
13. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: ФАН, 1977. С. 106.
14. *Арутюнян Р.С., Атанасян Е.Н., Бейлерян Н.М.* // Арм. хим. журн. 1980. Т. 33. № 9. С. 699.
15. *Арутюнян Р.С., Кауас Х., Акопян З.А. и др.* // Ученые записки ЕГУ (естеств. н.). 1994. № 1. С. 67.
16. *Волков В.А.* // Коллоидн. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 135.
17. *Фиалков Ю.А., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973.
18. *Фиалков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 8. С. 1745.
19. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
20. *Абрамзон А.А.* // Коллоидн. журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 475.
21. *Багдасарян В.В.* Кооперативный перенос энергии возбуждения и динамическая структура мицеллярных агрегатов в ЛЖК: Дис. ... канд. хим. наук. Ереван: Ер. гос. ун-т, 1986. 120 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 655–658

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 533.72

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СКОЛЬЖЕНИЯ

© 2004 г. А. В. Латышев, В. Н. Попов, А. А. Юшканов

Московский государственный областной университет

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

В задаче об обтекании потоком разреженного газа твердой сферической поверхности в линейном по числу Кнудсена приближении вычислена поправка к коэффициенту изотермического скольжения, обусловленная кривизной межфазной поверхности. Для этого построено точное решение неоднородного модельного кинетического уравнения Больцмана с оператором столкновений в форме эллипсоидально-статистической (ЭС) модели с постоянной частотой столкновений. Проведено сравнение с предыдущими результатами.

Постановке граничных условий на обтекаемых разреженным газом искривленных поверхностях посвящено значительное число работ (см., например, [1–6] и приведенные там ссылки). Учет в граничных условиях кривизны межфазной поверхности позволил авторам [3–11] построить согласующуюся с экспериментом теорию термофореза аэрозольных частиц и получить многочисленные физически интересные результаты, включая отрицательный (в направлении градиента температуры) термофорез высокотеплопроводных аэрозольных частиц [7–11].

Цель настоящей работы – вычисление с помощью точных аналитических методов в задаче об обтекании потоком неоднородного по массовой скорости разреженного газа твердой сферической поверхности линейной по числу Кнудсена поправки к коэффициенту изотермического скольжения, обусловленной кривизной межфазной поверхности. В качестве основного уравнения используется эллипсоидальностатистическая (ЭС) модель кинетического уравнения Больцмана с постоянной частотой столкновений.

Ранее в подобной постановке задача решена в [12] с использованием модели Бхатнага–Гросса–Крука (БГК) кинетического уравнения с постоянной частотой столкновений и в [13] с использованием БГК-модели кинетического уравнения, столкновительный параметр которой пропорционален абсолютной величине скорости молекул газа (модели Вильямса). В [14–16] с использованием точных аналитических методов решена задача об обтекании изотермическим потоком разреженного газа поверхности прямого кругового цилиндра. В качестве основных уравнений в [14–16] использованы соответственно БГК- и ЭС-модели с постоянной частотой столкновений и модель Вильямса.

В [12–16] и представленной работе в качестве граничного условия на стенке принята модель диффузного отражения. В [17] в качестве граничного условия использовано двухмоментное аккомодационное граничное условие, которое позволяет учесть влияние на коэффициенты скольжения второго порядка коэффициентов аккомодации первых двух моментов функции распределения.

В линейном приближении по числу Кнудсена искомая скорость скольжения газа определяется соотношением [6]

$$U_\theta\big|_s = C_m^{(0)}\lambda(1 - C_m^{(1)}\mathrm{Kn})k. \qquad (1)$$

Здесь s – поверхность сферы, $U = \beta^{1/2}U^*$ – безразмерная массовая скорость газа, λ – длина свободного пробега газовых молекул, $\beta = m/2k_BT_s$, k_B – постоянная Больцмана, m – масса молекул газа, T_s – температура поверхности, $\mathrm{Kn} = \lambda/R$ – число Кнудсена, $R = \beta^{1/2}\nu R^*$ – безразмерный радиус сферы, $\nu = 2p/3\mu$ – столкновительный параметр модели, μ – динамическая вязкость газа, p – статическое давление газа, $k = \left.\dfrac{\partial U_\theta}{\partial r}\right|_s$, $C_m^{(0)}$ – коэффициент изотермического скольжения газа вдоль твердой плоской поверхности, $C_m^{(1)}$ – линейная по числу Кнудсена поправка к коэффициенту $C_m^{(0)}$, учитывающая искривление межфазной поверхности. С учетом того, что значение $C_m^{(0)}$ известно [6], поставленная задача сводится к вычислению $C_m^{(1)}$.

Рассмотрим сферическую поверхность, обтекаемую потоком разреженного газа при малых отклонениях от равновесного состояния. Предположим, что касательная к поверхности составля-

ющая скорости газового потока не постоянна, а медленно меняется вдоль направления нормали к поверхности. Таким образом, в задаче отлична от нуля величина $\partial U_\theta/\partial r$. Течение газового потока будем описывать уравнением Больцмана с линеаризованным оператором столкновений в форме ЭС-модели. В сферической системе координат с началом в центре кривизны поверхности и полярной осью, направленной вдоль скорости газового потока вдали от поверхности, это уравнение записывается в виде

$$C_r\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{1}{r}\left[C_\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}+\frac{C_\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial\varphi}+(C_\theta^2+C_\varphi^2)\frac{\partial f}{\partial C_r}+\right.$$
$$\left.+(C_\varphi^2\operatorname{ctg}\theta-C_rC_\theta)\frac{\partial f}{\partial C_\theta}-(C_\varphi C_\theta\operatorname{ctg}\theta+C_rC_\varphi)\frac{\partial f}{\partial C_\varphi}\right]= \quad (2)$$
$$=f^0(\mathbf{r},\mathbf{C})[1+\beta^{-3/2}\iiint K(\mathbf{C},\mathbf{C}')f(\mathbf{r},\mathbf{C}')d\mathbf{C}']-$$
$$-f(\mathbf{r},\mathbf{C}).$$

Здесь $f^0(\mathbf{r},\mathbf{C})=(\beta/\pi)^{3/2}\exp(-C^2)$ – абсолютный максвеллиан, $\mathbf{r}=\beta^{1/2}\nu\mathbf{r}^*$ и $\mathbf{C}=\beta^{1/2}\mathbf{v}$ – безразмерный радиус-вектор и собственная скорость молекул газа,

$$K(\mathbf{C},\mathbf{C}')=1+2\mathbf{C}\mathbf{C}'+\frac{2}{3}\left(C^2-\frac{3}{2}\right)\left(C'^2-\frac{3}{2}\right)-$$
$$-2C_iC_j\left(C_i'C_j'-\frac{1}{3}\delta_{ij}C'^2\right).$$

В качестве граничных условий будем полагать

$$f(\mathbf{r},\mathbf{C})|_s=f_S^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{C}),\quad f(\infty,\mathbf{C})=f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{C}).$$

Здесь $f_S^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{C})$ – локальный максвеллиан с параметрами, заданными на стенке, а $f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{C})$ – локально равновесная максвелловская функция распределения в объеме газа.

Решение (2) ищем в виде

$$f(\mathbf{r},\mathbf{C})=f^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{C})[1+Y_{\mathrm{Ch}}(\mathbf{r},\mathbf{C})+Y(\mathbf{r},\mathbf{C})]. \quad (3)$$

Здесь $Y_{\mathrm{Ch}}(\mathbf{r},\mathbf{C})$ – линейная поправка к равновесной функции распределения в объеме газа, записанная в приближении Чепмена–Энскога.

Разложим $Y(\mathbf{r},\mathbf{C})$ в ряд по малому параметру R^{-1}

$$Y(\mathbf{r},\mathbf{C})=Y_1(\mathbf{r},\mathbf{C})+R^{-1}Y_2(\mathbf{r},\mathbf{C})+\ldots \quad (4)$$

Тогда, подставляя (4) в (2) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях R^{-1}, придем к системе одномерных интегро-дифференциальных уравнений

$$C_r\frac{\partial Y_1}{\partial r}+Y_1(\mathbf{r},\mathbf{C})=\pi^{-3/2}\int\exp(-C'^2)\times$$
$$\times K(\mathbf{C},\mathbf{C}')Y_1(\mathbf{r},\mathbf{C}')d\mathbf{C}', \quad (5)$$

$$C_r\frac{\partial Y_2}{\partial r}+Y_2(\mathbf{r},\mathbf{C})=\pi^{-3/2}\int\exp(-C'^2)\times$$
$$\times K(\mathbf{C},\mathbf{C}')Y_2(\mathbf{r},\mathbf{C}')d\mathbf{C}'-(C_\theta^2+C_\varphi^2)\frac{\partial Y_1}{\partial C_r}-$$
$$-(C_\varphi^2\operatorname{ctg}\theta-C_rC_\theta)\frac{\partial Y_1}{\partial C_\theta}+ \quad (6)$$
$$+(C_\varphi C_\theta\operatorname{ctg}\theta+C_rC_\varphi)\frac{\partial Y_1}{\partial C_\varphi}-C_\theta\frac{\partial Y_1}{\partial\theta}$$

с граничными условиями

$$Y_1(\mathbf{r},\mathbf{C})|_s=-2C_\theta U_\theta^{(1)}|_s+\frac{4}{3}C_rC_\theta\frac{\partial U_\theta}{\partial r},\quad C_r>0,$$

$$Y_2(\mathbf{r},\mathbf{C})|_s=-2C_\theta U_\theta^{(2)}|_s,\quad C_r>0,$$

$$Y_k(\infty,\mathbf{C})=0,\quad k=1,2,$$

из которых находим вид двух первых членов разложения (4). Уравнение (5) описывает процессы, происходящие на границе твердой плоской поверхности, а (6) позволяет учесть влияние кривизны межфазной поверхности.

Учтем, что в задачах, связанных с обтеканием разреженным газом сферической поверхности,

$$Y_1(\mathbf{r},\mathbf{C})=C_\theta Z_1(r,\theta,C_r) \quad (7)$$

$$Y_2(\mathbf{r},\mathbf{C})=C_\theta Z_2(r,\theta,C_r)+$$
$$+\sum_{j=0}^{\infty}g_j(C_\theta,C_\varphi)L_j(r,\theta,C_r), \quad (8)$$

где $g_j(C_\theta,C_\varphi)$ образуют с C_θ полную систему ортогональных многочленов.

Обозначим $\mu=C_r$, $x=r-R$, $U=U_\theta^{(2)}(R)$, $Z(x,\mu)=Z_2(x,\mu)$ и для краткости опустим в аргументах функций переменную θ. Тогда, подставляя разложения (7) и (8) в (6), домножая полученное соотношение на $C_\theta\exp(-C_\theta^2-C_\varphi^2)$ и интегрируя по C_θ и C_φ от $-\infty$ до $+\infty$, приходим к уравнению

$$\mu\frac{\partial Z}{\partial x}+Z(x,\mu)-\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}(1-\mu\tau)Z(x,\tau)\exp(-\tau^2)d\tau=$$
$$=\mu Z_1(x,\mu)-2\frac{\partial Z_1}{\partial\mu},$$

$$Z_1(x,\mu) = \int_0^\infty a(\eta)F(\eta,\mu)\exp(-x/\eta)d\eta,$$

$$a(\eta) = \frac{2k\exp(-\eta^2)X(-\eta)}{3|\lambda^+(\eta)|^2},$$

$$F(\eta,\mu) = \frac{1}{\pi^{1/2}}\eta P\frac{1}{\eta-\mu} + \exp(\eta^2)\lambda(\eta)\delta(\eta-\mu), \quad (9)$$

$$\lambda(z) = 1 + \frac{1}{\pi^{1/2}}z\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp(-\mu^2)}{\mu-z}d\mu,$$

$$\lambda^{\pm}(\eta) = \lambda(\eta) \pm \pi^{1/2}i\eta\exp(-\eta^2),$$

$$X(z) = \frac{1}{z}\exp\left\{\frac{1}{\pi}\int_0^\infty\frac{\zeta(\tau)}{\tau-z}d\tau\right\},$$

$$\zeta(\tau) = -\pi/2 - \operatorname{arctg}\frac{\lambda(\tau)}{\pi^{1/2}\tau\exp(-\tau^2)}$$

с граничными условиями

$$Z(0,\mu) = -2U, \quad \mu > 0, \quad \lim_{x\to\infty} Z(x,\mu) = 0. \quad (10)$$

Здесь $\lambda(z)$ – дисперсионная функция Черчиньяни, Px^{-1} – распределение в смысле главного значения при интегровании x^{-1}, $\delta(x)$ – дельта функция Дирака, $\Theta_+(\mu) = 0$, если $\mu \le 0$ и $\Theta_+(\mu) = 1$, если $\mu > 0$.

С учетом (4) искомая скорость изотермического скольжения разреженного газа вдоль сферической поверхности в линейном по числу Кнудсена приближении записывается в виде

$$U_\theta|_s = U_\theta^{(1)}|_s + R^{-1}U_\theta^{-2}|_s. \quad (11)$$

Здесь $U_\theta^{(1)}|_s = -\frac{2}{3}Q_1 k$ совпадает со скоростью изотермического скольжения разреженного газа вдоль плоской поверхности, $Q_1 = -1.01619$ – интеграл Лойалки [18], а $U_\theta^{(2)}|_s$ находится из условия разрешимости краевой задачи (9), (10). Использование точных аналитических методов (см., например, [12]) дает следующий результат:

$$U_\theta^{(2)}|_s = -2k/3.$$

Учитывая (11) и переходя к размерным величинам, находим

$$U_\theta|_s = 1.14665(1 - 1.66563\,\mathrm{Kn})k. \quad (12)$$

Сравнивая с (1), находим $C_m^{(1)} = 1.66563$. Ранее в [3] с использованием моментных методов было получено $C_m^{(1)} = 1.721$. Полученный результат показывает, что применение аналитических методов позволяет уточнить значение кинетического коэффициента $C_m^{(1)}$, используемого в динамике аэрозолей [3–6], на 3.2%.

Использование в рассматриваемой задаче БГК-модели кинетического уравнения с постоянной частотой столкновений [12] и модели Вильямса [13] дают соответственно значения коэффициента $C_m^{(1)}$, равные 1.11042 и 0.91968.

В [14–16] показано, что в случае продольного обтекания поверхности прямого кругового цилиндра (скорость потока газа параллельна его оси) значения коэффициента $C_m^{(1)}$ отличаются от полученных при рассмотрении задачи об обтекании сферы множителем 1/4, а при поперечном (скорость потока газа вдали от поверхности цилиндра перпендикулярна его оси) – множителем 3/4. Отмеченная закономерность не зависит от метода решения соответствующих уравнений, а определяется их структурой.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о существенной зависимости коэффициента $C_m^{(1)}$ от модели интеграла столкновений, формы обтекаемой потоком разреженного газа поверхности и направления ее обтекания. Полученные данные могут быть использованы при описании динамики аэродисперсных систем в физико-химических процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-01-00281).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sone Y.* // Rarefied gas dynamics. N.Y.: Acad. Press, 1969. V. 1. P. 243.
2. *Sone Y.* //Rarefied gas dynamics. Italy, 1971. V. 2. P. 737.
3. *Яламов Ю.И., Поддоскин А.А., Юшканов А.А.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С. 343.
4. *Поддоскин А.Б., Юшканов А.А., Яламов Ю.И.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 1. С. 158.
5. *Поддоскин А.Б., Юшканов А.А., Яламов Ю.И.* // Там же. 1982. Т. 52. № 11. С. 2253.
6. *Маясов Е.Г., Юшканов А.А., Яламов Ю.И.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 6. С. 498.
7. *Горелов С.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. МЖГ. 1976. № 5. С. 178.
8. *Sone Y., Aoki K.* // Rarefied gas dynamics. N.Y.: Acad. Press, 1977. V. 51. Pt. 1. P. 417.

9. *Takeo Soga* // Phys. Fluids. 1986. V. 29. № 4. P. 976.
10. *Ohwada T., Sone Y.* // Eur. J. Mech. B/Fluids. 1992. V. 11. № 4. P. 389.
11. *Beresnev S., Chernyak V.* // Phys. Fluids. 1995. V. 7. № 7. P. 1743.
12. *Латышев А.В., Попов В.Н., Юшканов А.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 6. С. 111.
13. *Латышев А.В., Попов В.Н., Юшканов А.А.* // ИФЖ. 2002. Т. 75. № 3. С. 104.
14. *Латышев А.В., Попов В.Н., Юшканов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 5. С. 70.
15. *Попов В.Н.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 10. С. 15.
16. *Попов В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 3. С. 33.
17. *Попов В.Н.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 5. С. 19.
18. *Loyalka S.K.* // Transport theory and statistical physics. 1975. V. 4. P. 55.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 659–662

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 543.426+535.373.2

ОЦЕНКА ПОЛЯРНОСТИ МИКРООКРУЖЕНИЯ ПИРЕНА В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ *н*-БУТАНОЛ

© 2004 г. Г. В. Мельников*, Е. Е. Заев, А. В. Косарев*, М. И. Лобачев*****

**Саратовский государственный технический университет*

***Белгородский университет потребительской кооперации*

****Российская академия наук, Институт проблем точной механики и управления, Саратов*

E-mail: step00@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Исследован процесс солюбилизации молекул *н*-бутанола в мицеллах додецилсульфата натрия с применением пирена в качестве люминесцентного зонда. С помощью индекса полярности зонда получена информация об изменении микроокружения молекул пирена в водно-мицеллярном растворе при добавлении *н*-бутанола. Экспериментально установлено, что при увеличении содержания спирта в системе происходит уменьшение индекса полярности. На основании полученных результатов рассчитана диэлектрическая проницаемость микроокружения молекул пирена. С помощью изотермы адсорбции Ленгмюра проведена оценка числа молекул *н*-бутанола, связанных с мицеллами.

Известно [1], что спирт в водно-мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствует процессу мицеллообразования (при его проникновении в ядра мицелл) и может выполнять функции сорастворителя на поверхности мицелл и коагрегирующего компонента в поверхностном слое мицелл. Следует отметить, что вопрос о состоянии мицелл ПАВ в растворе, содержащем добавки спиртов, особенно короткоцепочечных, до сих пор остается дискуссионным. По одним данным [2], добавление *н*-бутанола в мицеллярный раствор додецилсульфата натрия (ДДС) не вызывает изменения размеров мицелл, по другим [3] – приводит к их уменьшению. Также расходятся мнения по влиянию добавок спиртов на форму мицелл. Так в [4] отмечено, что добавление изомеров пентанола в водно-мицеллярный раствор ДДС, содержащий хлорид натрия, промотирует удлинение стержнеобразных мицелл. Показано [5], что добавление *н*-гексанола и *н*-октанола расширяет область существования сферических мицелл в растворе катионных ПАВ. В [6] отмечено, что молекулы пентанола в водно-мицеллярном растворе октаноата натрия распределены между пограничной областью и ядром мицеллы. В [7] методами малоуглового рассеяния нейтронов и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучается влияние спирта (пропанола-1, бутанола-1 и пентанола-1) на размер и форму мицелл ДДС в растворе, содержащем NaCl. Установлено, что пропанол-1 разрушает мицеллы, в то время как пентанол способствует их усложнению. Также отмечено, что бутанол-1 и пентанол-1 при высоких концентрациях, близких к пределу солюбилизации, локализуются в ядре мицеллы. Отмечено, что добавление NaCl в водно-мицеллярный раствор способствует переходу мицелл в эллипсоидальную форму.

Информацию о поведении спиртов в мицеллярных растворах получают с помощью тензиометрических методов, анализа фазовых диаграмм системы ПАВ–спирт [8], методом релаксации ультразвука [9], с помощью газовой хроматографии [10], методами скачка давления [11], малоуглового рассеяния нейтронов и ЯМР [7], кроме того, проводятся теоретические исследования методом молекулярного моделирования [6].

В [12] изучена зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) водно-мицеллярных растворов тетрадецилтриметиламмония бромида, содержащих бутанол, от температуры. Показано, что энтальпия и энтропия мицеллообразования увеличиваются при возрастании содержания бутанола в системе; добавки спирта в водно-мицеллярном растворе дают возможность оценить значение энергии Гиббса процесса мицеллообразования, которая, как установлено, уменьшается с возрастанием температуры. В частности методом светорассеяния можно изучать ККМ, число агрегации, степень дегидратации, селективную сольватацию мицелл, содержащих спирт [13]. Позитронно-аннигиляционная техника позволяет исследовать процесс формирования обращенных мицелл в системе ПАВ–спирт [14].

Информацию о влиянии различных добавок на свойства среды внутри мицелл получают с помощью различных люминесцентных зондов, сре-

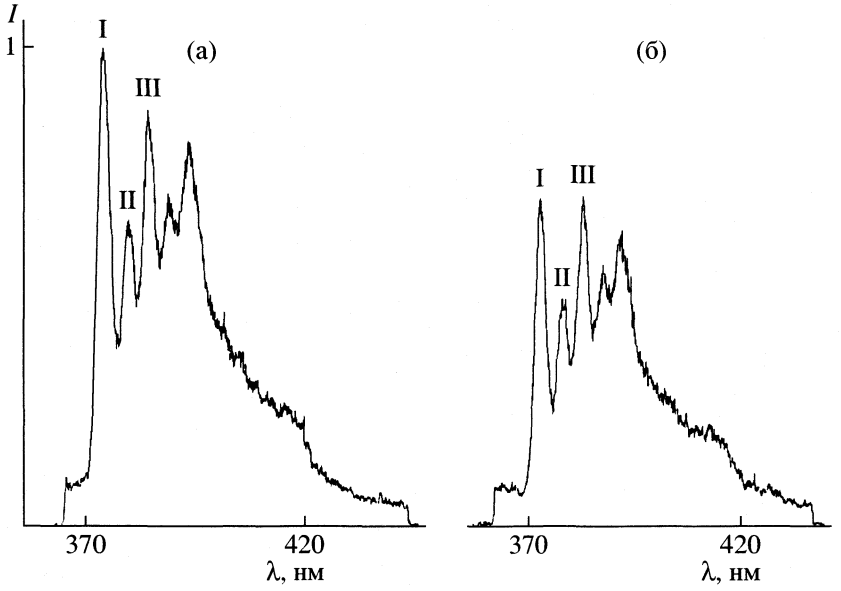


Рис. 1. Спектры флуоресценции пирена (4×10^{-6} М) в водно-мицеллярных растворах ДДС (0.02 М) в отсутствие *н*-бутанола (а) и в присутствии 0.22 М *н*-бутанола (б).

ди которых наиболее часто используется пирен [15] благодаря ряду его уникальных фотофизических свойств. Одним из них является ярко выраженная колебательная структура в спектре флуоресценции, чувствительная к изменению микроокружения молекулы [16]. Известно, что отношение интенсивностей первого и третьего максимумов в спектре флуоресценции пирена является индикатором микроокружения в месте локализации зонда [17, 18]. Данный факт является проявлением эффекта Хэма [19]. Поэтому при изучении изменения микрополярности растворов в данной работе рассматривается отношение интенсивностей первого и третьего максимумов в спектре флуоресценции пирена.

Цель настоящей работы – изучение солюбилизации молекул *н*-бутанола в водно-мицеллярном растворе ДДС, а также определение числа молекул бутанола, связанных с мицеллой ДДС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирен (purum, "Fluka") концентрации 4×10^{-6} М готовили растворением навески в водном растворе ДДС. При указанной концентрации пирена вероятность образования эксимеров в растворах и, следовательно, искажение в интерпретации результатов были минимальны. ДДС содержал не менее 98–99% основного вещества и дополнительно не очищался; *н*-бутанол очищали перегонкой по известной методике [20]. Спектры флуоресценции получали на спектрофлуориметре с монохроматором ДФС-24. Фотовозбуждение проводили светом ртутной лампы в диапазоне длин волн от 303 до 313 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры флуоресценции молекул пирена в водно-мицеллярном растворе ДДС без бутанола (а) и в его присутствии (б) соответственно.

При введении *н*-бутанола в водно-мицеллярные растворы ДДС наблюдалось перераспределение интенсивности первого (373 нм) и третьего (384 нм) максимумов колебательной структуры в спектре флуоресценции пирена. Это перераспределение сводится к увеличению интенсивности запрещенного по симметрии 0–0-перехода (первый максимум с интенсивностью I_1) в результате частичного снятия запрета под действием флуктуирующих электрических полей полярного окружения [17] и уменьшению разрешенного по симметрии третьего максимума I_3. В результате отношение интенсивностей первого и третьего пиков в спектре (I_1/I_3-отношение – индекс полярности) закономерно изменяется при варьировании полярности окружения.

Зависимость индекса полярности (I_1/I_3) от концентрации *н*-бутанола представлена на рис. 2.

С увеличением содержания спирта отношение I_1/I_3 уменьшается (рис. 2). Этот факт свидетельствует о снижении полярности [17] микроокружения молекул пирена в водно-мицеллярном растворе. Данный результат можно объяснить либо смещением пирена вглубь мицелл [22], либо выходом молекул пирена из мицеллярной микрофазы и его сольватацией бутанолом.

Для определения значений диэлектрической проницаемости микроокружения молекул пирена в водно-мицеллярном растворе по экспериментально по-

лученным значениям индекса полярности для ряда растворителей с известной диэлектрической проницаемостью построена градуировочная зависимость индекса полярности от диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Для линейной части графика (рис. 3) нами определено соотношение для оценки эффективной диэлектрической проницаемости микроокружения [23]

$$\varepsilon_м = 103.1(I_1/I_3) - 85.5. \quad (1)$$

Величина достоверности линейной аппроксимации (R^2) для данной экспериментальной зависимости составляет 0.964.

Экспериментально установлено, что при содержании бутанола в водно-мицеллярном растворе 0.11, 0.22, 0.33 и 0.44 М индекс полярности составляет 1.12, 1.09, 1.06 и 1.02 соответственно, а величина $\varepsilon_м$, рассчитанная по (1), уменьшается от 30 до 20. Данные факты говорят о смещении молекул пирена в глубь мицеллы либо его выходу из мицелл и сольватацией спиртом, что приводит к уменьшению полярности его микроокружения.

Параметром, характеризующим связывание молекул спирта с мицеллами, может являться число молекул бутанола, адсорбированных на мицеллах ДДС в условиях эксперимента. Исходя из изотермы Ленгмюра [24]

$$\Gamma = \Gamma_\infty[bc/(1 + bc)],$$

где Γ – адсорбция на мицелле, т.е. число молекул бутанола, адсорбированных на 1 см^2 поверхности мицеллы; Γ_∞ – предельная адсорбция реагента на мицелле; b – константа связывания бутанола с мицеллой (b = 3.6 л/моль [24]); c – концентрация спирта, нами произведена оценка числа молекул бутанола, адсорбированных на мицелле.

Отсюда доля поверхности мицеллы Θ, заполненная адсорбированным бутанолом, составит

$$\Theta = \Gamma/\Gamma_\infty = bc/(1 + bc),$$

а доля свободной поверхности мицеллы

$$1 - \Theta = 1/(1 + bc). \quad (2)$$

Тогда, учитывая (2), число молекул спирта (n), адсорбированных на поверхности мицеллы, можно определить из соотношения

$$n = \Theta N S_0/A_0. \quad (3)$$

Здесь S_0 – площадь, приходящаяся на одну молекулу ДДС на поверхности мицеллы (50 Å^2 [24]); A_0 – площадь поперечного сечения молекулы бутанола (24 Å^2 [24]); N – число агрегации мицелл ДДС.

Расчет по (3) показал, что при изменении концентрации *н*-бутанола в водно-мицеллярном растворе от 0.11 до 0.44 М число молекул спирта, адсорбированных на мицеллах, увеличивается от 33 до 74. При повышении содержания *н*-бутанола в водно-мицеллярном растворе число молекул бутанола, адсорбированных на одной мицелле, возрастает, что вызывает уменьшение полярности микроокружения молекул пирена (падение отношения I_1/I_3 и $\varepsilon_м$).

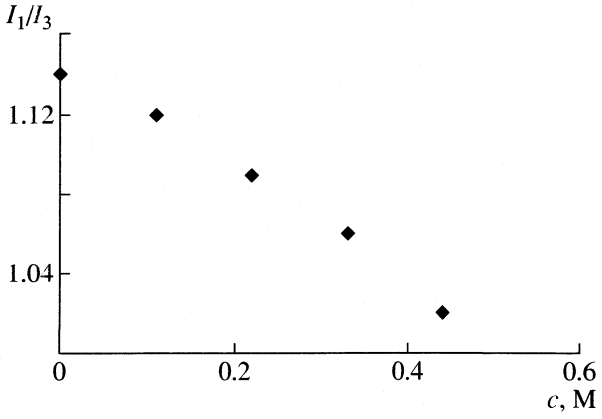


Рис. 2. Зависимость отношения I_1/I_3 в водно-мицеллярных растворах ДДС от концентрации (c) *н*-бутанола (концентрация пирена 4×10^{-6} М, ДДС – 0.02 М). Данные для воды (I_1/I_3 = 1.59, ε = 78.5) и пентанола (I_1/I_3 = 0.93, ε = 13.9) взяты из статьи [21].

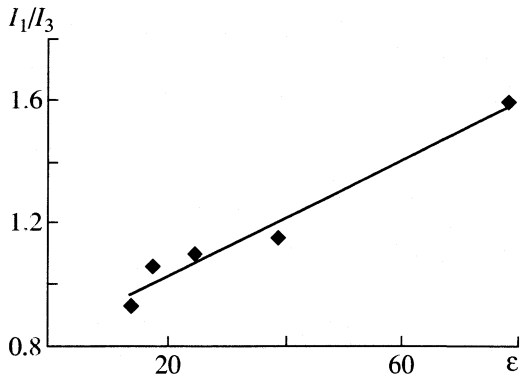


Рис. 3. Зависимость отношения I_1/I_3 (концентрация пирена 4×10^{-6} М) от диэлектрической проницаемости (ε) растворителя.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что добавки *н*-бутанола приводят к уменьшению полярности микроокружения молекул пирена, солюбилизированных в водно-мицеллярном растворе. Определена диэлектрическая проницаемость микроокружения пирена в водно-мицеллярных растворах, содержащих *н*-бутанол. Полученные результаты позволяют предположить, что агрегация молекул бутанола на мицеллах ДДС ведет к распределению пирена между водно-спиртовой фазой и фазой смешанных мицелл на основе ДДС–бутанол. Произведена оценка числа молекул бутанола, связанных с поверхностью мицеллы. Установлено, что в диапазоне концентраций от 0.11 до 0.44 М бутанола в

водно-мицеллярном растворе число молекул спирта, связанных с мицеллой, возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karukstis K.K., D'Angelo N.D., Loftus C.T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 11. P. 1968.
2. *McGreevy R.J., Schechter R.S.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 127. № 1. P. 209.
3. *Boström G., Backlund S., Blokhus A.M., Hoiland H.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 128. № 1. P. 169.
4. *Thimons K.L., Brazdil L.C., Harrison D., Fisch M.R.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 51. P. 11087.
5. *Овсеенко Л.В., Коршук Э.Ф., Александрович Х.М.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 70.
6. *Kuhn H., Breitzke B., Rehage H.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 249. № 1. P. 152.
7. *Forland G.M., Samseth J., Gjerde M.I. et al.* // Ibid. 1998. V. 203. № 2. P. 328.
8. *Masumi Villeneuve, Norihiro Ikeda, Kinsi Motomura, Makoto Aratono* // Ibid. 1998.V. 208. № 2. P. 388.
9. *Aicart E., Jobe D.J., Skalski B., Verrall R.E.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 5. P. 2348.
10. *Yoda K., Tamori K., Esumi K., Meguro K.* // Colloids Surfaces. 1991. V. 58. № 1–2. P. 87.
11. *Oh S.-G., Shah D.O.* // Langmuir. 1991. V. 7. № 7. P. 1316.
12. *Castedo A., Del Castillo J. L., Suarez-Filloy M. J., Rodriguez J. R.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 196. № 2. P. 148.
13. *Attwood D., Terreros A., Lopez-Cabarcos E., Galera-Gomez P. A.* // Ibid. 2001.V. 235. № 2. P. 247.
14. *Subir Kumar Das, B. Nandi Ganguly* // Ibid. 1997. V. 192. № 1. P. 184.
15. *Almgren M. , Grieser F., Thomas J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 3188.
16. *Nakajima A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. № 12. P. 3272.
17. *Nakajima A.* // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 467.
18. *Zana R., Eljebari M.J.* //J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 42. P. 11134.
19. *Ham J.S.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 756.
20. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.
21. *Kalyanasundaram K., Thomas J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
22. *Заев Е.Е., Лаптева Т.И.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 564.
23. *Glushko V., Thaler M.S.R., Karp C.D.* // Arch. Biochem. Biophys. 1981. V. 210. № 1. P. 33.
24. *Заев Е.Е., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 903.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 663–668

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ НА ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА

© 2004 г. Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова

Кемеровский государственный университет

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Методами масс-спектрометрии, спектрофотометрии и электронной микроскопии установлено, что предварительное облучение азида свинца светом (λ = 380нм, $I = 2 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой (до λ = 850 нм) области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азида свинца. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, контактной фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азида свинца формируются микрогетерогенные системы PbN_6(Аб)–Pb (продукт фотолиза), темновые и фотопроцессы на границе раздела которых определяют наблюдаемые изменения фоточувствительности PbN_6(Аб). Показано, что лимитирующей стадией образования фотолитического свинца является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0.

Ранее [1–5] было установлено, что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов. Исследование автокаталитического и сенсибилизирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов серебра и таллия [6–8], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств гетеросистем азид–металл (полупроводник) [9–13] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. В настоящей работе исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования продуктов фотолиза азида свинца с целью выяснения энергетической структуры контакта азид свинца – продукт фотолиза и причин, вызывающих изменения фоточувствительности азида свинца продуктом разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид свинца марки Аб (PbN_6(Аб)) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0.2 н. растворы дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (марки "х.ч.") при pH 3 и T = 293 K в течение 1–2 с [14]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток PbN_6(Аб) массой 150 мг при давлении 1×10^{-3} кг см$^{-2}$, либо путем нанесения 150 мг навесок PbN_6 (Аб) на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения скорости фотолиза ($v_ф$), фототока ($i_ф$) и фото-ЭДС ($U_ф$) образцов проводили в высоком вакууме (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационнного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении $v_ф$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [13]. Измерения $i_ф$ и $U_ф$ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR-1501 [14].

Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101.3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8^0d и в вакууме (1×10^{-4} Па) [15]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, свинцом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [16]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азида свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза PbN_6(Аб) было установлено, что при облучении образцов светом λ = 380 нм в области интенсивного освещения ($I > 1 \times 10^{14}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$) на кинетических кривых $v_ф$ можно выделить не-

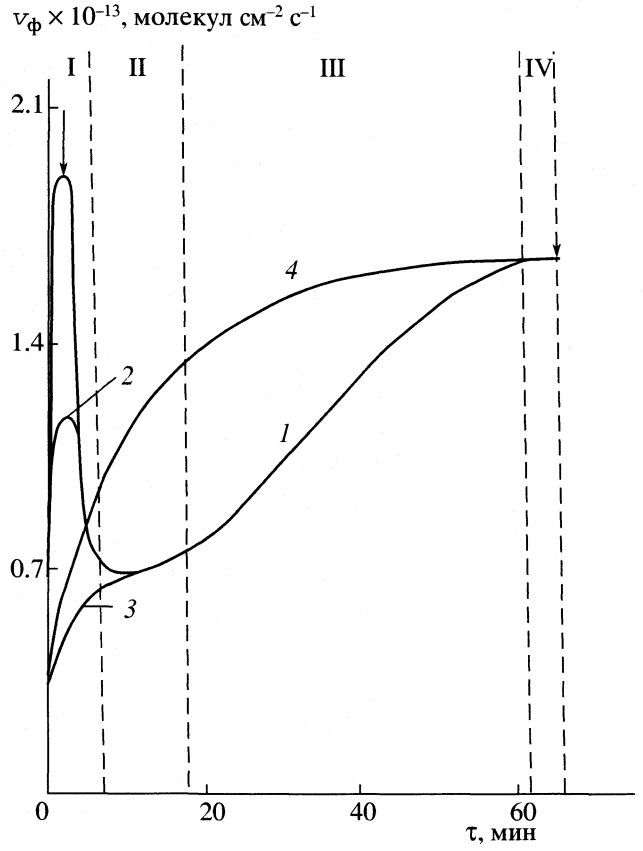


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза PbN_6(Аб) при λ = 380 нм и интенсивности падающего света 2×10^{15} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$ до (*1*) и после прерывания освещения на I (*2*), II (*3*) и IV (*4*) участках кинетических кривых $v_ф$. Стрелками обозначены моменты выключения света.

сколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения – (IV) (рис. 1, кривая *1*). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $v_ф$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. В табл. 1 приведены значения квантового выхода фотолиза PbN_6(Аб) в зависимости от интенсивности падающего света. На рис. 2 приведены спектральные распределения $v_ф$ и $i_ф$, построенные по стационарным значениям кинетических кривых $v_ф$ и $i_ф$. Видно, что длинноволновый край $v_ф$ и $i_ф$ находится при λ < 410 нм.

Таблица 1. Зависимость квантового выхода (η) фотолиза PbN_6(Аб) от интенсивности (*I*, квант см$^{-2}$ с$^{-1}$)

$I \times 10^{-15}$	$\eta \times 10^3$
0.795	1.23
1.27	1.56
2.00	1.96
3.17	3.10
5.56	5.47

Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азида свинца (прогрев в вакууме 1×10^{-5} Па в интервале температур 340–420 K, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок I) на кинетических кривых $v_ф$. Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению $v_ф$ на II, III, IV участках кинетических кривых $v_ф$ (рис. 1, кривые *2*, *3*) и кривых спектрального распределения $v_ф$ и $i_ф$. Предварительное экспонирование образцов в течение 60 мин приводит к монотонному увеличению $v_ф$ до постоянных значений (рис. 1, кривая *4*). При этом наряду с увеличением $v_ф$ и $i_ф$ в собственной области поглощения PbN_6(Аб) на кривых спектрального распределения $v_ф$ и $i_ф$ появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 850 нм (рис. 2 кривые *2*, *4*). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению $v_ф$. В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности PbN_6(Аб) связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных PbN_6(Аб) квантов света.

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азида свинца установлено, что при интенсивностях $I = 4 \times 10^{14}$–8×10^{15} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой $v_ф$ формируются частицы преимущественно размером 30–50 и 90–110 Å сферической формы. Количество и размер частиц увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени экспонирования соответственно.

Длинноволновый край ДО азида свинца находится при λ = 410 нм. Обработка образцов светом λ = 380 нм в интервале интенсивностей $I = 4 \times 10^{14}$–8×10^{15} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азида свинца, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области λ ≥ 410 нм (рис. 3). При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых $v_ф$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400–800 нм на спектральных кривых ДО проявляются максимумы при λ ≈ 440 и ≈600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка III приводит к ушире-

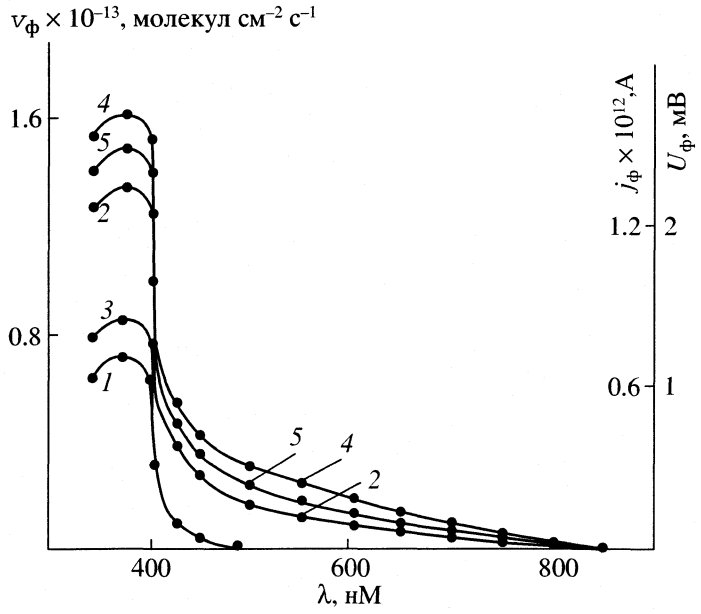


Рис. 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (*1*, *2*), фототока (*3*, *4*) и фото-ЭДС ($U_ф$) (*5*) до (*1*, *3*) и после облучения PbN_6(Аб) (*2*, *4*, *5*) при $I = 2 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

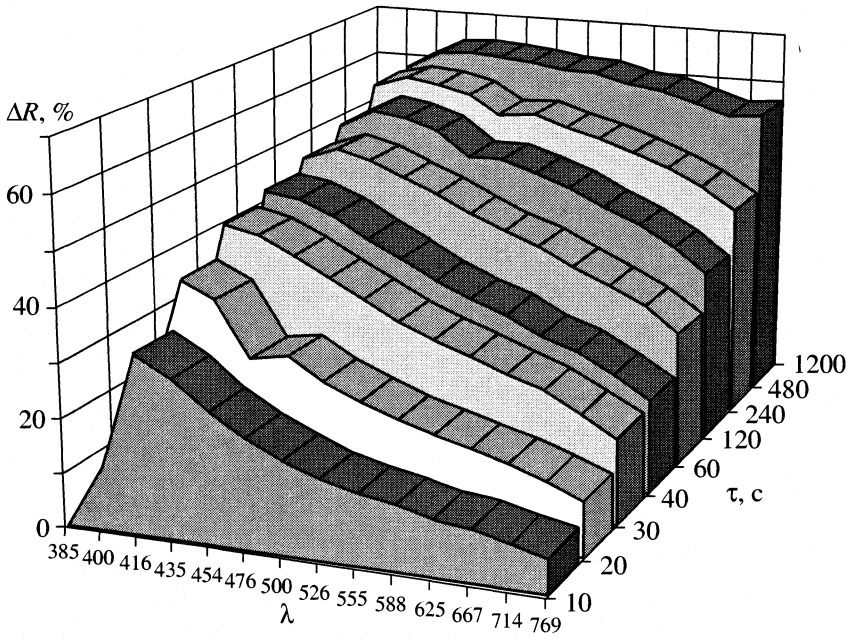


Рис. 3. Изменение отражательной способности PbN_6(Аб) в зависимости от времени облучения светом λ = 380 нм при $I = 3.17 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

нию полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. На рис. 4 представлены результаты сопоставления зависимости площадей (*s*), соответствующих изменению отражательной способности образцов и рассчитанных по спектрам ДО при различных временах и интенсивностях падающего света, с кинетическими кривыми образования фотолитического металла (N_{Pb}). Значения констант скорости фотолиза PbN_6(Аб) приведены в табл. 2.

Для выяснения механизма влияния свинца на фотолиз азида свинца были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетеросистем PbN_6(Аб)–Pb (продукт фотолиза) и КРП. Из табл. 3 видно, что

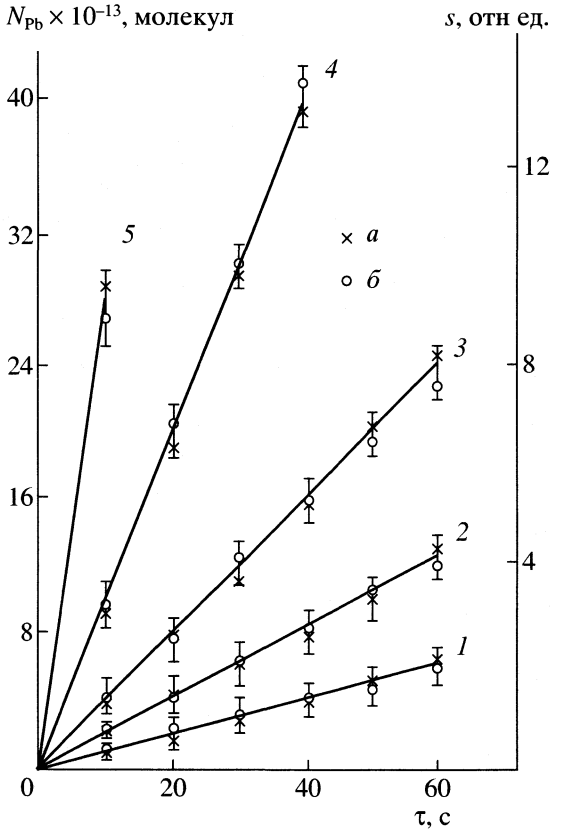


Рис. 4. Сопоставление количества фотолитического свинца N_{Pb} (*а*) и площадей *s* (*б*), соответствующих изменению диффузного отражения PbN_6(Аб) при различной интенсивности падающего света *I*: *1* – 7.85×10^{14}, *2* – 1.27×10^{15}, *3* – 2.00×10^{15}, *4* – 3.17×10^{15}, *5* – 5.56×10^{15} квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

фотолиз PbN_6(Аб) приводит к совпадению значений КРП для азида свинца и искусственно нанесенного свинца [16]. Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта PbN_6(Аб)–Pb (из-за несоответствия между работами выхода электронов из контактирующих партнеров) возникает двойной электрический слой. Причем контакт PbN_6(Аб)–Pb проявляет выпрямляющие свойства (прямому направлению соответствует внешнее напряжение, приложенное в направлении, противоположном КРП, т.е. плюс источника подан на PbN_6(Аб)). Из рис. 2 видно, что полярность $U_ф$, оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует положительному знаку со стороны азида свинца, а кривые спектрального распределения $U_ф$, $v_ф$, $i_ф$ коррелируют друг с другом.

Таблица 2. Значения констант скорости фотолиза PbN_6(Аб), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1до}$)

$I \times 10^{-15}$, квант см$^{-2}$ с$^{-1}$	$k_{1ф} \times 10^2$	$k_{1до} \times 10^2$
0.795	4.15 ± 0.24	4.22 ± 0.32
1.27	4.75 ± 0.48	4.52 ± 0.61
2.00	4.87 ± 0.27	4.67 ± 0.44
3.17	5.93 ± 0.56	5.69 ± 0.61
5.56	3.50 ± 0.23	3.66 ± 0.17

Полученные в настоящей работе и ранее [6–8] данные свидетельствуют прежде всего о том, что основными продуктами фотолиза PbN_6(Аб) в условиях высокого вакуума являются металлический свинец и газообразный азот. Причем продукты фотолиза PbN_6(Аб) образуются в стехиометрическом соотношении и в основном на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на спектральных кривых ДО PbN_6(Аб) (рис. 3) обусловлены образованием частиц свинца (преимущественно со средним диаметром 40 и 100 Å). Генерация $U_ф$, а также эффекты выпрямления на ВАХ прямо свидетельствуют о формировании в процессе фотолиза PbN_6(Аб) микрогетерогенных систем PbN_6(Аб)–Pb, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по видимому, обеспечивают увеличение $v_ф$ и $i_ф$ в собственной области поглощения азида свинца (рис. 1, 2), а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рис. 2).

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [9–13]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азида свинца по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контакта PbN_6(Аб)–Pb, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению $U_ф$, $v_ф$ и $i_ф$, а также результаты измерений внешнего фотоэффекта из рассматриваемых объектов [17].

При воздействии света из области собственного поглощения азида свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (рис. 5, переход *1*)

$$N_3^- \longrightarrow N_3^0 + e. \qquad (1)$$

Генерированные в области пространственного заряда азида свинца пары носителей рекомбинируют (рис. 5, переходы *3*)

$$R^+ + e \longrightarrow R^0 + p \longrightarrow R^+, \qquad (2)$$

где R^+ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле с переходом не-

равновесных электронов из зоны проводимости азида свинца в свинец

$$Pb_n^+ + e \longrightarrow Pb_n^0. \quad (3)$$

При этом формируется фото-ЭДС $U_ф$ положительного знака со стороны азида свинца (рис. 2), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц

$$Pb_n^0 + V_a \longrightarrow [Pb_n^0V_a] + e \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Pb_n^0V_ae] + V_a \longrightarrow [Pb_n^02V_ae] + e \longrightarrow Pb_{n+1}^0. \quad (4)$$

По мере увеличения размера частиц фотолитического свинца будет расти число электрон-дырочных пар, перераспределяемых в поле КРП, и, как следствие, будет возрастать число дырок в области пространственного заряда азида свинца. Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию $i_ф$, а также $v_Ф$ по принимаемым для фотолиза азида свинца реакциям [6–8] – участок III (рис. 1)

$$p + V_к^- \longrightarrow V_к^0 + p \longrightarrow V_к^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3N_2 + 2V_a^+ + V_к^-, \quad (5)$$

где V_a^+ и $V_к^-$ – анионная и катионная вакансии соответственно.

При воздействии на гетеросистемы PbN_6(Аб)–Pb света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азида свинца (рис. 5, переход *2*), что приводит к появлению $U_ф$, $v_ф$ и $i_ф$ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим свинцом фоточувствительности азида свинца в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, величина $U_ф$ положительного знака со стороны азида свинца (рис. 2), энергетические положения длинноволновых порогов $U_ф$, $v_ф$ и $i_ф$ для гетеросистем PbN_6(Аб)–Pb удовлетворительно совпадают с величиной энергетического барьера для перехода дырок из металла в валентную зону азида свинца (рис. 2, 5).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия (азид свинца разупорядочен по Шоттки [18]) нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру. Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации [19]

$$\tau_i = \varepsilon/4\pi\sigma,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{PbN_6} = 6$), σ – удельная проводимость при $T = 293$ K ($\sigma_{PbN_6} \approx 1 \times 10^{-12}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$), $\tau_i = 0.4$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^I = 2.5$ с$^{-1}$.

Таблица 3. Контактная разность потенциалов между относительным электродом из платины и образцом (В) при 10^{-5} Па

Образец	I'	I	II	III
PbN_6 (Аб)	–0.34	–0.21	+0.21	+0.56
Pb	+0.58	+0.59	+0.59	

Обозначения: I' – при 10^5 Па, I и I' – без обработки, II – после предварительной тепловой обработки при 350 K в течение 90 мин, III – после предварительного фотолиза при $\lambda = 380$ нм, $I = 2 \times 10^{15}$ квант см$^{-2}$ с$^{-1}$.

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [19]

$$\tau_д = e^2/\sigma k_B a T,$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки ($a_{PbN_6} = 8 \times 10^{-10}$ см); $T = 293$ K, k_B – постоянная Больцмана. При $T = 293$ K получим $\tau_д = 80$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^{II} \approx 1.25 \times 10^{-2}$ с$^{-1}$.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание предполагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза PbN_6(Аб) является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

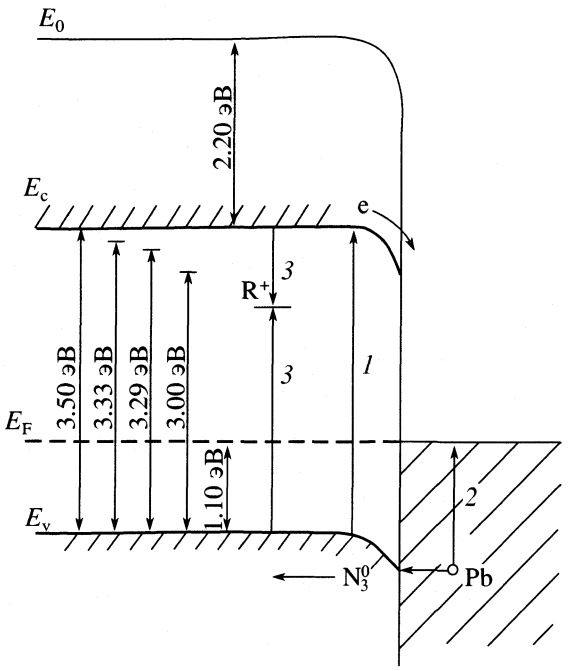


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN_6(Аб)–Pb; E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. С. 263.
2. *Evans B.L., Yoffe A.D.* // Proc. Roy. Soc. 1959. V. A250. P. 346.
3. *Deb S.K.* // Trans. Farad. Soc. 1966. V. 62. P. 3032.
4. *Verneker V.R.P.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1733.
5. *Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А.* // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 71. № 7. С. 2.
6. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 1999. Т.18. № 2. С. 44.
7. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387.
8. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 10. С. 68.
9. *Власов А.П., Суровой Э.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465.
10. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 927.
11. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20.
12. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2001. Т. 20. № 12. С. 15.
13. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
14. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др.* // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
15. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19.
16. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.
17. *Колесников Л.В.* Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
18. *Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.
19. *Мейкляр Г.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 669–671

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.632

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛОВОГО И *н*-ДЕЦИЛОВОГО СПИРТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2004 г. М. М. Баширов, Я. М. Назиев

Азербайджанский технический университет, Баку

Поступила в редакцию 10.02.2003 г.

Приведены результаты экспериментального исследования изобарной теплоемкости жидких бинарных растворов метанол–*н*-деканол при концентрациях 25, 50 и 75 мас. % в интервале температур 298–525 K и давлений 0.1–50 МПа. Проведено обобщение полученных данных.

В связи с интенсивным развитием химической и нефтехимической промышленностей и в частности производства пластификаторов, растворителей красок, пластических масс, синтетических моющих средств и т.д., требуются надежные данные о теплофизических свойствах алифатических спиртов и их растворов. Одно из основных теплофизических свойств – изобарная теплоемкость, которая необходима для калорического расчета процессов и аппаратов, она входит в критериальные уравнения теплообмена и отражает особенности термодинамической поверхности. Однако из обзора [1] следует, что к настоящему времени экспериментальные исследования изобарной теплоемкости (c_p) *н*-спиртов при высоких давлениях немногочисленны, а работ посвященных измерению c_p взаимных растворов алифатических спиртов еще меньше. Полностью отсутствуют в литературе данные по изобарной теплоемкости смесей метанола с другими спиртами.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию изобарной объемной теплоемкости (c'_p) жидких бинарных растворов метилового и *н*-децилового спиртов при концентрациях 25, 50, 75 мас. % в интервале температур 298–525 K и давлений 0.1–50 МПа.

Изобарную объемную теплоемкость измеряли на разработанной авторами установке, реализирующей метод импульсно-регулярного режима. Конструкция измерительного прибора и методика измерения теплоемкости при постоянном давлении подробно изложены в [2, 3].

Для исследований использовали метиловый и *н*-дециловый спирты, квалификации "х.ч.". Согласно хроматографическому анализу, конечная чистота спиртов составила соответственно 99.5 и 99.1%. Растворы готовили весовым способом на аналитических весах марки ВЛА-200г-М с точностью 10^{-7} кг.

Опыты проводили по изотермам. В экспериментах шаг температуры составлял ~25 K. На всех изотермах изобарную теплоемкость растворов измеряли при давлениях 0.1, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 МПа. Экспериментальные данные по объемной изобарной теплоемкости растворов метилового и *н*-децилового спиртов получены впервые. К сожалению, для растворов метанол–*н*-деканол вычисление массовой изобарной теплоемкости (c_p) на базе опытной объемной теплоемкости (c'_p) невозможно из-за отсутствия литературных данных по плотности указанной системы. Вычисление плотности растворов спиртов по закону аддитивности, как показывают опыты, неприемлемо.

В результате учета возможных ошибок максимальная погрешность измерения объемной изобарной теплоемкости оценивается в 2.2%. Полученные нами значения по c'_p растворов метилового и *н*-децилового спиртов приводятся в таблице.

Для дополнения и обобщения опытных данных использовали значения c'_p чистых метанола [4] и *н*-деканола [5], полученные экспериментально на идентичной установке метода импульсно-регулярного режима, что позволило автоматически исключить систематическую ошибку при установлении концентрационной зависимости c'_p данной системы. На рис. 1 показана зависимость $c'_p = f(x)$ при p = 20 МПа и различных температурах. Как видно из таблицы и рис. 1 концентрационная зависимость изобарной объемной теплоемкости отклоняется от закона аддитивности в отрицательную сторону при умеренных температурах. С дальнейшим ростом температуры отклонение меняет свой знак на противоположный, и начинает усиливаться влияние концентрации. А давление слабо влияет на отклонение, причем повышение давления способствует снижению величины откло-

Экспериментальные значения изобарной объемной (c'_p, кДж/(м^3 К)) теплоемкости бинарных растворов метилового и *н*-децилового спиртов

T, К	p, МПа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
				25% метанола			
296.8	1955	1958	1962	1969	1974	1979	1987
320.3	2024	2028	2031	2036	2042	2048	2053
344.6	2100	2103	2104	2110	2114	2118	2123
370.9	2182	2181	2177	2181	2187	2191	2196
394.2	2255	2252	2241	2244	2246	2250	2259
415.4	2320	2315	2300	2299	2298	2304	2311
442.7		2405	2390	2364	2360	2365	2379
469.0			2523	2428	2420	2427	2445
497.3			2675	2492	2480	2490	2512
524.6				2529	2512	2533	2554
				50% метанола			
297.5	1938	1943	1948	1953	1955	1958	1962
321.4	2014	2019	2020	2021	2022	2024	2025
347.3	2111	2108	2106	2104	2100	2098	2097
374.7	2214	2208	2200	2190	2181	2174	2177
400.7		2307	2293	2273	2257	2248	2252
427.0		2428	2395	2355	2335	2322	2328
455.5		2590	2550	2448	2416	2403	2412
480.1				2530	2486	2474	2490
502.7				2594	2548	2540	2561
525.0				2628	2583	2576	2588
				75% метанола			
299.6	1956	1960	1965	1969	1967	1966	1965
322.7	2027	2030	2033	2035	2029	2022	2018
345.1	2116	2109	2103	2098	2086	2080	2073
368.5		2201	2186	2172	2157	2143	2137
391.4		2300	2278	2250	2227	2208	2204
418.9		2444	2404	2349	2315	2289	2288
442.2		2602	2545	2437	2388	2357	2362
464.0		2809	2801	2522	2447	2427	2434
492.6				2640	2555	2525	2540
522.5				2694	2605	2589	2593

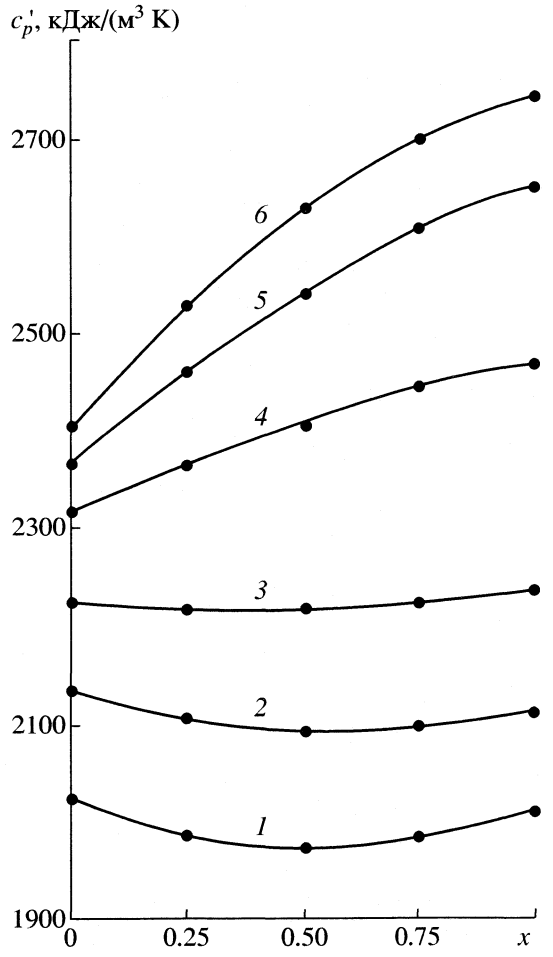


Рис. 1. Зависимости изобарной объемной теплоемкости бинарных растворов метанол–*н*-деканол от концентрации метанола при 20 МПа и различных температурах: *1* – 303.15, *2* – 343.15, *3* – 383.15, *4* – 443.15, *5* – 483.15, *6* – 523.15 K.

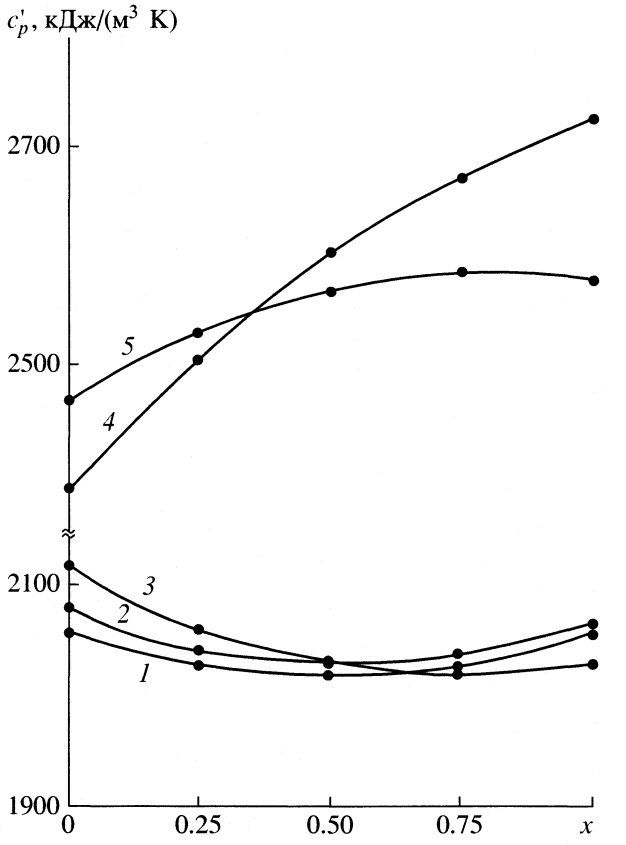


Рис. 2. Зависимости изобарной объемной теплоемкости бинарных растворов метанол–*н*-деканол от концентрации метанола при различных температурах (*1*–*3* – 323.15, *4*, *5* – 503 K) и давлениях (*1* – 0.1, *2*, *4* – 20, *3*, *5* – 50 МПа).

нения от аддитивности $\delta c'_p = c'_p - c'_{p\text{адд}}$, $c'_{p\text{адд}}$ – значение изобарной объемной теплоемкости растворов на линии аддитивности, в отрицательную сторону. Отметим, что максимальные значения $\delta c'_p / c'_{p\text{адд}}$ во всех случаях не превышают 2.1%.

Полученные экспериментальные данные для каждого из исследуемых растворов описаны эмпирическим уравнением вида

$$c'_p = c'_{p1}x_1 + c'_{p2}x_2 + x_1x_2(\alpha\Delta T - \beta p + \gamma), \qquad (1)$$

где c'_p – искомая изобарная объемная теплоемкость раствора, кДж/(м^3 К); c'_{p1} и c'_{p2} – изобарные объемные теплоемкости первого и второго компонентов; x_1 и x_2 – концентрации первого и второго компонентов, мас. доли; α, β, γ – постоянные коэффициенты уравнения (1) для данной системы; p – давление, МПа; $\Delta T = T - T_0$, $T_0 = (T'_{\text{кип}} + T''_{\text{кип}})/2$ – базовая температура, K; T – абсолютная температура, K; $T'_{\text{кип}}$, $T''_{\text{кип}}$ – температуры кипения первого и второго компонентов, K.

Значения коэффициентов, входящих в уравнение (1), определены методом наименьших квадратов и равны: α =1.843; β = 0.32; γ = 23.662. С учетом значений α, β, γ уравнение (1) описывает экспериментальные данные по темплоемкости c'_p исследованной нами системы растворов с погрешностью, не выходящей за пределы погрешности эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Баширов М.М., Алиев Н.С.* // ТВТ. 1994. Т. 32. № 6. С. 925.
2. *Назиев Я.М.* // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 4. С. 613.
3. *Назиев Я.М., Баширов М.М., Бадалов Ю.А.* // Там же. 1986. Т. 51. № 5. С. 789.
4. *Назиев Я.М., Баширов М.М., Талыбов М.А., Бадалов Ю.А.* // ТВТ. 1993. Т. 31. № 2. С. 213.
5. *Назиев Я.М., Баширов М.М.* // Там же.1988. Т. 26. № 1. С. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 672–673

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНО-ГРУППОВОГО МЕТОДА К РАСЧЕТУ ЭНТАЛЬПИЙ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

© 2004 г. А. Н. Кинчин, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kin@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 09.04.2003 г.

Проанализированы литературные данные по энтальпиям сольватации различных органических соединений в циклогексане. Показано, что энтальпии сольватации соединений в циклогексане могут быть рассчитаны с достаточной точностью по аддитивно-групповому методу.

Широкое использование калориметрического метода позволяет достигнуть определенного прогресса в понимании процессов сольватации в растворах сложных органических молекул, а также учесть сольватационные эффекты при химическом равновесии и в кинетике химических реакций. В связи с тем, что построение общей теории сольватации далеко от своего завершения, представляют интерес работы, в которых приводятся обобщения эмпирического характера [1–3].

Межмолекулярное взаимодействие молекулы растворенного вещества с алканом зависит от типа функциональных групп, входящих в эту молекулу. Поэтому есть основание ожидать корреляции между энтальпией сольватации, количеством и типом функциональных групп в молекуле растворенного вещества. Для проверки этого предположения в настоящей работе проанализированы литературные данные по энтальпиям сольватации различных органических соединений в циклогексане [1].

Молекула растворенного вещества представляется в виде суммы групповых составляющих, причем количество заместителей в ароматическом кольце не ограничено. Итоговое выражение представляется в виде:

$$\Delta_{\text{сольв}}H^\circ = A_z + \sum_i n_i Z_i, \qquad (1)$$

n_i – число групп вида i, входящих в состав химического соединения; A_z – свободный член уравнения, равный -7.44 ± 0.74 кДж/моль; Z_i – величина группового вклада (значения приведены в таблице). Параметры уравнения (1) определены по методу наименьших квадратов.

Среднеквадратическое отклонение рассчитывалось по отношению

$$\sigma = \left(\sum_j (\Delta_{\text{сольв}}H^\circ_{\text{э}} - \Delta_{\text{сольв}}H^\circ_{\text{р}})/(m - 12) \right)^{1/2}$$

и составило 1.45 кДж/моль (m – общее число экспериментальных данных, m = 70; индексы "э" и "р" соответствуют экспериментальным и рассчитанным по (1) значениям).

Коэффициент множественной корреляции 0.993. Группы, содержащиеся менее чем в трех соединениях, не включались в расчет. Отклонения рассчитанных величин по уравнению (1) от экспериментальных не превышало 2.5σ.

Ненулевое значение свободного члена A_z в уравнении (1) соответствует пересечению зависимости термодинамического свойства от какого-либо экстенсивного и предсказывается теориями (например, теорией масштабной частицы [4, 5]). Результаты, представленные в таблице, дают хорошую сходимость между экспериментально найденны-

Групповые вклады в энтальпию сольватации соединений в циклогексане (кДж/моль)

Группа	$-Z$	Группа	$-Z$
$-CH_3$	3.41 ± 0.23	–B	8.65 ± 0.85
$-CH_2-$	4.58 ± 0.095	–I	12.67
>CH–	4.55 ± 0.84	$-NH_2$	4.93 ± 0.99
>C<	2.42 ± 0.84	–O–	3.09 ± 0.39
Ph	24.22 ± 0.44	–CO–	6.44 ± 0.39
–F	–0.84	–S–	10.44 ± 0.78
–Cl	5.58 ± 0.35		

Примечание. Для F и I приведена средняя величина из двух значений.

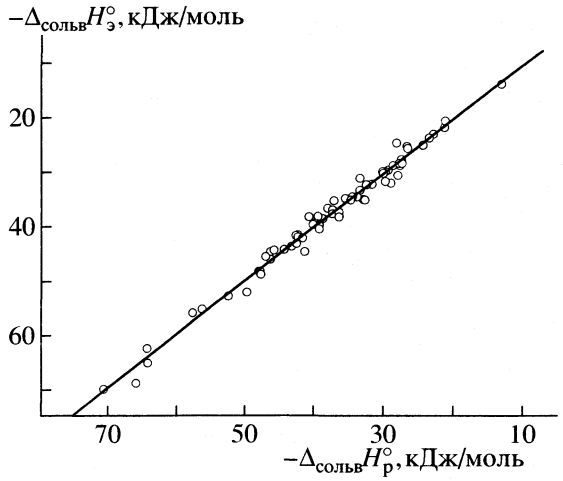


Рис. 1. Соотношение между экспериментально определенной энтальпией сольватации различных органических соединений в циклогексане [1] и рассчитанной по уравнению (1).

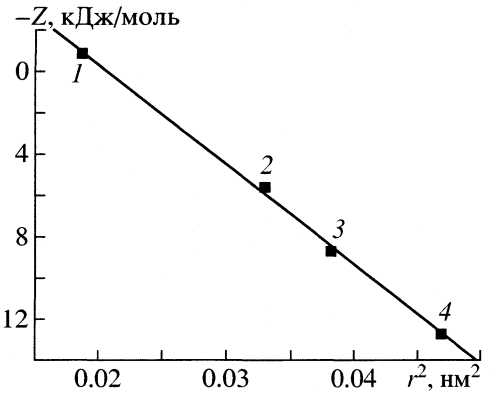


Рис. 2. Зависимость величины группового вклада в энтальпию сольватации заместителей галогенов от квадрата их радиуса; *1* – F, *2* – Cl, *3* – Br, *4* – I.

ми энтальпиями сольватации и рассчитанными по уравнению (1). Разность в энтальпиях сольватации 9-метилантрацена и антрацена составляет 3.21 кДж/моль, что хорошо согласуется с величиной вклада от $-CH_3$-группы.

Из данных таблицы видно, что включение атома фтора в состав молекулы, а также увеличение разветвленности углеводородного скелета молекул уменьшает энтальпию сольватации в циклогексане. Особенно сильно это проявляется в соединениях, содержащих четвертично замещенный атом углерода, вероятно, вследствие частичной экранизации центрального атома.

В гомологическом ряду галогенов величина вклада линейно возрастает по абсолютной величине с увеличением площади поверхности атома галогена (рис. 2). Кроме того, оказалось, что алкильное замещение в ароматическом кольце эквивалентно алкильному замещению в алканах. Поскольку энтальпия испарения соединения представляет собой разность энтальпий растворения и сольватации, это создает предпосылки для оценки энтальпий испарения различных соединений на основе энтальпий их растворения в циклогексане. Определенным ограничением применения предполагаемого подхода является малая растворимость некоторых соединений в циклогексане.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32285).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Новиков В.Б., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2681.
2. *Cabani S., Gianni P., Mollica V., Lepori L.* // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 8. P. 563.
3. *Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1772.
4. *Pierotti R.A.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 281.
5. *Lucas M., Bury R.* // Ibid. 1976. V. 80. P. 999.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 674–676

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11.536

ОБРАБОТКА И АППРОКСИМАЦИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННЫХ ФУНКЦИЙ ДЕБАЯ

© 2004 г. А. М. Кутьин, Е. М. Мархасин, Н. В. Карякин

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

E-mail: Markhassine@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2003 г.

В предположении зависимости характеристической частоты ω_D (температуры Θ) от температуры в обобщенной теории Дебая получены выражения для основных термодинамических функций: энтропии $S(T)$, внутренней энергии $U(T)$, теплоемкости $C_V(T)$. По прецизионным калориметрическим данным выявлен характер изменения параметра Θ от температуры, который соответствует поведению определяющего его модуля упругости для изотропных твердых сред.

Вычислительные возможности современных ПК делают доступными математически более сложные, а потому более эффективные с позиции извлечения структурной информации методы обработки калориметрического эксперимента. Среди физически обоснованных подходов наибольший практический интерес представляет обобщенная теория Дебая (ОТД), которая определяет полный набор термодинамических функций $A(T)$, $S(T)$, $U(T)$, $C_V(T)$ в результате использования более общего, чем в исходной теории дисперсионного соотношения между частотой колебаний атомов ω и волновым числом q [1, 2]:

$$\omega = aq^{3/d}, \tag{1}$$

где коэффициент a (в исходной теории при $d = 3$ является скоростью звуковых волн) связан с температурой Дебая следующим соотношением:

$$\Theta = \frac{\hbar a}{k}\left(\frac{6\pi^2\nu}{v}\right)^{1/d} = \frac{\hbar a}{k}\left(\frac{6\pi^2\nu\rho}{m}\right)^{1/d}, \tag{2}$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана ν – число атомов в формульной единице вещества, v – объем молекулы, ρ – плотность вещества, m – масса молекулы.

Выражение для фононной плотности состояний изотропного вещества в ОТД имеет вид:

$$\rho(\varepsilon) = 3\nu N_A d\varepsilon^{d-1}/(k\Theta)^d. \tag{3}$$

При использовании (3) интеграл от одномодовой составляющей функции Гельмгольца

$$A(\varepsilon) = -kT\ln Z = \varepsilon/2 + kT\ln[1 - \exp(-\varepsilon/kT)]$$

приводит к соответствующей мольной величине

$$A(T) = \int_0^{k\Theta} A(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \tag{4}$$

$$= 3\nu R\left[\frac{\Theta}{2(1+1/d)} + T\left(\ln(1-e^{-y}) - \frac{1}{d}D(d,y)\right)\right],$$

которая выражена через первую из обобщенных интегральных функций Дебая, назовем ее энергетической:

$$D(d,y) = \frac{d}{y^d}\int_0^y \frac{x^d dx}{e^x - 1}, \quad y = \Theta/T. \tag{5}$$

При использовании известных термодинамических соотношений из (4), (5) можно выразить энтропию, внутреннюю энергию и теплоемкость. При этом теплоемкость определяется значениями второй из обобщенных интегральных функций Дебая (D_C), которая, в свою очередь, выражается через первую:

$$C_V = 3\nu R D_C(d,y), \tag{6}$$

$$D_C(d,y) = \frac{d}{y^d}\int_0^y \frac{x^{d+1}e^x dx}{(e^x-1)^2} = (d+1)D(d,y) - \frac{yd}{e^y - 1}.$$

Если при низких температурах верхний предел интегрирования заменить на бесконечность, то сводящийся к табличному интеграл (6) позволяет получить

$$C_V(T \longrightarrow 0) = 3\nu R d(d+1)(T/\Theta)^d \times \tag{7}$$

$$\times\,\Gamma(d+1)\zeta(d+1),$$

где $\Gamma(d+1)$ – гамма-функция, при целых d равная $d!$, $\zeta(d+1)$ – слабо зависящая от d дзета-функция Римана, $\zeta \geq 1$.

Очевидно, что ОТД, хотя бы в силу своей двухпараметричности, предоставляет более широкие возможности для обработки и аппроксимационного представления данных по теплоемкости. Более того, такой подход охватывает теоретически установленные взаимосвязи характера функции распределения $\rho(\varepsilon)$, обусловленные внутренней размерностью кристалла [3], с температурной зависимостью теплоемкости. В частности, для низкочастотной ($\omega \ll \omega_D$) или низкоэнергетической ($\hbar\omega \ll k\Theta$) части функции распределения, непосредственно определяющей низкотемпературное поведение теплоемкости для акустических ветвей, известно [3], что в трехмерной кристаллической решетке $\rho(\varepsilon) \sim N\varepsilon^2/(k\Theta)^3$, в двумерном кристалле $\rho(\varepsilon) \sim N\varepsilon/(k\Theta)^2$, в одномерной кристаллической цепочке $\rho(\varepsilon) \sim N/k\Theta$.

Очевидно, что такие зависимости $\rho(\varepsilon)$ следуют из (3) при $d = 3, 2, 1$, соответственно давая кубическую, квадратичную и линейную зависимости $C_V(T)$ при низких температурах (см. формулу (7)).

Приложение ОТД к описанию термодинамических функций реальных кристаллов может быть значительно расширено, если влияние дефектов, ангармонизм колебаний атомов [4] и другие факторы эффективным образом учесть посредством дополнительной температурной зависимости Θ. Допустимость и физическая обоснованность такой зависимости обусловлена тем, что характеристическая температура Дебая в соответствии с формулой (2) выражена через зависящие от температуры макроскопические величины: плотность и скорость звука, которая, в свою очередь, пропорциональна квадратному корню из модуля упругости. Эти величины по совокупности могут определять температурное изменение Θ [5].

В следующих ниже выражениях использованы первая и вторая производные по относительному изменению температуры. Например, для функции $y = \Theta/T$ первая такая производная

$$y' \equiv T\frac{dy}{dT} = T\left[-\frac{\Theta}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{d\Theta}{dT}\right] = -y + \frac{\Theta'}{T}.$$

Вторая производная от y, также учитывающая зависимость Θ от температуры, оказывается равной

$$y'' \equiv Tdy'/dT = y + (\Theta'' - 2\Theta')/T,$$

где Θ' и Θ'' – производные Θ по относительному изменению температуры. Аналогичная производная от интегральной энергетической функции Дебая (5) равна: $D' = y'd[1/(\exp y - 1) - D/y]$.

Опуская промежуточные выкладки, получим окончательные выражения для мольных энтропии, внутренней энергии и теплоемкости:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \\ = 3\nu R\left[\frac{\Theta'}{\Theta}\left(\frac{y}{2(1+1/d)}\right) - \ln(1-e^{-y}) + \left(t+\frac{1}{d}\right)D\right], \quad (8)$$

$$U = A + TS = \\ = 3\nu R[(\Theta - \Theta')/(2(1+1/d)) + tTD], \quad (9)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \\ = 3\nu R\left[\frac{\Theta' - \Theta''}{\Theta}\left(\frac{y}{2(1+1/d)} + D\right) + t^2 D_C\right], \quad (10)$$

где $t = 1 - \Theta'/\Theta$. При постоянной величине Θ ($\Theta' = 0$, $\Theta'' = 0$, $t = 1$) теплоемкость (10) естественно переходит в свой исходный для ОТД вид (6). При том же допущении из (8) и (9) следуют выражения для энтропии и внутренней энергии, свойственные базовой ОТД.

Отметим, что энергию "нулевых" колебаний принято относить к энергетическому уровню отсчета при 0 K. Соответствующие изменения функции Гельмгольца и внутренней энергии от 0 K имеют вид:

$$A(T) - A(0) = 3\nu RT(\ln(1 - \exp(-y)) - D/d), \quad (11)$$

$$U(T) - U(0) = 3\nu R[-\Theta'/(2(1+1/d)) + tTD]. \quad (12)$$

Для иллюстрации были использованы данные работ [6, 7], где приведены экспериментальные значения изобарной теплоемкости кремния и германия в интервале от гелиевых температур до 150 K. Предварительные расчеты изохорной теплоемкости по термодинамическому соотношению $C_V = C_p - TV_m\alpha^2/\beta_T$ и данным [8] показали, что соответствующая поправка для обоих веществ в представленных температурных интервалах не превышает 0.1% и находится в пределах погрешности эксперимента. Обработка экспериментальных

Параметры модельной функции (13) для Si и Ge

Вещество	L_0	T_0	p_0	L_1	T_1	p_1	L_2
Si	595.23	50.374	3.4584	0.040176	129.60	3.0677	–16.327
Ge	354.50	33.442	2.9862	0.075889	87.741	2.6322	–18.152

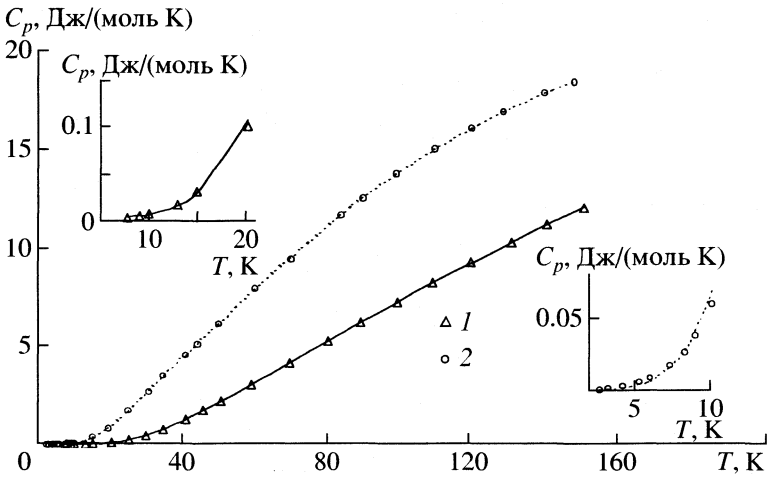


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии: *1* – Si, *2* – Ge) значения теплоемкости в зависимости от температуры [6, 7].

данных на основании (10) выполнена по методу аппроксимации [9]. Вид аппроксимирующей функции

$$\Theta(T) = L_0 + K_0(L_1 + K_1L_2),$$
$$K_i = 1/(1 + (T_i/T)^{p_i}) \qquad (13)$$

качественно соответствует поведению определяющих изменение Θ макроскопических характеристик.

После дифференцирования (13) с целью получения необходимых производных Θ', Θ" задача сводится к нахождению оптимальных значений параметров аппроксимирующей функции. Результаты определения Θ(*T*), обеспечившие количественное в пределах погрешности эксперимента описание теплоемкости (рис. 1), представлены на рис. 2. Значения параметров модельной функции (13) для Si и Ge приведены в таблице.

Результаты численного исследования (рис. 2) свидетельствуют об относительно небольшом уменьшении характеристической температуры Дебая (1.6% для Si и 4.1% для Ge) в данном температурном интервале, что находится в качественном соответствии с уменьшением модуля упругости твердых тел при возрастании температуры. Принципиальным является наличие низкотемпературной области постоянства Θ(*T*), которая составляет ~10 и 6% от ее величины соответственно для кремния и германия, что дает возможность по характеру степенной зависимости теплоемкости от температуры в этой области делать качественные выводы о кристаллической структуре калориметрически исследованного образца. Отметим, что варьирование степенного параметра ОТД (*d*) на заключительном этапе параметризации в совокупности с остальными параметрами оставляет его значение близким к $d = 3$, в соответствии с установленной структурой Si и Ge.

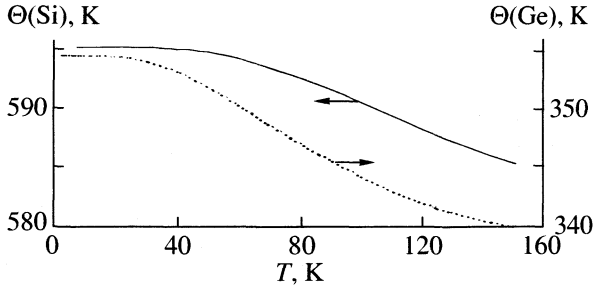


Рис. 2. Температурные зависимости Θ для Si и Ge.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
2. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. 640 с.
3. *Косевич А.М.* Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наук. думка, 1981. 327 с.
4. *Суханов А.Д.* Фундаментальный курс физики. Учеб. пособие для вузов в 4-х т. Т. II. Континуальная физика. М.: Агар, 1998. Кн. 1. 388 с.
5. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 345 с.
6. *Девятых Г.Г., Гусев А.В., Жерненков Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1797.
7. *Flubacher P., Leadbetter A.J., Morrison J.A.* // Phil. Mag. 1959. V. 4. № 39. P. 273.
8. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
9. *Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В.* Вычислительные методы для инженеров: Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1994. 544 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 677–679

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ИНКРЕМЕНТЫ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2004 г. Ю. А. Миргород

Курский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 10.04.2002 г.

Рассчитаны инкременты метиленовых групп энергии Гиббса растворения девяти алкилароматических и ароматических углеводородов в воде и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. Отмечено, что процесс переноса ароматических углеводородов из газа в воду в отличие от алифатических обусловлен энтальпийным фактором (взаимодействием с водой). Установлено, что процессы растворения в воде сходны для алифатических и алкилароматических углеводородов, а процессы растворения в мицеллярных растворах – для алифатических и ароматических углеводородов.

Исследование растворимости углеводородов в воде и в водных мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) важно для развития теории добычи нефти из истощенных скважин [1] и гидрофобного эффекта [2]. В тройной системе вода–углеводород–ПАВ последний компонент не только уменьшает "масштаб" межфазного натяжения. Другая важная роль ПАВ при добыче нефти заключается в сорастворяющем свойстве, которое делает возможным критическое смешение воды и углеводорода при относительно низкой концентрации ПАВ. Поэтому эффективный размер (по концентрации) критической области системы и радиус корреляции увеличивается. Другими словами, на кривых энергия Гиббса – состав системы с увеличением концентрации ПАВ область расслаивания непрерывно уменьшается [1]. Для предсказания поведения таких систем с различным составом нефти не тривиальное значение имеет иерархия различных процессов. С другой стороны, для теории гидрофобного эффекта важно определить сходство и различие в поведении алифатических, алкилароматических и ароматических углеводородов. Критерием сравнения могут быть инкременты метиленовых групп энергии Гиббса растворения ($\Delta G^\circ_{CH_2}$).

Обычно термодинамику растворения углеводородов в воде и мицеллярных растворах рассматривают отдельно. Мы объединили термодинамические циклы этих процессов для алифатических углеводородов [3]. В данной работе приведен расчет инкрементов метиленовых групп энергии Гиббса растворения в воде, испарения, гидратации и процессов, сопровождающих растворение в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия, алкилароматических и ароматических углеводородов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Энергию Гиббса растворения углеводородов в воде ΔG°_{lw} разделяли на энергию Гиббса испарения ΔG°_{lg} и энергию Гиббса гидратации ΔG°_{gw}. Энергии Гиббса первых двух процессов рассчитывали по первым двум уравнениям [3]

$$\Delta G^\circ_{lw} = -RT\ln x_s,$$

$$\Delta G^\circ_{lg} = -RT\ln p^\circ,$$

$$\Delta G^\circ_{gw} = -RT\ln(x_s/p) = -RT\ln K_H,$$

где x_s – концентрация углеводорода в мольных долях, p° – давление пара чистых углеводородов в единицах, кратных 10^5 Па (атм.), а p – давление пара углеводорода над раствором, K_H – константа Генри. Величину ΔG°_{gw} определяли по разности между ΔG°_{lw} и ΔG°_{lg} (растворимость и давление пара углеводородов из [4]). За стандартное состояние твердых углеводородов брали переохлажденную жидкость, для жидких – жидкость, для газов – давление 10^5 Па, для раствора – гипотетический разбавленный раствор с концентрацией 1 мол. доли.

Поверхностные площади полостей (s) углеводородов в воде определяли, используя эффективный радиус воды 1.5 Å [5]. Площадь полости метиленовой группы равна 32 Å^2. Количество метиленовых групп (n) в углеводородах получали делением общей площади полости углеводорода на площадь полости метиленовой группы.

Равновесие солюбилизации характеризуют коэффициентами распределения углеводородов $K_{wm} = [c_m]/[c_w]$, где c_m и c_w – мольные концентрации углеводородов в мицеллярной псевдофазе и воде и

Таблица 1. Поверхностная площадь полости (s, Å^2), количество "метиленовых" групп (n), давление пара ($p°$) и энергии Гиббса (кДж/моль) процессов растворения в воде (ΔG°_{lw}), испарения (ΔG°_{lg}), переноса из газа в воду (ΔG°_{gw}) при 298.16 K алкилароматических и ароматических углеводородов

Углеводород	s	n	$-\ln p°$	$-\ln x_s$	ΔG°_{lw}	ΔG°_{lg}	ΔG°_{gw}
Толуол	274	8.6	3.35	9.20	22.78	8.30	14.48
Этилбензол	302	9.4	4.38	10.55	26.13	10.85	15.28
Пропилбензол	334	10.4	5.40	11.70	28.47	13.40	15.57
Бутилбензол	366	11.4	6.57	13.88	32.40	16.30	16.10
Бензол	241	7.5	2.07	12.23	19.35	5.24	14.21
Нафталин	323	10.1	7.90	14.56	27.38	19.56	7.82
Антрацен	391	12.2	14.56	18.54	34.86	36.07	–1.21
Фенантрен	384	12	13.76	18.92	35.57	34.07	1.50
Пирен	401	12.5	16.68	21.23	39.92	41.30	–1.38

$K_{gm} = [c_m]/[c_g]$, где c_g – равновесная концентрация углеводорода в насыщенном паре при стандартных условиях [6–10]. Энергию Гиббса солюбилизации (перенос углеводорода из воды в мицеллярную псевдофазу) и переноса углеводородов из газовой фазы в мицеллярную псевдофазу определяли при 298.16 K по уравнениям

$$\Delta G^\circ_{wm} = -RT\ln K_{wm},$$

$$\Delta G^\circ_{gm} = -RT\ln K_{gm}.$$

Энергию Гиббса переноса углеводородов из собственной фазы в мицеллярную псевдофазу получали из термодинамического цикла. Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса различных процессов рассчитывали регрессионным анализом по зависимости энергии Гиббса от эффективной длины цепи углеводородов.

Таблица 2. Логарифмы коэффициентов распределения вода–мицеллярные растворы (K_{wm}), газ–мицеллярные растворы (K_{gm}) додецилсульфата натрия и соответствующие стандартные энергии Гиббса (кДж/моль) при 298.16 K алкилароматических и ароматических углеводородов

Углеводород	$\lg K_{wm}$	$-\Delta G^\circ_{wm}$	$\lg K_{gm}$	$-\Delta G^\circ_{gm}$
Толуол	2.42	13.78	3.07	17.48
Этилбензол	2.78	15.83	3.36	19.14
Пропилбензол	3.21	18.28	3.60	20.50
Бутилбензол	3.62	20.62	3.92	22.32
Бензол	2.01	11.47	2.64	15.06
Нафталин	3.17	18.04	4.93	28.06
Антрацен	4.43	25.21	7.33	41.73
Фенантрен	4.46	25.39	7.31	41.62
Пирен	5.06	28.80	8.31	47.71

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов термодинамических параметров представлены в табл. 1–3. Как видно из табл. 1, стандартные энергии Гиббса процессов растворения углеводородов в воде и испарения увеличиваются с увеличением размера углеводородов. Величины ΔG°_{gw} уменьшаются с увеличением размеров углеводородов, а для антрацена и пирена даже отрицательны. Изменение энергии Гиббса переноса углеводородов из воды (солюбилизация) и газовой фазы в мицеллярные растворы отрицательно (табл. 2) и указывает на самопроизвольный процесс усиления гидрофобного взаимодействия с увеличением размеров углеводородов.

Для обсуждения результатов более информативно сравнение значений $\Delta G^\circ_{CH_2}$ алифатических, алкилароматических и ароматических углеводородов и $\Delta H^\circ_{CH_2}$, $\Delta S^\circ_{CH_2}$ соответственно (табл. 3). Величины $\Delta H^\circ_{CH_2}$ взяты из [11–13], а $T\Delta S^\circ_{CH_2}$ вычисляли по уравнению

$$T\Delta S^\circ_{CH_2} = \Delta H^\circ_{CH_2} - \Delta G^\circ_{CH_2}.$$

Полученные значения $\Delta G^\circ_{CH_2}$ для алкилароматических углеводородов скорректированы по термодинамическому циклу. Так, по $\Delta G°(n)$ для различных процессов получено: 3.1, 2.8, 0.6, –2.3, –1.5, 0.8 кДж/моль. Величины, полученные после корректировки по термодинамическому циклу представлены в табл. 3. Для ароматических углеводородов такого согласования не потребовалось, так как значение $\Delta G^\circ_{CH_2}$ "вписывались" в термодинамический цикл этих углеводородов.

Энергия Гиббса на метиленовую группу процесса растворения l ⟶ w трех классов углеводо-

Таблица 3. Сравнение $\Delta G^\circ_{CH_2}$, $\Delta H^\circ_{CH_2}$, $T\Delta S^\circ_{CH_2}$ (кДж/моль) процессов растворения в воде и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия при 298.16 K алифатических, алкилароматических и ароматических углеводородов

Процесс	Алифатические			Алкилароматические	Ароматические		
	$\Delta G^\circ_{CH_2}$	$\Delta H^\circ_{CH_2}$	$T\Delta S^\circ_{CH_2}$	$\Delta G^\circ_{CH_2}$	$\Delta G^\circ_{CH_2}$	$\Delta H^\circ_{CH_2}$	$T\Delta S^\circ_{CH_2}$
l ⟶ w	3.7	2.1	1.6	3.5	3.5	4.3	0.8
l ⟶ g	3.0	5.0	2.0	2.8	6.4	9.4	3.0
g ⟶ w	0.7	–2.9	–3.5	0.7	–2.9	–5.1	–2.2
w ⟶ m	–3.7	–	–	–2.3	–3.2	–	–
g ⟶ m	–3.0	–	–	–1.6	–6.1	–	–
l ⟶ m	0.0	–	–	1.2	0.3	–	–

родов примерно одинакова. Однако $\Delta G^\circ_{CH_2}$ двух других процессов: l ⟶ g и g ⟶ w, из которых состоит процесс растворения, существенно различны для алифатических, алкилароматических углеводородов, с одной стороны, и ароматических, с другой. Так $\Delta G^\circ_{CH_2}$ процесса l ⟶ g для ароматических углеводородов почти в 2 раза больше за счет энтальпийного вклада $\Delta H^\circ_{CH_2}$ = 9.4 кДж/моль. Различие $\Delta G^\circ_{CH_2}$ для процесса g ⟶ w еще больше. Для алифатических и алкилароматических углеводородов гидрофобная гидратация сопровождается проигрышем в 0.7 кДж/моль, а для ароматических – выигрышем –2.9 кДж/моль. Такую гидратацию можно назвать гидрофильной. Если для первых углеводородов в процессе g ⟶ w превалирует энтропийный фактор (структурирование воды около поверхности углеводородов), то для вторых – энтальпийный фактор (взаимодействие с водой).

Гидрофобное взаимодействие, т.е. растворение углеводородов в мицеллах додецилсульфата натрия, наоборот, различно у алифатических, ароматических, с одной стороны, и алкилароматических углеводородов, с другой. Величина $\Delta G^\circ_{CH_2}$ процесса g ⟶ m для алифатических и ароматических углеводородов (–3.0, –6.1 кДж/моль) почти точно совпадает со значением $\Delta G^\circ_{CH_2}$ конденсации (–3.0, –6.4 кДж/моль). Это логично для алифатических углеводородов, которые помещаются в аналогичную среду мицелл додецилсульфата натрия и не логично для больших плоских циклов ароматических углеводородов. Можно предполагать, что молекулы ароматических углеводородов располагаются в мицеллах кластерами. Такой же вывод можно сделать и для процесса l ⟶ m. Жидкие алифатические углеводороды и переохлажденная жидкость ароматических углеводородов соответствуют межмолекулярному взаимодействию в мицеллах, в то время как алкилароматические углеводороды не соответствуют.

Таким образом, термодинамические параметры процесса переноса из газа в воду алифатических и ароматических углеводородов существенно различаются: у первых преобладает структурирование воды (энтропийный вклад), а у вторых взаимодействие с водой (энтальпийный вклад). Судя по величине $\Delta G^\circ_{CH_2}$, процесс растворения в воде подобен для алифатических и алкилароматических углеводородов, а процесс растворения в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия – для алифатических и ароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миргород Ю.А.* Водно-углеводородные системы в науке и технике. Курск: ГТИ, 2001.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1983.
3. *Mirgorod Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. P. 417.
4. *Hine J., Mukerjee P.K.* // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 292.
5. *Herman R.B.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 2755.
6. *Yang S., Khaledi M.G.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 499.
7. *Vitha M.F., Dallas A.J., Carr P.W.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5050.
8. *Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1995. V. 2. P. 887.
9. *Quina F.H., Alonso E.O., Farah J.P.S.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11 708.
10. *Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.L.* The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds. N. Y.: Wiley, 1969.
11. *Gill S.F., Wadso I.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1951. V. 73. P. 2955.
12. *Bohon R.F., Clausen W.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 74. P. 1571.
13. *Wauchope D.R., Getzen F.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 38.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 680–681

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ БАРИЙ–НЕОДИМ–КИСЛОРОД

© 2004 г. В. А. Лысенко

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

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.

На базе имеющихся экспериментальных данных проведен термодинамический анализ системы Ba–Nd–O. Определены координаты нонвариантных точек этой системы, а также рассчитана фазовая диаграмма системы $BaO–Nd_2O_3$ при давлениях кислорода 10^{-5} и 0.21 бар.

Система Nd–Ba–Cu–O является одной из наиболее перспективных для изучения высокотемпературной сверхпроводимости и получения сверхпроводящих материалов. Для расчета равновесий в этой системе требуется знание в аналитическом виде термодинамических функций всех существующих в ней фаз, включая фазы ее подсистемы Ba–Nd–O. Фазовые равновесия в указанной тройной системе изучены недостаточно, известна лишь температура конгруэнтного плавления соединения $BaNd_2O_4$ в среде аргона [1, 2]. Ниже приводятся результаты термодинамического описания фаз системы Ba–Nd–O и расчета равновесий в этой системе.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Система Ba–O. Выражения для энергий Гиббса образования твердых растворов на основе оксида (BaO_{1+x}) и пероксида (BaO_{2-x}) бария приведены в [3].

Система Nd–O. Аналитические выражения для энергий Гиббса образования кристаллических модификаций Nd_2O_3, а также твердых растворов на основе гексагональной (α-Nd) и кубической (β-Nd) модификаций неодима приведены в [4].

Соединение $BaNd_2O_4$. Определенная в [5] методом электродвижущих сил температурная зависимость энергии Гиббса образования $BaNd_2O_4$ из простых оксидов равна $-30400 + 10T$, Дж/моль. Используя это соотношение и определенные в [3, 4] термодинамические функции BaO и Nd_2O_3, для энергии Гиббса образования $BaNd_2O_4$ получаем

$$\Delta_f G^\circ(BaNd_2O_4),\ \text{Дж/моль} =$$

$$= -2388241.2 + 460.5415T - 9.6941T\ln T.$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОСТИ

Для описания свойств жидкости во всем интервале составов использовали модель [6], согласно которой, в расплаве выделяются две подрешетки – катионная и анионная. Одна из них заполнена ионами Ba^{2+}, Nd^{3+}, а другая – ионами O^{2-} и нейтральными атомами Ba, Nd, O. Базисом для построения поверхности отсчета энергии Гиббса служат жидкости следующего состава (подстрочные индексы обозначают емкости подрешеток): $(Ba)_{1.0}$, $(Nd)_{1.0}$, $(O)_{1.0}$, $(Ba^{2+})_{0.5}(O^{2-})_{0.5}$, $(Nd^{3+})_{0.4}(O^{2-})_{0.6}$. Мольная энергия Гиббса жидкости описывается выражением:

$$G_m(\mathrm{L}) = \sum_{i=1}^{5} y_i G_i^\circ(\mathrm{L}) + RT\sum_{s=1}^{2}\sum_{j=1}^{6} n_j^s \ln(n_j^s/C_s) +$$

$$+ \sum_{i<j} y_i y_j \sum_{n=0} L_{ij(i-j)^n}(y_i - y_j)^n,$$

где y_i и G_i° (L) – количество и энергия Гиббса i-й базисной жидкости, n_j^s – количество j-й составляющей (атом или ион) в s-й подрешетке емкостью C_s; $L_{ij(i-j)^n}$ – параметры избыточной энергии Гиббса, определяемые с помощью экспериментальных данных.

Величины G_1° (L), G_3° (L), G_4° (L), L_{14}, $L_{14(1-4)}$, L_{34} определены ранее в [3], величины G_2° (L), G_5° (L), L_{25} – в [4], а параметр L_{12} – в [7]. Для нахождения параметра L_{45} использовали определенную в [1, 2] температуру конгруэнтного плавления $BaNd_2O_4$, которая равна 2223 K в среде аргона ($p(O_2) = 10^{-5}$ бар [5]). Полученная величина L_{45} равна 3144 Дж/моль.

Рассчитанные нонвариантные равновесия в системе Ba–Nd–O

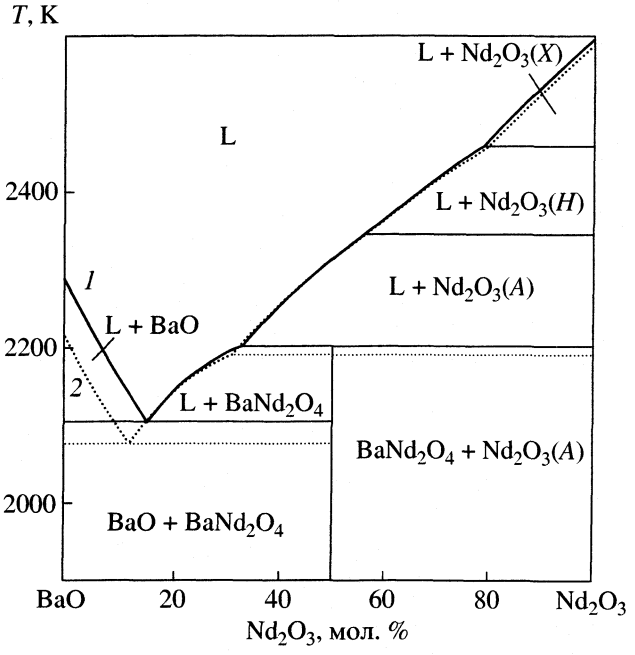
Равновесие	Тип	T, K	Состав жидкости, ат. %		$-\lg p(O_2)$ [бар]
			Ba	Nd	
$L = Ba + BaO + BaNd_2O_4$	E_1	863	89.2	0.005	56.3
$L + Nd_2O_3 = Ba + BaNd_2O_4$	P_1	975	97.4	0.48	50.9
$L = Ba + \alpha\text{-Nd} + Nd_2O_3$	E_2	988	98.3	0.69	53.8
$\alpha\text{-Nd} = \beta\text{-Nd} (+L + Nd_2O_3)$	T_1	1127	95.6	1.8	45.9
$L_1 + \beta\text{-Nd} = L_2 + Nd_2O_3$	T_2	1299	89.3	4.5	38.6
			0.29	98.6	

Примечание. Приведены только те равновесия, парциальное давление кислорода в которых не превышает 10 бар. Во всех равновесиях подразумевается присутствие газовой фазы. Расположение равновесий соответствует возрастанию температуры. Символы E_i, P_i, T_i обозначают равновесия эвтектического, перитектического и переходного типа соответственно. Фазы нонвариантного равновесия, указанные в скобках, в реакции не участвуют.

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ba–Nd–O

Расчет проводили путем минимизации энергии Гиббса по методике [8]. Рассчитанные координаты нонвариантных равновесий представлены в таблице. Из этих равновесий два относятся к эвтектическому типу, два – к переходному и одно – к перитектическому. Все равновесия характеризуются низким парциальным давлением кислорода, не превышающим 10^{-30} бар.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы $BaO–Nd_2O_3$ при давлении кислорода 10^{-5} бар представлена на рисунке. Согласно расчету, соединение $BaNd_2O_4$ плавится инконгруэнтно при 2202 K



Фазовая диаграмма системы $BaO–Nd_2O_3$ при давлении кислорода 10^{-5} (*1*) и 0.21 бар (*2*).

по реакции $BaNd_2O_4 = L + Nd_2O_3$, при этом состав жидкости соответствует 32.9 мол. % Nd_2O_3. В отсутствие фазы Nd_2O_3 соединение $BaNd_2O_4$ плавится конгруэнтно при 2223 K. Эвтектика $L = BaO_{1+x} + BaNd_2O_4$ существует при 2104 K и составе жидкости 15.1 мол. % Nd_2O_3.

При увеличении давления кислорода до 0.21 бар линии ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме системы $BaO–Nd_2O_3$ смещаются в сторону более низких температур. Инконгруэнтное плавление $BaNd_2O_4$ при $p(O_2) = 0.21$ бар характеризуется температурой 2191 K и составом жидкости 30.9 мол. % Nd_2O_3. Эвтектика $L = BaO_{1+x} + BaNd_2O_4$ существует при 2075 K и составе жидкости 11.8 мол. % Nd_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Огородникова А.А., Майстер И.М., Лугин Л.И., Лопато Л.М.* // Электронное строение и физические свойства твердого тела. Ч. 2. Киев: Наук. думка, 1972. С. 3.
2. *Майстер И.М., Лопато Л.М.* // Неорган. материалы. 1973. Т. 9. № 1. С. 64.
3. *Лысенко В.А.* // Там же. 1998. Т. 34. № 9. С. 1090.
4. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2.
5. *Ваховская З.С., Ковба М.Л., Успенская И.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1935.
6. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1108.
7. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1556.
8. *Лысенко В.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1378

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 682–686

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"*

УДК 541.12.0342

КИНЕТИКА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПЛОТНЫХ СРЕДАХ

© 2004 г. Ю. М. Буров

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка
E-mail: yuburov@mail.ru

Мономолекулярные гомолитические реакции в газах, жидком и твердом состояниях рассмотрены в рамках модели свободного объема как объемно-активированные процессы. В рамках одного механизма описаны зависимость константы скорости реакции от внешнего давления и свойств растворителя, изменение ее при переходе газ–жидкость–твердое, влияние полиморфных переходов. Установлено, что для газов теория Эванса–Поляни и предлагаемая теория дают близкие результаты, в растворах объемы активации, рассчитанные по предлагаемой теории, в 4–6 раз выше, чем вычисленные по традиционной теории. Показано, что для реакций с отрицательным объемом активации должна наблюдаться параболическая зависимость логарифма константы скорости от давления.

Кинетика реакций в плотных средах имеет ряд особенностей по сравнению с газофазной. Так как при образовании активированного комплекса (АК) происходит изменение формы и размеров молекулы, то наличие соседних молекул может этому препятствовать. На макроскопическом уровне это приводит к зависимости константы скорости реакции (k) от давления, агрегатного состояния вещества и полиморфных переходов, т.е. от плотности среды.

Традиционно данная проблема рассматривается в рамках теории Эванса–Поляни [1], впервые предложенной Вант-Гоффом [2], следующим образом. При образовании АК исходный объем молекулы V_0 изменяется на величину объема активации $\Delta V^{\neq}$. Для деформации среды на эту величину требуется затратить дополнительную энергию ΔE, на которую и увеличивается энергия активации реакции E. Для реакций в жидком состоянии, в растворах имеем [1]

$$\partial(\ln k)/\partial p = -\Delta V^{\neq}/RT, \qquad (1)$$

где p – внешнее давление, R – универсальная газовая постоянная.

Аналогично рассматриваются и реакции в кристалле [3]. В этом случае дополнительная энергия ΔE равна энергии упругой деформации кристалла на величину $\Delta V^{\neq}$, т.е. $\Delta E = (\Delta V^{\neq})^2/2\beta V_0$, где β – сжимаемость вещества. В данном подходе вещество рассматривается как непрерывная среда, обладающая единственным свойством – передавать внешнее давление, своего рода эфир физики XIX века. Молекулярная структура вещества никак не учитывается, что и проявляется в расхождении теории с опытом.

Действительно, из уравнения (1) следует, что величина эффекта пропорциональна приращению давления, и никакие свойства вещества на него не влияют. Но известно [4], что зависимость $\ln k$ от давления как правило нелинейная, величина эффекта зависит от природы растворителя, температуры, давления. Поэтому в экспериментальных работах принято указывать используемый растворитель, температуру и диапазон давления, иногда величину $\Delta V^{\neq}$ вычисляют экстраполяцией на $p = 0$.

Причина указанных противоречий, по-видимому, в том, что нельзя рассчитывать энергию деформации плотной молекулярной среды во время элементарного химического акта методами равновесной термодинамики. Для того, чтобы процесс был термодинамически равновесным, необходимо, чтобы характерные времена релаксации были много меньше времен, характеризующих внешнее воздействие на систему [5]. В действительность ситуация прямо противоположная. Времена внутримолекулярных перегруппировок ~10^{-13} с, а времена межмолекулярных движений ~10^{-8}–10^{-10} с, т.е. время существования АК много меньше характерных времен межмолекулярных движений. Поэтому вместо модели, в которой молекула при образовании АК раздвигает среду, мы приходим к модели, в которой элементарный акт происходит на фоне практически неподвижного молекулярного окружения.

Можно предложить следующую простую модель химической реакции в плотной среде. В веществе есть свободный объем v_f, некоторым образом распределенный по объему вещества. Если вблизи молекулы имеется готовая полость объемом $V_c \geq \Delta V^{\neq}$, в которой может поместиться АК, то реакция происходит с константой скорости k_0, если объем АК больше V_c, то реакция не происходит, т.е. $k = k_0 P(V_c \geq \Delta V^{\neq})$, где $P(V_c \geq \Delta V^{\neq})$ – вероятность образования полости размером $V_c \geq \Delta V^{\neq}$.

* Симпозиум состоялся 18–29 сентября 2002 г. в г. Туапсе. Организаторы – Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Таким образом, мы свели задачу о влиянии на константу скорости мономолекулярной химической реакции высокого давления, кристаллического состояния, полиморфных переходов к задаче определения свободного объема в различных условиях.

Известно, что в газах, жидкостях [6] и полимерах [7] свободный объем может флуктуировать без затрат или выигрыша энергии (чисто комбинаторно) и $P(V_c \geq \Delta V^{\neq}) = \exp(-\Delta V^{\neq}/v_f)$, отсюда

$$k = k_0 \exp(-\Delta V^{\neq}/v_f). \quad (2)$$

Для газов и жидкостей [8]

$$v_f = V - V_0, \quad (3)$$

где V – мольный объем, т.е. v_f – это объем вещества, не занятый молекулами. В качестве k_0 могут быть использованы k_g (в газе) или k_l (в жидкости) при $p = 1$ атм.

Рассмотрим конкретные примеры. В идеальном газе $v_f = V = RT/p$, откуда

$$k_p = k_0 \exp(-\Delta V^{\neq} p/RT),$$

т.е. традиционная теория о влиянии высокого давления на скорость химической реакции справедлива для идеального газа. Этот несколько странный результат может быть понят, если учесть, что для N точек, произвольно расположенных в объеме V, вероятность не попасть в $\Delta V^{\neq}$-окрестность i-й точки равна $P(V, \Delta V^{\neq}) = \left[1 - \frac{\Delta V^{\neq}/N}{V}\right]^{N-1}$ и $P(V, \Delta V^{\neq}) \longrightarrow$ $\longrightarrow \exp(-\Delta V^{\neq}/V)$ при $N \longrightarrow \infty$. В ван-дер-ваальсовском газе уравнение состояния вещества $(p + a/V)(V - b) = RT$, причем $v_f = (V - b)$.

В [9] была изучена мономолекулярная реакция термораспада этилциклобутана в атмосфере азота при давлении до ~200 атм и температуре 410°C. Объем активации, оцененный из предполагаемой геометрии АК, равен 21 см^3/моль, вычисленный по данным [9] (в самой работе [9] величина $\Delta V_p^{\neq}$ вычислена неточно) из зависимости $\ln k_p$ по уравнению (1) равен $\Delta V_p^{\neq} = 34.8 \pm 5.0$ см^3/моль. Для расчетов объема активации $\Delta V_f^{\neq}$ в модели свободного объема по уравнению состояния азота был рассчитан объем $v_f(p)$, и построена зависимость $\ln k_p$ от $1/v_f$. Тангенс угла наклона этой зависимости, равный 36.8 ± 5.0 см^3/моль, есть $\Delta V_f^{\neq}$. Различие с результатами традиционной теории мало, лежит в пределах ошибки эксперимента. Это согласуется с тем, что свойства азота при указанных температурах и давлениях близки к свойствам идеального газа.

Влияние высокого давления на скорость реакции в растворе – это наиболее изученная экспериментально область кинетики. Обзор [10] содержит данные о ~500 реакций, из них 22 относятся к мономолекулярным.

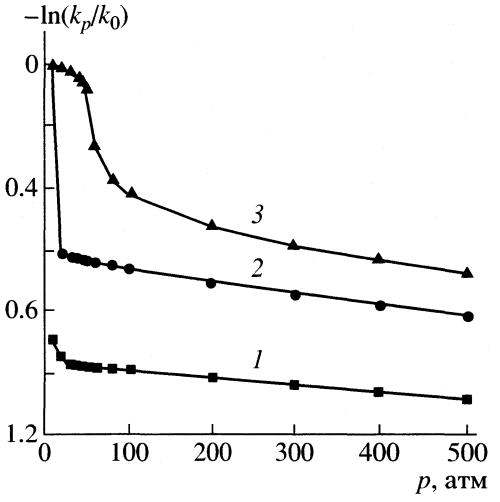


Рис. 1. Зависимости $\ln(k_p/k_0)$ от давления для реакции с $\Delta V^{\neq}$ в бензоле при различных температурах: *1* – 350, *2* – 475, *3* – 575 K.

Для анализа экспериментальных данных методом теории свободного объема необходимо иметь уравнение состояния растворителя, включающее области температуры и давления, использованные в экспериментах. Часто это затруднительно. Справочник [11] содержит табулированные уравнения состояния для ряда жидкостей в диапазоне давлений до 500 атм. Для некоторых жидкостей имеются зависимости $V(p)$ для отдельных значений температур, часто эти температуры лежат в стороне от необходимых для исследования химической кинетики.

В качестве примера рассмотрим мономолекулярную реакцию с $\Delta V^{\neq} = 40$ см^3/моль в бензоле при 350, 474 и 575 K (закритическая температура), Для бензола величина $V_0 = 53$ см^3/моль определена методом инкрементов [12]. По уравнению (2) рассчитаем зависимость $\ln(k_p/k_0)$ от p. Из рис. 1 видно, что при переходе от газа к жидкости скорость реакции уменьшается (в 2.62 раза при 350 K и в 1.85 раза при 475 K). При 575 K зависимость $\ln(k_p/k_0)$ при малых p нелинейна, и только при $p >$ > 100 атм, когда свойства бензола становятся близкими к свойствам жидкости, она становится линейной. Вычисленные по уравнению (1) значения $\Delta V_p^{\neq} = 7.2$ (350 K), 16.8 (475 K) и 24.5 (575 K) см^3/моль, т.е. меньше истинного в 2–6 раз и возрастают с увеличением температуры.

Иногда предлагается разделить свободный объем, определенный по уравнению (3), на объем, образованный в результате термического расширения (V_E) и недоступный объем (V_v). Для анализа

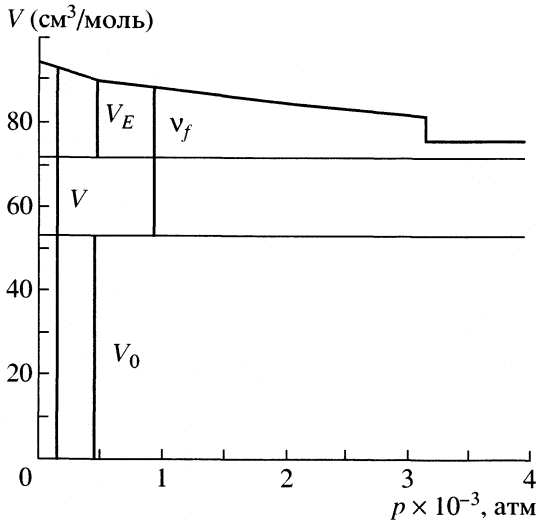


Рис. 2. Изотерма бензола при 80°C.

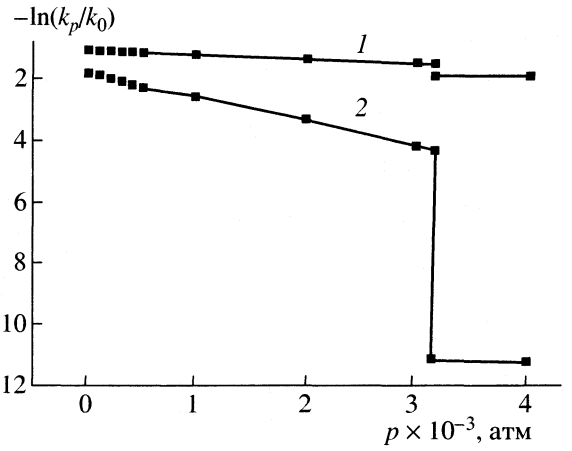


Рис. 3. Зависимости $\ln(k_p/k_0)$ от давления для реакции с $\Delta V^{\neq}$ в бензоле при 353 K, рассчитанные по уравнению (2) с использованием v_f (*1*) и V_E (*2*).

этой проблемы построим зависимость $\ln(k_p/k_0)$ в бензоле при 80°C для $\Delta V^{\neq} = 40$ см^3/моль в более широком интервале давлений, причем в уравнении (2) используем как v_f, так и V_E.

На рис. 2 показана изотерма бензола при 80°C. От 1 до 500 атм она построена по табличным данным [11] и продлена для давлений $p > 500$ атм по уравнению Тэйта [13]

$$V = V_{st}\left[1 - A\ln\frac{3p_{cr}\exp(-\kappa(T-T_{cr})+p)}{3p_{cr}\exp(-\kappa(T-T_{cr})+p_{cr})}\right],$$

$A = 0.0938$, $p_{cr} = 48.6$ атм, $T_{cr} = 562.65$ K, V_{st} – объем при $p_{st} = 500$ атм, параметр $\kappa = 8.5 \times 10^{-3}$ пересчитан по методу [13], поскольку в [14] эти параметры приведены с ошибкой прочти в три порядка.

При $p = 1$ атм величина $v_f = 41$ см^3/моль, а $V_E = 18.4$ см^3/моль. При $p = 3125$ атм чистый бензол затвердевает со скачкообразным уменьшением объема на $\Delta V_{s,l} = 5.7$ см^3/моль [15]. Эта величина при $p = 1$ атм составляет 6% от $V(1)$, 14% от v_f и 32% от V_E. Из рис. 3 видно, что зависимость $\ln(k_p/k_0)$ от p, построенная с использованием V_E, намного круче, чем для кривой, построенной с использованием v_f. Объем активации $\Delta V_p^{\neq}$, вычисленный по уравнению (1), равен 30.3 см^3/моль для первой кривой и только 7.2 см^3/моль – для второй. Особенно различно их поведение в области затвердевания бензола. Если у второй кривой величина скачка $\ln(k_p/k_0)$ незначительна и лежит в пределах точности кинетических экспериментов, то на первой кривой величина торможения при переходе от жидкого состояния к твердому, так называемый тормозящий эффект решетки (ТЭР) составляет 665. Это чрезвычайно высокое значение. Согласно [15], такой ТЭР могут иметь вещества с температурой плавления $t_m \sim 200$°C. Для бензола, имеющего при атмосферном давлении $t_m = 5.553$°C [14], ТЭР должен быть ~1. Более того, для реакций в растворах не наблюдались скачки скорости при затвердевании растворителя под действием давления, хотя следует заметить, что специально такие эксперименты не ставились. В настоящий момент представляется, что использование v_f в уравнении (2) более обосновано, чем V_E.

Для сравнения результатов, полученных по уравнению (1) и (2), обозначим объем активации в уравнении (1) как $\Delta V_p^{\neq}$, а в уравнении (2) – как $\Delta V_f^{\neq}$. Эти объемы активации при $p \longrightarrow 1$ атм относятся как

$$\Delta V_f^{\neq}/\Delta V_p^{\neq} = v_f^2/RTV(0)\beta_0 \approx (2\text{–}6),$$

где $V(0)$ и β_0 – соответственно мольный объем и сжимаемость при $p \longrightarrow 1$ атм. Величина β_0 может быть рассчитана, например, по методу Рао [16, 17], групповые инкременты, необходимые для этих расчетов, содержатся в [18]. Таким образом, расчеты по теории Эванса–Поляни дают для объемов активации в растворах величины, в 2–6 раз меньшие, чем теория свободного объема.

В настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные по величинам $\Delta V_s^{\neq}$ начальных мономолекулярных стадий реакций в твердых органических веществах. В экспериментах по влиянию высокого давления на процессы теплового воспламенения или на зажигание взрывчатых веществ исследуются глубокие, автокаталитические стадии химического процесса, и потому вычисленные в этих работах величины $\Delta V_s^{\neq}$ не относятся к начальным мономолекулярным ста-

диям. Однако существует интересное явление, состоящее в резком снижении скорости мономолекулярных реакций в органических веществах при переходе от жидкого состояния к твердому [3, 19–21]. Для ряда веществ ТЭР может превосходить 10^4. Известно, что при переходе вещества из одной кристаллической модификации в другую скорость химической реакции в нем изменяется. Эти явления могут быть описаны в рамках предлагаемой модели.

При переходе от жидкого состояния к твердому объем вещества уменьшается на ~10% [22]. Это приводит к уменьшению свободного объема и соответственно скорости реакции. Величина тормозящего эффекта решетки (ТЭР = k_l/k_s) для разных веществ лежит в широком интервале от единиц до 10^4 [20]. Следует учитывать, что при ТЭР > 10^3 реакция локализуется на неравновесных дефектах, дислокациях, границах зерен, поверхности, примесях, и потому истинный ТЭР может быть значительно выше.

Для кристаллических веществ данное выше определение v_f нуждается в уточнении. В рамках ячеечной модели Ленард-Джонса [23] свободный объем может быть рассчитан методом атом-атомного потенциала [24]. Величину V_E можно оценить по тепловому расширению

$$V_E = \int_0^T V^0 \alpha(T) dT,$$

где V^0 – мольный объем при 0 K, $\alpha(T)$ – термический коэффициент расширения. Если α = const, то при V^0 = 100 см^3/моль и T = 500 K значение V_E = = 5 см^3/моль при $\alpha = 10^{-4}$ K^{-1} и 50 см^3/моль при α = = 10^{-3} K^{-1}. Энергоемкие соединения, состоящие из полярных молекул, имеют $\alpha = (1 - 2.5) \times 10^{-4}$ K^{-1}; величины $\alpha \approx 10^{-3}$ K^{-1} характерны для парафинов [25]. В органических кристаллах от 20 до 36% вещества приходится на пустоты упаковки [25], т.е. на V_v. Этот объем не является абсолютно недоступным. По-видимому, при удачном расположении реакционного центра относительно пустот упаковки они могут быть использованы для создания V_c [21].

Объем активации в кристалле зависит от локального молекулярного окружения и может значительно отличаться от $\Delta V^{\neq}$, определенного в растворе, то есть $V_c = \Delta V_s^{\neq} = \gamma \Delta V^{\neq}$. Появление $\gamma > 1$ можно пояснить на простом примере. Пусть молекула имеет форму шара и $V_0 = (4/3)\pi R^3$, а объем активации в виде полусферы с радиусом $r^{\neq}$, равный $\Delta V^{\neq} = (2/3)\pi(r^{\neq})^3$, расположен в точке касания молекул. Тогда объем $\Delta V_s^{\neq}$ будет иметь форму цилиндра с радиусом R и высотой $r^{\neq}$ и $\gamma = (3/2)(V_0/2\Delta V^{\neq})^{2/3}$.

Параметры термораспада 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана в различных модификациях

Модификация	ТЭР	T, K	V_E, см^3/моль	$\Delta V_s^{\neq}$, см^3/моль
β	1.25×10^4	403	8.5	80
α	9.8×10^2	433	9.5	58
δ	95	473	11	40.5

Для $\Delta V^{\neq}$ = 1, 5 и 10 см^3/моль значения $\Delta V_s^{\neq}$ и γ будут соответственно 33.6, 57.5, 72.5 см^3/моль и 33.6, 11.5, 7.25. В случае, если реакционный центр расположен так, что для образования АК могут быть использованы пустоты упаковки, то величина γ может быть меньше 1. Примером такого соединения может служить 1,3-дифенилтриазен [26].

Пока не выяснено, можно ли применять уравнение (2) для кристаллов. Доводом в пользу его применимости может быть то, что аксиомы ячеечной модели более соответствуют кристаллам, а не жидкостям и газам, для которых она была первоначально предложена, и в рамках которой было введено понятие "свободный объем" [24].

Если предлагаемая модель справедлива для молекулярных кристаллов, то для веществ, имеющих ТЭР = 10^4 и 10, отношение $\Delta V_s^{\neq}/v_f$ должно быть 9.2 и 2.3 соответственно. Несмотря на то, что в рассматриваемой модели свободный объем образует V_c без затрат или выигрыша энергии, чисто комбинаторно, тем не менее дополнительная энергия активации $\Delta E = R\Delta V_s^{\neq}/V^0\alpha$ появляется вследствие температурной зависимости v_f.

В [27] было показано, что 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан в различных полиморфных модификациях имеет различные скорости термораспада. Приняв коэффициент термического расширения для всех трех модификаций равным $\alpha = 1.4 \times 10^{-4}$ K^{-1}, получим оценки величин V_E и $\Delta V_s^{\neq}$ (таблица),

В заключение рассмотрим влияние высокого давления на реакции с отрицательным объемом активации. Примером таких реакций могут служить реакции с циклическим АК. Характерные времена внутримолекулярных перегруппировок много меньше времен межмолекулярных движений. Поэтому химическая реакция происходит при неподвижном молекулярном окружении, следовательно, влияние давления реализуется до начала молекулярной перегруппировки и состоит в упругой деформации молекулы по координате реакции. В результате энергия основного состояния молекулы растет на величину, пропорциональную квадрату давления, соответственно на

эту величину уменьшается энергия активации, что приводит к ускорению химической реакции. Так как молекулярное окружение одновременно тормозит внутримолекулярные движения по рассмотренному выше механизму, то суммарное влияние давления можно описать как

$$\ln(k_p/k_0) = -\Delta V_f^{\neq}/v_f + cp^2,$$

где $c > 0$ – коэффициент, характерный для данной реакции. Так как первый член зависит от давления почти линейно, то зависимость может быть приближенно представлена в виде

$$\ln(k_p/k_0) = -\Delta V_p^{\neq} p + cp^2.$$

Отметим, что отсутствие внимания к влиянию на скорость реакции плотности вещества и акцентирование внимания на эффектах давления следуют, видимо, из того, что при изменении давления в широком диапазоне от атмосферного до тысяч атмосфер плотность меняется незначительно, на несколько процентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans M.G., Polanyi M.* // Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 875.
2. *Van't Hoff J.H.* Lectures of Theoretical and Physical Chemistry. Braunschweig, 1901.
3. *Манелис Г.Б.* // Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973. С. 93.
4. *Eckert C.A.* Annual Review of Physical Chemistry // Ed. by H. Eyring. University of Utah. 1972. V. 23. P. 239.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика // Теоретическая физика. М.: Наука, 1968. Т. 5. С. 56.
6. *Буриштейн А.И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986. С. 128.
7. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
8. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
9. *Asped J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7580.
10. *Asano T., le Noble W.J.* // Chem. Rev. 1978. V. 78. № 4. P. 407.
11. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Под ред. Н.Б. Варгафика. М.: Наука, 1972.
12. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 27.
13. *Атанов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 140. С. 1216.
14. Справочник химика. Т. I. 3-е изд. Л.: Химия, 1971. С. 545.
15. *Буров Ю.М., Манелис Г.Б., Назин Г.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 7. С. 1260.
16. *Rao M.R.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 682.
17. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. С. 72.
18. *Воскобойников И.М., Афанасенков А.Н., Богомолов В.М.* // Физика горения и взрыва. 1967. № 3. С. 585.
19. *Бон С.* // Химия твердого состояния. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 540.
20. *Буров Ю.М., Манелис Г.Б., Назин Г.М.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. С. 1142.
21. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* // Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. С. 16.
22. *Уббелоде А.Р.* // Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 20.
23. *Lennard-Jones J.E.* // Proc. Phys. Soc. 1940. V. 52. P. 729.
24. *Китайгородский А.И.* // УФН. 1979. Т. 127. № 3. С. 391.
25. *Китайгородский А.И.* // Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1973. С. 327.
26. *Буров Ю.М.* Кинетика реакции термического распада 1,3-дифенилтриазена. Препринт. Черноголовка, 1984.
27. *Буров Ю.М., Манелис Г.Б., Назин Г.М.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 7. С. 956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 687–695

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 544.46

ПРОСТЫЕ ДИСКРЕТНЫЕ МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

© 2004 г. А. И. Коробов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
E-mail: Alexander.I.Korobov@univer.kharkov.ua

Обсуждены дискретные модели кинетики реакций, в которых кристалл одновременно является реагентом и средой протекания. Их отличие от традиционных геометрико-вероятностных моделей (возможность учитывать кристаллическую структуру реагента и элементарные акты реакции) проиллюстрировано на примере термического разложения гидрокарбоната аммония.

Рассматривается хорошо известный класс реакций, характерными представителями которого являются реакции термического разложения кристаллов. Наряду с термином "топохимические" [1] для них также предложен термин "реакции кристолиза" [2][1]. Первый отражает важную особенность таких реакций – их локализацию на границе раздела фаз; второй (не нашедший пока широкого применения) подчеркивает разрушение исходной кристаллической матрицы. Кинетика таких реакций – это область химической кинетики, в которой пропасть между динамикой элементарного акта и наблюдаемым кинетическим поведением особенно велика.

По одну ее сторону – современные представления об элементарном акте в конденсированной фазе [3] и механизмах процессов, при качественной формулировке которых используются практически все современные представления из арсенала физики и химии твердого тела. Одна из основных проблем – обобщение этих представлений на макроскопический уровень. Продвинуться дальше в направлении "макро" – значит показать, каким образом локальный характер реакции определяет макроскопическое продвижение ее фронта. По другую сторону – макроскопическое стохастическое описание пространственно-временной эволюции фронта реакции в терминах образования, роста и столкновения зародышей [4, 5]. Следующий шаг в направлении "микро" – включение в геометрико-вероятностные кинетические модели кристаллической структуры реагента. Без этого на стадии формализации тех или иных представлений о механизме отсекается нередко больше, чем остается.

Свести концы с концами означает понять, каким образом (говоря словами Гегузина [6]) "закономерность пробивает себе дорогу через случайность". В данной работе это прослеживается в рамках предложенного дискретного подхода. Представлен простой, но реальный случай, для которого удается, исходя из элементарного акта реакции, прийти к макроскопической кинетической кривой "степень превращения – время", которая может быть сопоставлена с результатами гравиметрических экспериментов.

[1] Термин "кристолиз" предложен для реакций термического разложения твердых веществ [2].

СЛУЧАЙНОСТЬ

Результатами макроскопических экспериментов является сигмоидная кривая "степень превращения α – время τ". Причем известно, что для совершенно разных с точки зрения химика веществ кривые могут оказаться статистически неразличимыми, тогда как для близких веществ – совершенно разными [7]. Известна и причина этого: изучаемые процессы протекают по механизму образования, роста и столкновения зародышей, и сигмоидная кривая отражает универсальные геометрические закономерности данного механизма.

С этим связан принципиальный вопрос, в какой степени и каким образом химические закономерности рассматриваемых реакций могут изучаться на фоне указанных универсальных геометрических закономерностей. Известно, например, что если химические закономерности маскируются диффузией, то реакцию необходимо выводить в кинетическую область; иначе изучение ее химических закономерностей невозможно. Но для обсуждаемых геометрических закономерностей аналогичной возможности нет – они сопутствуют обсуждаемым реакциям всегда. Поэтому вопрос стоит таким образом: можно ли "разглядеть" химические закономерности реакции сквозь закономерности образования, роста и столкновения зародышей, относящиеся к более макроскопическому уровню? И если да, то как? Образование зародышей и их столкновения случайны. Это определяет моделирование экспериментально наблюдае-

мых закономерностей в терминах геометрических вероятностей.

Геометрико-вероятностные модели

В общем виде модель выглядит следующим образом. В объеме (или на плоскости) случайным образом возникают зародыши со скоростью $N(t)$ (закон зародышеобразования). Зародыши растут со скоростью, задаваемой законом роста $G(\tau, t)$, где τ – время рождения зародыша. Столкновение двух соседних зародышей прекращает их рост вдоль линии, соединяющей центры зародышей; в остальных направлениях рост продолжается в соответствии с тем же законом. Требуется вычислить долю исходного объема $\alpha(t)$, которая будет занята к моменту времени t новой фазой. Эта задача была решена Колмогоровым для кристаллизации расплава стали [8]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t N(\tau)G(\tau, t)d\tau\right). \qquad (1)$$

Решение является не только хронологически первым, но и наиболее математически строгим [4]. Позднее к тому же результату пришли Джонсон и Мейл [9]; Аврами дал комбинаторную интерпретацию задачи [10]. Широко используемое в кинетике гетерогенных реакций уравнение Ерофеева–Аврами является частным случаем (1).

В [8] сформулированы четыре условия применимости уравнения (1): 1) растущие зародыши малы по сравнению с общим объемом; 2) пуассоновский закон зародышеобразования; 3) все зародыши выпуклы, имеют одинаковую форму и одинаково ориентированы; 4) скорость роста зародыша не зависит от его возраста. Подробный анализ этих условий показал, что они не могут быть ослаблены [4].

При использовании геометрико-вероятностных моделей в кинетике гетерогенных химических реакций указанные условия нередко обходят молчанием. Вместе с тем они налагают серьезные ограничения на применимость геометрико-вероятностных моделей. Так, условие (4) несовместимо с диффузионным контролем роста зародышей. Значительное с точки зрения поставленного выше вопроса ограничение связано с условием (2). Как правило обсуждаемые реакции начинаются на поверхности исходного реагента, и затем фронт реакции продвигается вглубь. Такую задачу обычно рассматривают как трехмерную, т.е. в геометрико-вероятностных моделях задают размерность три. Но при этом зародыши должны быть равномерно распределены по всему реакционному пространству, тогда как в действительности они в лучшем случае равномерно распределены по поверхности. Попытки решить задачу для сферической частицы, реагирующей с поверхности, [11, 12] приводят к интегралам, которые не берутся в конечном виде. Позднее было показано [4], что задача не решается в конечном виде даже в наиболее простом плоском случае.

Альтернатива состоит в "послойном" описании продвижения фронта реакции, при котором оно разбивается на две составляющие: в плоскости поверхности и вглубь исходного реагента [13]. При этом в каждом "слое" используется двумерная модель.

С математической точки зрения в работах [8–10] задача решена в терминах покрытий. При этом аналитический результат получается относительно легко за счет игнорирования некоторой информации о столкновении зародышей. Это особенно хорошо видно в работе [9]. Успехи стохастической геометрии последних лет позволяют ставить и решать ту же задачу в терминах разбиений. Этот подход сложнее, но он дает возможность более детального анализа кривых "скорость–время" [14] и позволяет положительно ответить на поставленный выше вопрос.

Случайные мозаики

Если взять набор случайных зародышей и дать им возможность вырасти до конца (α = 100%), то границы зерен образуют случайную мозаику. В двух измерениях примером может служить тщательно отполированный металлический шлиф. Интересно отметить, что в [9] описание процессов образования, роста и столкновения зародышей посредством случайной мозаики рассматривалось наряду с подходом в терминах покрытий, но не нашло в то время применения в гетерогенной химической кинетике. Зато способствовало в значительной степени развитию теории геометрических вероятностей и выделению стохастической геометрии в отдельную область математики [15]. Сейчас случайные мозаики Джонсона–Мейля – одни из ее традиционных объектов [16]. Долгое время случайные мозаики были абстрактным и весьма непростым объектом чистой математики, однако, в последние годы нашли неожиданно много приложений в различных областях естествознания [17]. В определенной степени этому способствовало доказательство теоремы существования типичного элемента [18, 19].

Любая случайная мозаика, независимо от механизма своего происхождения, характеризуется типичным элементом. В плоском случае это всегда шестиугольник, для которого можно рассчитать площадь, периметр, длину типичного ребра и т.д. [16]. В [14] была показана кинетическая представительность типичного шестиугольника случайной мозаики, т.е. возможность моделировать с

его использованием кинетику образования, роста и столкновения зародышей. При таком подходе столкновения большого ансамбля зародышей между собой моделируются столкновениями единственного зародыша с ребрами типичного элемента, внутри которого он растет, как показано в верхней части рис. 1. Зависимость периметра зародыша L от радиуса r представляет собой кривую с шестью пиками, каждый из которых соответствует столкновению зародыша с ребром шестиугольника. Эти пики разбивают суммарную кривую для всей совокупности зародышей (на рис. 1 показана пунктиром) на участки, первый из которых соответствует свободному росту [14].

В рамках традиционного подхода детерминистический рост зародыша полностью интегрирован в описание стохастических закономерностей возникновения и столкновения зародышей. В терминах случайных мозаик их можно разделить. Именно это позволяет изучать химические закономерности изучаемых реакций на фоне более макроскопических геометрических закономерностей образования, роста и столкновения зародышей.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ

Устойчивая закономерность обсуждаемых реакций – линейное продвижение наблюдаемого фронта реакции в кинетическом режиме. Эта закономерность отмечается практически во всех монографиях (в том числе в [20–23]) и во многих статьях. Ее определяет кристаллическая структура реагента. Отличительная особенность обсуждаемых реакций состоит в том, что они протекают в кристаллической матрице. Причем, в отличие от реакций матричной изоляции, кристаллическая матрица в ходе реакции разрушается. Очевидно, мы не имеем аналогий в других разделах химической кинетики. Существующие геометрико-вероятностные модели в этом плане "неразборчивы": одни и те же модели используют при обработке данных и для монокристаллов, и для полидисперсных поликристаллических образцов (равно как и для кристаллизации расплава стали). Кристаллическая структура реагента в этих моделях, описывающих сигмоидные зависимости $\alpha(t)$, никак не представлена. В то же время еще в [24–26] было убедительно показано, что сигмоидный характер таких зависимостей может объясняться закономерностями разрушения кристаллической решетки исходного реагента.

Интересно отметить смену предпочтений в выборе объекта экспериментальных исследований. Изначально исследовались главным образом монокристаллы. Со временем акцент сместился на мелкодисперсные образцы. Тенденция последнего времени – возрастание удельного веса исследований монокристаллов; с привлечением микроскопических, электронно-микроскопических и других методов. И здесь принципиальной представляется точка зрения [1], согласно которой, кристалл необходимо готовить для кинетических исследований столь же тщательно, сколь и для кристаллографических измерений. Эта точка зрения убедительно подтверждена сопоставительными экспериментами [1, 27]: только в случае тщательно подготовленных кристаллов наблюдаются фигуры термического разложения, соответствующие кристаллической структуре образца (кристаллографическое соответствие). К сожалению, в области гетерогенной химической кинетики таких работ пока крайне мало. Намного больше примеров кристаллографического соответствия можно найти в случае ямок травления [28], но в таких работах обычно отсутствуют данные по кинетике процесса. Далее будут рассматриваться модели для монокристаллов.

Любая химическая реакция представляет собой совокупность элементарных актов химических превращений [29], что в равной мере относится и к обсуждаемым реакциям, но используемые в настоящее время для их анализа кинетические модели этого не отражают. В результате такой анализ оказывается чрезмерно формальным. Все, что не вписывается в геометрико-вероятностную интерпретацию степени превращения α, на стадии формализации тех или иных представлений о механизме реакции отсекается. Неоднозначность взаимосвязи между кинетикой и механизмом характерна для сложных реакций любого типа, но в данном случае указанная проблема (давно уже получившая меткое название "diagnostic limits" [30]) просто не поддается анализу вследствие неадекватности моделей.

Кристаллическая решетка организует элементарные акты реакции в некоторую систему таким образом, что индетерминизм системы меньше индетерминизма отдельных актов. Такая организация в значительной степени определяет ту закономерность, которая пробивает себе дорогу через случайность столкновения растущих зародышей. Задача, следовательно, заключается в том, чтобы включить элементарные акты реакции в геометрико-вероятностную модель в терминах кристаллической структуры, придав степени превращения α химическую интерпретацию. Естественно, желательно начать с простой реакции с одним типом элементарных актов.

С включением кристаллической структуры реагента в геометрико-вероятностные модели связан еще один важный нюанс. До сих пор рассматривались образование, рост и столкновения зародышей, но без уточнения зародыши чего имеются в виду. Обычно молчаливо подразумеваются зародыши новой фазы, исходная при этом никак не фигурирует. Вместе с тем известно, что в топохимических реакциях лимитировать скорость мо-

жет не только процесс образования новой фазы, но и процесс разрушения исходной [31–33]. Ситуация особенно очевидна в случае реакций, протекающих с образованием только газообразных продуктов. Такие реакции также могут протекать по механизму образования, роста и столкновения зародышей с образованием отрицательных кристаллов. Разрушение решетки (кристолиз) происходит и в более сложных случаях. Но эта стадия остается без внимания, и, по сути дела, входит в модель неявно. В итоге модель фактически одновременно описывает два процесса.

Такое описание полностью адекватно лишь в том случае, когда имеет место когерентное сопряжение продукта с матрицей, и в терминах кристаллической структуры можно описать перестройку части грани реагента в продукт, как это сделано, например, в [34]. Однако такой вариант – лишь один из возможных в широком спектре от практически полного ориентационно-размерного соответствия до его отсутствия. Такой спектр подробно рассмотрен в [35] на примере превращений $Fe_3O_4 \rightleftharpoons Fe_2O_3 \rightleftharpoons FeO \longrightarrow Fe$. Если когерентности нет, то разрушение решетки следует описывать как отдельную стадию процесса. Из этих соображений акцент в данной работе сделан на реакциях кристолиза.

Примером такой реакции, отвечающей сформулированным выше требованиям, может служить реакция термического разложения гидрокарбоната аммония. Ее выбор обусловлен тем, что, во-первых, имеются экспериментальные данные для специально подготовленных монокристаллов. Такие монокристаллы выращивались в течение 7 суток при 5°C [27]. При этом вырастают пластинчатые монокристаллы, и в реакцию вступает только одна грань, что также выигрышно в данном случае. Основной смысл подготовки кристаллов – выявление кристаллографического соответствия. В случае монокристаллов, полученных быстрой перекристаллизацией, фигуры термического разложения не соответствуют кристаллической структуре реагента. Во-вторых, реакция протекает с образованием только газообразных продуктов. При этом, согласно [27, 36], она не осложнена образованием промежуточных фаз или множественными фазовыми переходами. В-третьих, в данном случае мы имеем дело с элементарным актом одного типа.

Элементарным актом реакции термического разложения гидрокарбоната аммония является перенос протона с последующим выделением в газовую фазу аммиака и угольной кислоты:

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2CO_3. \qquad (2)$$

Предположение о том, что реакция в условиях вакуума протекает так, а не в соответствии с общепринятым уравнением

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2, \qquad (3)$$

было сделано в [36] на основании кинетических измерений: аммиак тормозит реакцию намного сильнее, чем диоксид углерода или пары воды. Кинетическая стабильность угольной кислоты в отсутствие воды, подтвержденная недавно как экспериментально, так и теоретически [37], служит дополнительным аргументом в пользу уравнения (2). При термическом разложении тщательно подготовленных монокристаллов наблюдается образование ромбовидных отрицательных кристаллов.

Планигоны

Реакция начинается на поверхности кристалла и продвигается вглубь. Кристалл с поверхностью удобно описывать в терминах кристаллических слоев [38]. При этом продвижение фронта реакции естественно разбить, как уже указывалось, на две составляющие: в плоскости поверхности и по нормали к ней.

Предлагаемые дискретные модели основываются на использовании планигонов. Планигон – фундаментальная область двумерной федоровской группы. Математическая теория планигонов построена Делоне с соавт. [39] и несколько позднее Грюнбаумом и Шеппардом [40]. Наряду с симметрией планигоны учитывают комбинаторно-топологическую структуру объекта. Это – одно из основных их преимуществ в данном контексте, позволяющее естественно перейти от геометрии кристаллической структуры к кинетике продвижения фронта в плоскости поверхности.

Трансляционную симметрию при таком подходе естественно описывать с помощью ячеек Вигнера–Зейца [41], которые с математической точки зрения являются, так же как планигоны, областями Дирихле [42].

Гидрокарбонат аммония имеет группу симметрии *Pccn* с параметрами элементарной ячейки a = = 7.255 Å, b = 10.709 Å, c = 8.746 Å [43]. В реакцию вступает грань (001) пластинчатых монокристаллов [27]. Двумерная федоровская группа проекции кристаллической структуры на эту грань – *c2mm* [44]. Этой группе соответствует восемь сортов планигонов [39]. Выбор сорта определяется параметрами элементарной ячейки, а также тем, насколько детальное описание требуется: разбиение на планигоны может быть построено не только для симметрично эквивалентных атомов, но и для симметрично эквивалентных групп атомов.

Цель данной работы – максимально простое, без детализации, изложение предлагаемой дис-

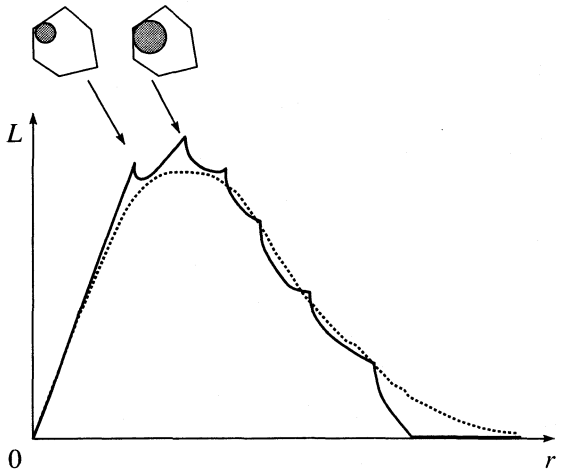
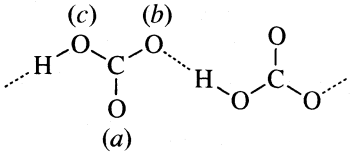


Рис. 1. Моделирование столкновений случайных зародышей с использованием типичного элемента случайной мозаики.

кретной модели. Этому соответствует тип планигонов $P_{4A,23}$ [39]. Внутрь каждого такого планигона проектируется два NH_4-тетраэдра и два фрагмента HCO_3. Детальное изображение кристаллической структуры NH_4HCO_3 и реакционной зоны, образующейся в ходе термического разложения, дано в цвете в [45]. Для дальнейшего изложения существенны следующие особенности кристаллической структуры гидрокарбоната аммония. Ее можно представить состоящей из двух фрагментов: NH_4-тетраэдров и HCO_3-групп; NH_4-тетраэдры изолированы, тогда как HCO_3-группы объединяются в цепочки, ориентированные перпендикулярно грани (001). Все три кислорода такой группы различны: один не имеет непосредственных контактов с водородами HCO_3-цепочки (*a*); один имеет единственный длинный (1.693 Å) контакт с водородом цепочки (*b*) и один имеет единственный короткий (0.913 Å) контакт с водородом цепочки (*c*):



Соответственно водороды NH_4-тетраэдров делятся на два типа: три водорода имеют непосредственный контакт с кислородами типа *a* и один – с кислородом типа *b*. Из соображений симметрии естественно предположить, что последний и передается в ходе реакции. Модель строится исходя из этого предположения.

Внутрь планигона проектируется два NH_4-тетраэдра (для которых на рис. 2а показано различие водородов) и два HCO_3-фрагмента (для которых показаны кислороды типа *a* и *b*; водород фрагмента проектируется практически в ту же точку, что и углерод, а кислород типа *c* – что и кислород типа *a*). Перенос протона в одной паре индуцирует перенос протона в другой, и в этом смысле такие пары NH_4–HCO_3 являются сопряженными. Со смежными парами, проектирующимися внутрь соседних планигонов, такого сопряжения нет.

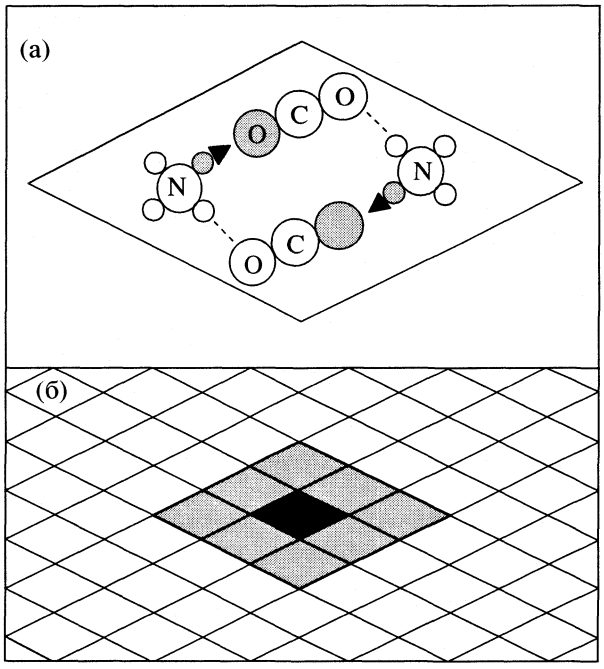


Рис. 2. Проекция двух сопряженных пар NH_4–HCO_3 внутрь планигона; серым показаны атомы кислорода типа (b) цепочек HCO_3 и передаваемые им атомы водорода NH_4-тетраэдров (а) и продвижение фронта реакции в терминах планигонов (б).

В простейшем варианте продвижение фронта в плоскости поверхности можно представить следующим образом. В результате переноса протонов сопряженная пара распадается на две молекулы аммиака и две молекулы угольной кислоты, которые удаляются в газовую фазу. В результате восемь сопряженных пар, которым соответствуют смежные планигоны, теряют соседа и в результате оказываются в "реакционной ситуации" (рис. 2б), т.е. их реакционная способность повышается за счет нарушения окружения. При этом для них естественно предположить равную вероятность вступления в реакцию. Данные пары вступают в реакцию на следующем шаге *s*, и в результате еще 16 пар оказываются в реакционной ситуации. Таким образом, в модели появляется дискретное время – шаг *s*. Сопряженные пары, оказавшиеся на шаге *s* на краю растущего ромбовидного кратера, образуют фронт реакции.

Согласно микроскопическим измерениям [46], скорость продвижения фронта при 80°C и 10^{-2} Па составляет $v_1 = (12 \pm 2) \times 10^{-4}$ мм/мин вдоль длинной

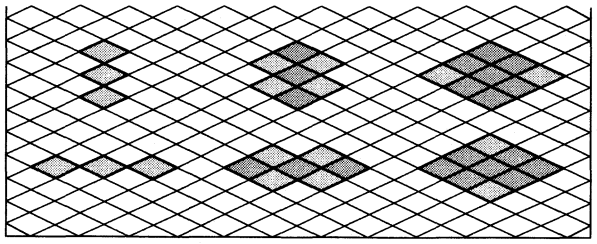


Рис. 3. Два разных зародыша, состоящие из трех планигонов, вырастают в одну и ту же правильную фигуру.

диагонали образующихся ромбовидных отрицательных кристаллов и $v_1 = (8.1 \pm 10) \times 10^{-4}$ мм/мин вдоль короткой диагонали. В соответствии с параметрами решетки продвижение фронта реакции на каждом шаге в терминах планигонов составляет $l_1 = 10.7 \times 10^{-8}$ см вдоль длинной диагонали и $l_2 = 7.25 \times 10^{-8}$ см вдоль короткой диагонали. Отношения этих величин хорошо согласуются между собой: $v_1/v_2 = 1.482$, $l_1/l_2 = 1.476$. Таким образом, даже такая простая модель вполне удовлетворительно описывает наблюдаемое продвижение фронта, хотя, конечно, трудно предположить идеальное сохранение кристаллической структуры в пределах фронта реакции. В действительности механизм устойчивого продвижения фронта сложнее, и это может быть учтено в терминах планигонов при более детальном описании.

Продвижение фронта, не осложненное столкновением растущих отрицательных кристаллов, описывается простым уравнением

$$n(s) = 8s + 1, \qquad (4)$$

где n – число планигонов, образующих фронт реакции на шаге s (отсчитываемом от $s = 0$). В рассмотренном случае планигоны и ячейки Вигнера–Зейца совпадают. В общем случае это не так. Суперпозиция планигонов и ячеек Вигнера–Зейца задает дискретное пространство, в терминах которого можно достаточно детально описывать различные механизмы реакций кристолиза.

СЛУЧАЙНОСТЬ–ЗАКОНОМЕРНОСТЬ–СЛУЧАЙНОСТЬ

С описанной закономерностью свободного продвижения фронта реакции связаны две случайности: случайное образование зародышей, предшествующее их свободному росту, и случайные столкновения растущих отрицательных кристаллов, которые и определяют непосредственно наблюдаемую кинетическую кривую.

Образование фронта реакции

Описанный выше вариант начала реакции малореалистичен: обычно реакции начинаются на дефектах кристаллической структуры, каждый из которых охватывает несколько планигонов. Понятно, что разным дефектам соответствуют несимметричные фигуры различной формы, включающие разное число планигонов. С этим связан вопрос: каким образом из случайных дефектов образуются симметричные, одинаковые по форме и одинаково ориентированные отрицательные кристаллы. Введенное дискретное пространство позволяет проследить этот процесс, если его рассматривать как клеточный автомат.

Одно из наиболее простых правил, описывающих образование ромбовидных отрицательных кристаллов, может быть сформулировано следующим образом.

Для каждого планигона возможны два значения: $c = 0$ и $c = 1$ в зависимости от того, подвергся планигон превращению или нет.

Если планигон со значением $c = 0$ имеет на границе два планигона с $c = 1$, то такому планигону взаимодействие передается в первую очередь.

Если все граничные планигоны с $c = 0$ имеют с растущим отрицательным кристаллом по одному общему ребру, взаимодействие передается одновременно всем этим планигонам.

Если зародыш состоит из единственного планигона, то сразу получаем свободный рост, описанный выше. Образование одинаковых отрицательных кристаллов из двух различных зародышей, состоящих из трех планигонов, иллюстрирует рис. 3. Более светлой заливкой показаны планигоны, присоединяющиеся к растущей фигуре на последнем шаге.

Такой подход к описанию зародышеобразования интересен прежде всего тем, что формирование и последующий устойчивый рост зародыша описываются в одних и тех же терминах. В традиционных геометрико-вероятностных моделях детали зародышеобразования вообще не рассматриваются. Зародыши одной и той же формы и ориентации считаются изначально заданными. Для того, чтобы избежать проблемы ориентации, зародыши нередко предполагают (явно или неявно) сферическими. Закономерное продвижение фронта, установившееся таким образом, нарушается случайными столкновениями растущих отрицательных кристаллов.

Столкновение растущих отрицательных кристаллов

Случайным образом расположенные отрицательные кристаллы в процессе роста сталкиваются, образуя в конце концов случайную мозаику. Простейшие мозаики (мозаики Вороного) образуются в случае одновременного образования зародышей. Почти мгновенное зародышеобразование наблюдается при определенных условиях в случае термического разложения гидрокарбона-

та аммония [27], что является дополнительным достоинством этого модельного примера. Представлению свободного продвижения фронта реакции в терминах планигонов соответствует случайная мозаика, определяемая в терминах векторов смещений окрестностью Мура

$$N_9 = \left\{\binom{0}{0}; \binom{1}{0}; \binom{0}{1}; \binom{-1}{0}; \binom{0}{-1}; \binom{1}{-1}; \binom{-1}{1}; \binom{1}{1}; \binom{-1}{-1}\right\}. \quad (5)$$

Фрагмент такой мозаики показан на рис. 4. Параметры ее дискретности определяются параметрами кристаллической структуры NH_4HCO_3.

Кинетика столкновения растущих отрицательных кристаллов определяет действительную протяженность фронта реакции, которой пропорциональна наблюдаемая скорость реакции. В терминах случайной мозаики она может быть численно вычислена следующим образом: 1) на плоскость случайным образом помещается достаточно большое (10000–50000) число зародышей с плотностью λ; 2) для этого набора зародышей строится случайная мозаика, т.е. каждому зародышу сопоставляются те планигоны, которые расположены к нему ближе, чем к какому-либо другому; 3) в каждой ячейке образовавшейся случайной мозаики выращивается зародыш, при этом на каждом шаге s регистрируется число образующих его планигонов с учетом столкновений с границами ячейки. Суммарная зависимость $\alpha(s)$ есть степень превращения.

Шаг s несложно соотнести с реальным временем t. На каждом шаге продвижение фронта составляет 10.7×10^{-8} см вдоль длинной диагонали ромба и 7.3×10^{-8} см – вдоль короткой диагонали. С учетом упомянутых выше экспериментальных значений скорости это дает оценку для одного шага $\sim 10^{-2}$ с. Расстояние между двумя зародышами дискретной мозаики определяется числом планигонов в кратчайшей соединяющей их цепочке (рис. 4). Размер каждого планигона определяется параметрами кристаллической структуры. В традиционных геометрико-вероятностных моделях предполагается евклидова метрика $\mathrm{dist} = (x^2 + y^2)^{1/2}$. В [47] континуальный аналог обсуждаемой дискретной мозаики был сопоставлен с евклидовой случайной мозаикой при одинаковых плотностях зародышей. Сопоставлялись континуальные аналоги, поскольку для евклидовой мозаики нельзя предложить естественный дискретный аналог. Показано, что рассчитанные кинетические кривые значимо отличаются.

Экспериментальная сигмоидная кривая $\alpha(t)$ непосредственно определяется столкновениями случайным образом расположенных отрицательных кристаллов. Их рост определяется (на более микроскопическом уровне) химическими закономерностями реакции, т.е. в экспериментальных результатах проявляется опосредованно, что является одной из основных проблем анализа данных. Дискретные мозаики, построенные с учетом кристаллической структуры реагента и особенностей свободного роста отрицательного кристалла, дают возможность соотнести одно с другим и тем самым проследить, каким образом закономерность свободного роста пробивает себе дорогу через случайность столкновений.

Послойное описание

Изложенным способом можно рассчитать зависимость $\alpha(t)$ для одного слоя. В случае пластинчатого кристалла, у которого в реакцию вступает только одна грань, общую степень превращения A можно представить в виде суммы

$$A(t) = \sum_{i=1}^{N} \alpha(t - i\zeta), \quad (6)$$

где ζ – время, на которое реакция в последующем слое отстает от реакции в предыдущем; N – число слоев. Такая кривая могла бы быть сопоставлена с экспериментальной, но для этого в работах [27, 36, 46, 48] не хватает двух данных: плотности зародышей λ и толщины кристаллов. Для того, чтобы проиллюстрировать предлагаемый подход до конца, можно, исходя из имеющихся в [27, 36, 46, 48] данных, сделать следующие оценки: $N \sim 10^5$ слоев и $\zeta \sim 10^{-4}$ мин. Время, соответствующее точке перегиба на экспериментальной кривой $A(t)$, составляет 9 мин, что дает для точки перегиба кривой $\alpha(t)$ оценку ~ 5 мин. Это означает, что, не располагая информацией о плотности зародышей, мы должны подобрать случайную мозаику, для кото-

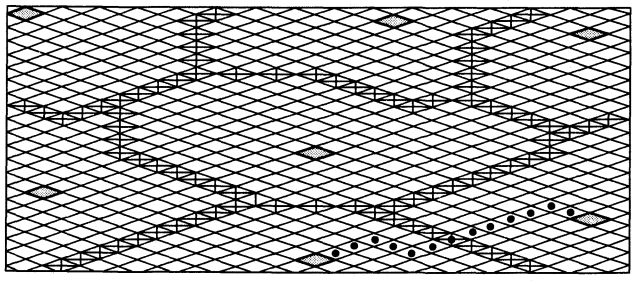


Рис. 4. Фрагмент случайной мозаики на поверхности (001) гидрокарбоната аммония. Точками показана кратчайшая цепочка планигонов между двумя зародышами.

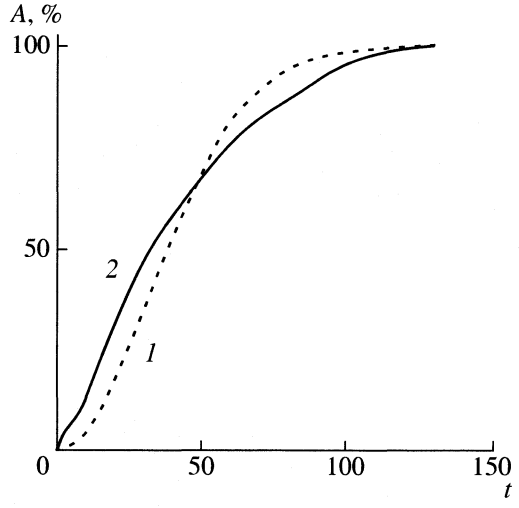


Рис. 5. Сопоставление рассчитанной кривой "степень превращения – время" (*1*) с экспериментальной кривой (*2*) из [24].

рой точка перегиба расчетной кривой достигается на шаге $s \sim 5 \times 10^3$. Кривая, рассчитанная исходя из приведенных оценок, сопоставлена с экспериментальной [27] на рис. 5. С учетом характера сделанных оценок совпадение вполне удовлетворительное. При этом следует отметить, что на экспериментальной кривой точка перегиба соответствует степени превращения A = 12.8%, в то время как для механизма образования, роста и столкновения зародышей эта величина должна быть в интервале 35–45%. Поэтому дальнейшего уточнения требует не только модель, но и эксперимент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный пример, безусловно, нетипичен в нескольких отношениях. Кристаллы гидрокарбоната аммония были тщательно подготовлены для исследований. К сожалению, на сегодняшний день такая подготовка – скорее исключение, чем правило. Но представляется, что со временем она должна стать нормой кинетических исследований. Одно из непременных условий таких исследований – обеспечение кинетического режима процесса, и таким же непременным условием должно стать обеспечение кристаллографического соответствия.

Кристаллы гидрокарбоната аммония растут в виде тонких пластинок, и в реакцию вступает только одна грань. Это дополнительное достоинство с точки зрения моделирования, так как различные грани кристалла в общем случае реагируют по-разному. Исследование пластинок монокристаллов может быть организовано для большого числа различных образцов. Термическое разложение гидрокарбоната аммония – простая реакция, представленная элементарными актами одного типа. Такие реакции, безусловно, малочисленны. Немногочисленны и реакции, в ходе которых образуются только газообразные продукты. Вместе с тем, разрушение кристаллической решетки – это первая стадия любой реакции из обсуждаемого класса. Она организует весь процесс и во многом определяет его кинетику. За ней может следовать образование аморфного или мелкокристаллического продукта, расплава и т.д. Возможно, что с этой точки зрения термин "кристолиз" следует сохранить именно за стадией разрушения кристаллической решетки как универсальной и ведущей.

Недавно проблемы анализа данных в области гетерогенной химической кинетики обсуждались в рамках международного проекта "Computational aspects of kinetic analysis" [49]. Один из основных выводов – неадекватность "одностадийных" моделей и необходимость привлечения многостадийных моделей с целью лучшего понимания механизмов реакций. Но предлагаемые при этом сочетания уравнений (например, уравнение Аврами и уравнение реакции n-го порядка) представляются достаточно формальными. Естественнее строить сложные модели многостадийных реакций, выделяя такие стадии как разрушение исходной решетки. В таком контексте предлагаемый подход может оказаться полезным при моделировании большого числа многообразных реакций (несмотря на нетипичность модельного примера).

Отметим основные возможности детализации предложенного подхода. Планигоны можно строить для меньших групп атомов. В этом случае они уже не совпадают с ячейками Вигнера–Зейца. Это позволяет подробнее формулировать механизм процесса, а также задавать более сложные правила для клеточных автоматов. В терминах случайных мозаик можно численно моделировать различные законы зародышеобразования, тогда как в рамках традиционного подхода обычно рассматривают допускающие аналитическое решение случаи мгновенного зародышеобразования и зародышеобразования с постоянной скоростью. По сравнению с традиционным геометрико-вероятностным подходом предлагаемый подход дает возможность строить более адекватные модели, позволяющие учитывать кристаллическую структуру реагента и химические закономерности изучаемых реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Продан Е.А.* Топохимия кристаллов. Минск: Наука и техника, 1990.
2. *Galwey A.K., Brown M.E.* // J. Thermal Anal. Cal. 2000. V. 60. P. 863.
3. *Базилевский М.В., Фаустов В.Н.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 7. С. 1185.

4. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
5. *Korobov A.* // J. Math. Chem. 1998. V. 24. P. 261.
6. *Гегузин Я.Е.* Очерки о диффузии в кристаллах. М.: Наука, 1974.
7. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
8. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. № 3. С. 355.
9. *Johnson W.A., Mehl R.E.* // Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 1939. V. 135. P. 416.
10. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 12. P. 1103.
11. *Тодес О.М., Богуцкий Р.И.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 1–2. С. 79.
12. *Mampel K.L.* // Z. Phys. Chem. 1940. B. A187. S. 235.
13. *Korobov A.* Heterogen. // Chem. Rev. 1996. V. 3. P. 477.
14. *Korobov A.* // J. Math. Chem. 1999. V. 25. P. 365.
15. *Stoyan D., Kendall W.S., Mecke J.* Stochastic Geometry and its Applications. Chichister: Wiley, 1996.
16. *Moller J.* // Adv. Appl. Prob. 1992. V. 24. P. 814.
17. *Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S.N.* Spatial tessellations: Concepts and applications of Voronoi Diagrams. N. Y.: Wiley, 1999.
18. *Cowan R.* // Adv. Appl. Prob. (Supplement). 1978. V. 10. P. 47.
19. *Мекке Й.* // Комбинаторные принципы в стохастической геометрии. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1980. С. 124.
20. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.К.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
21. *Galvey A.K., Brown M.E.* Thermal decomposition of ionic solids. Amsterdam: Elsevier, 1999.
22. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
23. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
24. *Павлюченко М.М.* Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 7. С. 801.
25. *Павлюченко М.М.* Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 7. С. 809.
26. *Павлюченко М.М.* Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 1. С. 39.
27. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Самосейко Т.М.* // Весці Акад. навук Беларускай ССР. Сер. хім. навук. 1970. № 2. С. 24.
28. *Сангвал К.* Травление кристаллов. М.: Мир, 1990.
29. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 753.
30. *Sestak J.* // Solid State Ion. 1993. V. 63–65. P. 245.
31. *Болдырев В.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. № 7/3. С. 3.
32. *Болдырев В.В.* Реакционная способность твердых веществ (на примере реакции термического разложения). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997.
33. *Boldyrev V., Chupakhin A.P., Sidelnikov A.* // Reactivity of Solids. 1987. V. 3. № 1–2. C. 1.
34. *Уварова И.В., Солонин Ю.М.* Кинетика и структурная динамика восстановления металлов из оксидов // *Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В.* Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наукова думка, 1990.
35. *Горбачев В.А., Шаврин С.В.* Зародышеобразование в процессах восстановления окислов. М.: Наука, 1985.
36. *Павлюченко М.М., Продан Е.А., Самосейко Т.Н.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 3. С. 796.
37. *Loertin T., Tautrrmann C., Kroemer R.T., et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. B. 39. S. 891.
38. *Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990.
39. *Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И.* // Тр. МИ АН СССР. 1978. Т. 148. С. 109.
40. *Grunbaum B., Shephard G.C.* Tilings and Patterns. San Francisco: Freeman, 1987.
41. Современная кристаллография. Т. 1 / Под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1979.
42. *Вороной Г.Ф.* Сборник научных трудов. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1952.
43. *Pertlik F.* // Tscermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1981. V. 29. P. 67.
44. International Tables for X-ray Crystallography / Ed. by N.F.M. Henry, K.V. Lonsdale. 1. International Union for Crystallography, 1952.
45. *Korobov A.* // Internet J. Chem. 2002. V. 5. (http://www.ijc.com).
46. Гетерогенные химические реакции / Под ред. Е.А. Продана. Минск: Наука и техника, 1979. С. 17.
47. *Korobov A.* // Functional Mater. 1999. V. 4. № 6. P. 620.
48. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Самосейко Т.Н.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 10. С. 2653.
49. *Brown M.E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 355. P. 125.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 696–700

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 541.183

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

© 2004 г. Л. И. Трахтенберг*, Г. Н. Герасимов*, В. Ф. Громов*, Е. В. Бунэ*, Е. Ю. Спиридонова*, Е. Р. Щукин*, А. П. Моровов, Ю. И. Игнатьев****

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

***Российский Федеральный ядерный центр ВНИИЭФ, Саров Нижегородской области*

Методом радиационно-химической прививки краун-эфиров на подложки различной природы синтезированы твердые сорбенты, способные эффективно извлекать ионы различных металлов из промышленных сточных вод радиоактивных производств. Изучено влияние различных параметров на эффективность сорбции ионов металлов из водных растворов твердыми сорбентами на основе краун-эфиров. Установлено, что радиационно-химическая прививка небольших количеств краун-эфиров на пористую керамическую подложку и в полимерную матрицу приводит к увеличению количества сорбированного металла, по крайней мере, на 1.5–2 порядка. Изучены кинетические закономерности процесса экстракции катионов металлов синтезированными сорбентами. Предложена кинетическая модель сорбции, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

Широкое развитие различных химических технологий, в частности, процессов, использующих разнообразные радиоактивные элементы и соли тяжелых металлов, потребовало разработки эффективных и недорогих методов очистки сточных вод, образующихся на таких производствах, а также извлечения и утилизации содержащихся в них ценных продуктов. Существующие методы утилизации жидких отходов, содержащих соли тяжелых металлов и радиоактивные элементы, очень дороги, трудоемки и часто неэффективны. Кроме того, применяемые в ряде случаев методы химического осаждения, а также электрохимические методы не позволяют проводить глубокую очистку и не могут быть использованы для обработки разбавленных растворов радиоактивных веществ, оказывающих вредное влияние на окружающую среду вследствие кумулятивного эффекта [1].

Один из способов очистки разбавленных и полуразбавленных растворов загрязняющих веществ заключается в использовании сорбирующих систем. При этом главная трудность заключается в создании селективных сорбирующих систем, способных извлекать катионы "вредных" тяжелых металлов и радиоактивных элементов в присутствии большого количества "балластных" ионов (таких, например, как Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} и др.), не оказывающих вредного влияния на окружающую среду.

В настоящее время для очистки сточных вод от различных загрязнений, в частности от ионов тяжелых металлов и радиоактивных элементов, широко применяются синтетические органические ионообменники и природные иониты (гранулированный бентонит, монтмориллонит и др.), которые обладают высокой сорбционной емкостью [2]. Однако энергия связи ионов металлов с функциональными группами в обычных ионитах не превышает 8–12 кДж/моль, что не позволяет извлекать с помощью таких сорбентов ионы металлов из сильно разбавленных растворов. Кроме того, обычные иониты не обладают достаточно высокой селективностью. В то же время используемые в ряде случаев для очистки хелатные смолы характеризуются высокой прочностью связи с ионами металлов (энергия связи достигает 60–100 кДж/моль). Такая высокая прочность связи способствует достижению высокой сорбционной эффективности хелатной смолы по отношению к различным катионам. Однако при этом невозможно осуществить регенерацию смолы и утилизацию выделенных из сточных вод ценных радиоактивных элементов [3]. Такие ионообменники с сорбированными на них радиоактивными элементами обычно подвергают "захоронению", что представляет серьезную экологическую проблему.

С данной точки зрения, очень перспективно создание сорбентов на основе краун-эфиров. Краун-эфиры могут образовывать стабильные комплексы с катионами тяжелых металлов и редкоземельными и радиоактивными элементами. На процесс комплексообразования большое влияние оказывает природа донорных атомов, заряд катиона, размер полости макроцикла и диаметр катиона. С термодинамической точки зрения, краун-эфи-

ры как сорбенты занимают промежуточное положение между простыми и хелатными ионообменными смолами. В зависимости от структуры энергия связи различных краун-эфиров с катионами металлов находится в пределах от 20 до 40 кДж/моль. Такая прочность связи между краун-эфиром и катионом, с одной стороны, способствует высокоэффективному извлечению металла из раствора и, с другой стороны, дает возможность регенерировать сорбент путем элюирования из него поглощенных катионов.

Ранее были исследованы различные способы получения сорбентов на основе краун-эфиров, в частности, метод радиационной прививки краун-эфиров на поверхность силикагеля [4, 5]. В данной работе получены сорбенты на основе различных краун-эфиров, привитых на неорганические и полимерные подложки, исследована их способность сорбировать катионы металлов из разбавленных водных растворов, а также построена кинетическая модель таких процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие краун-эфиры: 15-краун-5, 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6. В качестве подложки применяли стеклянные и кварцевые пластинки, пористые керамические пластинки, а также полимерные пленки. Для получения сорбентов на основе неорганических материалов перед проведением опытов подложки мыли хромовой смесью, затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили. Подложку помещали в раствор известного количества краун-эфира в соответствующем растворителе, раствор облучали на источнике гамма-излучения, после чего растворитель удаляли. Облучение проводили на воздухе или в вакууме на источнике ^{60}Co при различной мощности дозы. Доза облучения составляла от 1 до 50 Мрад.

Сорбенты на основе полимерных пленок получали либо поливом из раствора полимера, содержащего различные количества краун-эфира, либо полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии краун-эфиров. Сорбенты выдерживали в течение определенного времени в водном растворе различных солей известной концентрации. После этого сорбенты сушили и затем с помощью метода рентгено-флуоресцентного (РФ) анализа [6] определяли содержание в них соответствующих катионов, извлеченных из раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучено влияние гамма-излучения на сорбционную способность чистых подложек, не содержащих краун-эфира. Об эффективности подложек судили по количеству сорбированного ими катиона металла после выдерживания пластинок в растворе соответствующей соли.

Рентгено-флуоресцентный анализ облученных стеклянных пластинок после их выдерживания в растворе сернокислой меди (концентрация соли 1×10^{-6} моль/л) в течение 45 мин не показал наличия металлов. Несколько иная картина наблюдалась при использовании в качестве подложки пористой кварцевой пластины (с удельной поверхностью до 5–10 м^2/г). Анализ таких пластинок, облученных дозой 28.5 Мрад и затем выдержанных в течение 45 мин при комнатной температуре в растворе сернокислой меди, указывает на наличие в ней некоторого количества ионов меди. Такое различие в сорбционной способности подложек обусловлено, по-видимому, большей площадью удельной поверхности пористой кварцевой пластинки. Важно отметить, что количество меди, сорбированной из раствора облученной кварцевой подложкой, на ~10% больше, чем при использовании в качестве сорбента контрольной кварцевой подложки, которую не подвергали гамма-облучению.

Для дальнейшего подтверждения важной роли удельной поверхности в процессе сорбции катионов металла из водного раствора в качестве подложки была использована пористая керамическая пластинка, удельная поверхность которой составляла ~50 м^2/г. Установлено, что после выдержки такой пластинки в растворе сернокислой меди относительная интенсивность сигнала меди в РФ-спектре образца в несколько раз превышает интенсивность сигнала, полученного при анализе кварцевой пластинки, обработанной аналогичным образом.

С целью повышения способности подложек экстрагировать катионы металлов из водных растворов на эти подложки наносили определенное количество краун-эфиров. Известно [7], что краун-эфиры способны селективно образовывать стабильные комплексы со щелочными, щелочноземельными и редкоземельными элементами. Наиболее подходящими для образования комплекса с такими металлами как медь, цинк, ртуть и кадмий, диаметр катиона которых 1.5–2.0 Å, являются 12-краун-4 или 15-краун-5 (размер полости в пределах от 1.2 до 2.2 Å). В то же время для комплексного связывания катионов свинца и золота, ионный диаметр которых 2.40 и 2.74 Å соответственно, более подходит 18-краун-6 (размер полости в области 2.6 Å).

Наиболее эффективным и простым методом связывания краун-эфира с подложкой является радиационно-химическая прививка краун-эфира [4, 5]. С этой целью тщательно очищенную подложку помещали в раствор краун-эфира в воде или органическом растворителе и облучали на источнике гамма-излучения ^{60}Co. Общая доза облуче-

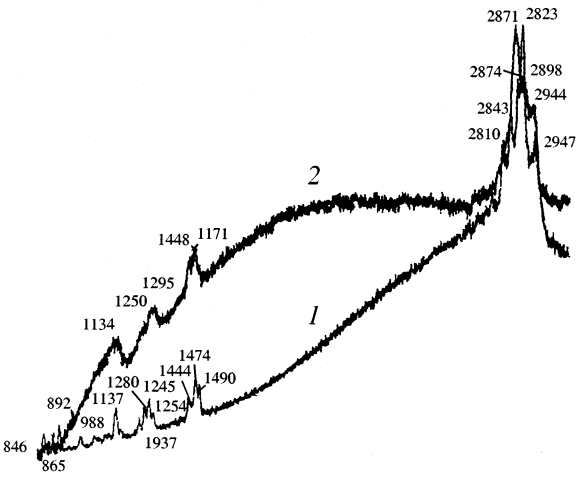


Рис. 1. ИК-спектры 18-краун-6-эфира (*1*) и стеклянной пластинки с привитым 18-краун-6-эфиром (*2*).

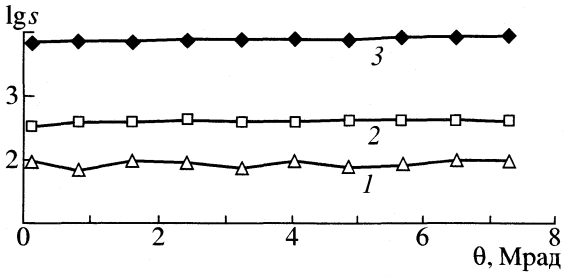


Рис. 2. Относительное количество (площади *s* сигнала в РФ-спектре) сорбированной меди полимерным сорбентом, содержащим 15-краун-5-эфир, при различной концентрации сернокислой меди в растворе: *1* – 0.005, *2* – 0.05, *3* – 5 мг/г.

ния составляла ~50 Мрад. По окончании облучения растворитель упаривали, и подложку с оставшимся краун-эфиром выдерживали при повышенной температуре в вакууме для удаления несвязанного краун-эфира. Согласно данным ИК-спектроскопического анализа, такая обработка приводит к химическому связыванию краун-эфира с поверхностью подложки. Действительно, в ИК-спектре подложки, облученной в растворе 18-краун-6 и затем подвергшейся прогреву при 150°C в вакууме в течение 4 ч, имеются полосы поглощения, характерные для краун-эфира (рис. 1).

При радиационно-химической прививке небольшого количества 18-краун-6 на пористую керамическую пластинку (~10^{-6} моля краун-эфира на пластинку размером 1 $см^2$) количество сорбированного свинца из водного раствора ацетата свинца (концентрация соли в растворе 5×10^{-6} моль/л) возрастает более, чем в 30 раз по сравнению с полученным для пластинки, не содержащей краун-эфира.

Количество экстрагированного из раствора металла, естественно, возрастает при увеличении концентрации соли в водном растворе. Действительно, при выдерживании сорбента, содержащего ~10^{-6} г 18-краун-6/$см^2$, в течение 10 мин в водном растворе ацетата свинца относительное количество абсорбированного сорбентом свинца составляло 0.26, 2.2 и 7.0 ед. при концентрации соли в растворе, равной 5×10^{-6}, 5×10^{-5} и 5×10^{-4} г/г соответственно. Аналогичный результат получается и при использовании 15-краун-5 для извлечения ионов меди из раствора хлористой меди в воде (рис. 2). Такая зависимость количества абсорбированного сорбентом металла от его концентрации в водном растворе обусловлена, вероятно, тем фактом, что при высоких концентрациях катиона свинца в водном растворе количество свободных активных центров краун-эфира, способных улавливать данный катион, в процессе сорбции существенно уменьшается, приводя к уменьшению скорости абсорбции.

При выдерживании сорбента на основе 18-краун-6-эфира в растворе, содержащем эквивалентные количества ацетата свинца или сернокислой меди, количество абсорбированной меди не превышало 5% от количества экстрагированной меди, что указывает на высокую селективность сорбентов на основе краун-эфиров. Действительно, благодаря своей структуре, используемый в этих опытах 18-краун-6 более эффективно захватывает катион свинца, диаметр которого (2.40 Å) в гораздо большей степени соответствует размеру полости этого краун-эфира (2.60 Å), чем катион меди (1.44 Å).

Радиолиз краун-эфиров, происходящий в процессе их гамма-облучения, может сопровождаться разрывом полиэфирного цикла, что, в свою очередь, должно приводить к некоторому уменьшению эффективности образующихся при облучении сорбентов на основе краун-эфиров. Относительное количество радикалов, образующихся при радиолизе 18-краун-6 и содержащих замкнутый полиэфирный цикл, составляет не более 10–15%. Для получения эффективных сорбентов более целесообразным могут оказаться замещенные краун-эфиры, содержащие бензильные группы, такие, например, как бензо- или дибензозамещенные краун-эфиры. В этом случае образование свободных радикалов, способствующих прививке краун-эфира на подложку, происходит в результате отрыва атома водорода не только от полиэфирного кольца, но и от бензильного заместителя, причем доля привитых молекул краун-эфира, содержащих замкнутый полиэфирный цикл, возрастает. Действительно, установлено, что при использовании для извлечения ионов свинца из водного раствора ацетата свинца пористых пластинок, содержащих краун-эфир, эффективность сорбции возрастает на ~40–50% при замене 18-краун-6 на дибензо-18-краун-6.

При использовании в качестве сорбента неорганической или полимерной матрицы, на которую радиационно-химическим способом привит краун-эфир, количество поглощенного из раствора металла монотонно возрастает при увеличении времени выдержки сорбента в водном растворе соли. В то же время при физической иммобилизации краун-эфира в полимерной матрице зависимость количества сорбированного металла от времени выдержки этой матрицы в растворе соли проходит через максимум (рис. 3). Экстремальная зависимость количества поглощенного металла от времени выдержки сорбента в растворе соли наблюдается также и при малой дозе облучения (до 1 Мрад) подложки в присутствии краун-эфира. Следует отметить, что в отсутствие краун-эфира увеличение времени выдержки керамической пластинки или полимерной пленки в растворе соли от 10 до 90 мин сопровождается увеличением сорбированного свинца в 1.4–2 раза.

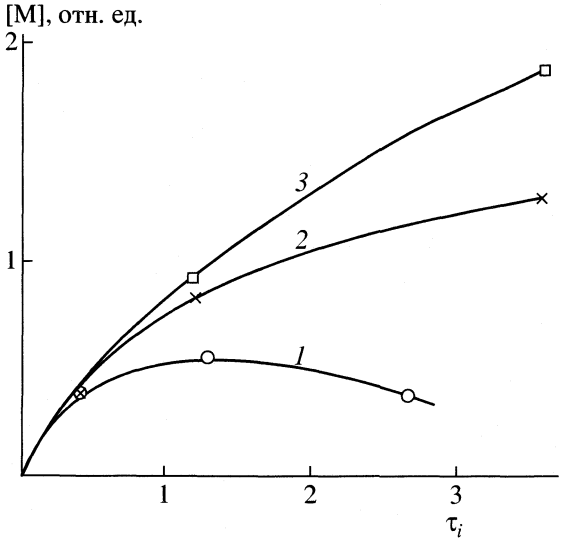


Рис. 3. Зависимости количества сорбированного свинца от времени выдержки сорбента в водном растворе ацетата свинца; 18-краун-6-эфир иммобилизован в полимерной матрице (*1*), привит к поверхности пористой керамической подложки, общая доза γ-облучения 7 (*2*) и 31 Мрад (*3*).

МОДЕЛЬ СОРБЦИИ

Рассмотрим селективный сорбент на основе краун-эфира в виде плоской пластинки, помещенной в неподвижную жидкость. На поверхности сорбента наряду с адсорбцией катионов металла может происходить и десорбция. Плотность потока катионов металла за счет десорбции описывается следующим уравнением:

$$q_i^{(-)} = -K_i n_i^{(s)}, \qquad (1)$$

где $n_i^{(s)}$ – концентрация катионов металла на поверхности сорбента; K_i – кинетический коэффициент, характеризующий интенсивность десорбции. Кинетика процесса сорбции описывается уравнением [8]

$$\frac{dn_i^{(s)}}{dt} = q_i^{(-)} + q_i^{(+)}, \qquad (2)$$

$$n_i^{(s)}\big|_{t=0} = 0 \qquad (3)$$

(где t – время, $q_i^{(+)} = D_i \dfrac{\partial n_i^{(V)}}{\partial x}$ – плотность потока ионов, адсорбированных на поверхности; $n_i^{(V)}$ – концентрация катионов в растворе; D_i – коэффициент диффузии катионов металла; x – пространственная координата, отсчитываемая от поверхности сорбента в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности), решение которого имеет вид

$$n_i^{(s)} = \left[\int_0^t (q_i^{(+)}\exp(K_i t))dt\right]\exp(-K_i t). \qquad (4)$$

Полагая концентрацию катионов у поверхности сорбента пренебрежимо малой, а процесс сорбции линейным, получим решение граничной задачи, описывающей распределение объемной концентрации катионов металла:

$$\frac{\partial n_i^{(V)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} n_i^{(V)}, \qquad (5)$$

$$n_i^{(V)}(x,t)\big|_{x=0} = 0, \quad n_i^{(V)}(x,t)\big|_{x=\infty} = n_{i0}^{(V)}, \qquad (6)$$

$$n_i^{(V)}(x,t)\big|_{t=0} = n_{i0}^{(V)}, \qquad (7)$$

где $n_{i0}^{(V)}$ – концентрация катионов металла вдалеке от активной поверхности. Решение уравнений (5)–(7) имеет следующий вид:

$$n_i^{(V)} = n_{i0}^{(V)} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{x/2(D_i t)^{1/2}} dt \exp(-t^2). \qquad (8)$$

Подставляя формулу (8) в выражение для $q_i^{(+)}$, получаем

$$q_i^{(+)} = n_{i0}^{(V)} (D_i/\pi t)^{1/2}, \qquad (9)$$

и при подстановке соотношения (9) в уравнение (4) окончательно находим

$$n_i^{(s)} = n_{i0}^{(V)} \left(\frac{D_i}{\pi K_i}\right)^{1/2} F(\tau_i), \qquad (10)$$

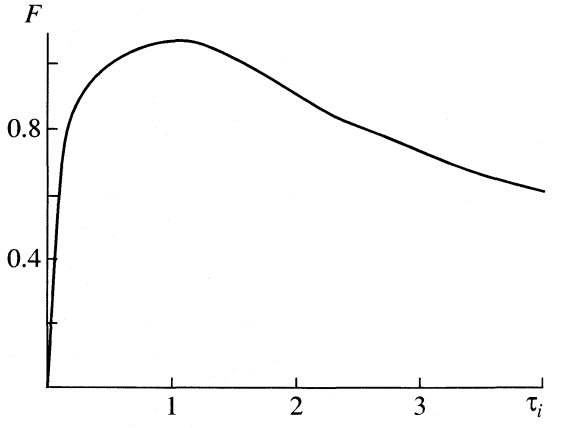


Рис. 4. Функция $F_i(\tau_i)$.

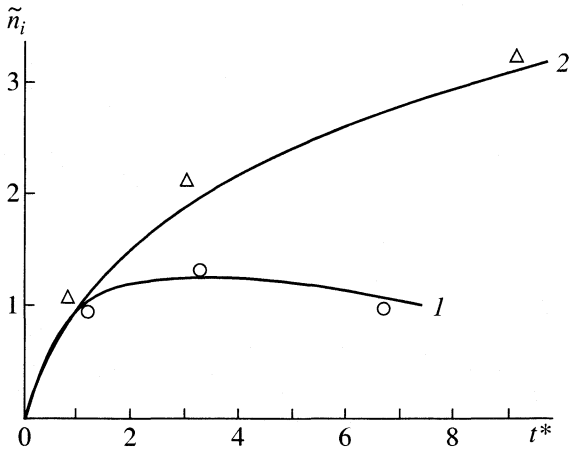


Рис. 5. Сравнение теоретических (линии) и экспериментальных (точки) зависимостей относительной концентрации $\tilde{n}_i = n_i^{(s)}/n_i^{(s)}\big|_{t=3\text{ мин}}$ от t^* в случае иммобилизованных (*1*, $\tau_i^* = 0.29$) и химически связанных (*2*, $\tau_i^* = 0$) молекул краун-эфира.

где $\tau_i = K_i t$ и

$$F(\tau_i) = \left\{\int_0^{\tau_i} [y^{-1/2}\exp y]dy\right\}\exp(-\tau_i). \qquad (11)$$

С помощью формулы (10) при известной экспериментальной зависимости $n_i^{(s)}$ от времени и известных величинах D_i и K_i можно определить концентрацию катионов в растворе $n_{i0}^{(V)}$, и наоборот, зная $n_{i0}^{(V)}$, можно определить $n_i^{(s)} = n_i^{(s)}(t)$. Зависимость функции F от τ_i приведена на рис. 4.

В ходе экспериментов проводились измерения скорости осаждения катионов свинца и меди на поверхности сорбента молекулами краун-эфира. Из этих данных находили зависимость относительной концентрации сорбированного металла $\tilde{n}_i = n_i^{(s)}/n_i^{(s)}\big|_{t=3\text{ мин}}$ от безразмерного времени $t^* = t/t_1$, где $t_1 = 3$ мин. Сравнение экспериментальных и расчетных данных позволяет подобрать оптимальное значение параметра $\tau_i^* = K_i t_1$, при котором теоретические и экспериментальные результаты согласуются наилучшим образом. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов приведено на рис. 5.

Следует отметить, что верхний предел, ограничивающий применимость полученных выше формул задается условием $N^{(s)} \gg n_i^{(s)}$, где $N^{(s)}$ – концентрация молекул краун-эфира на поверхности подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 1229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burlakova E.B., Goloschapov A.N., Gurevich S.M. et al.* // Eur. J. Onkol. 1998. V. 3. № 4. P. 367.
2. *Григорьева Г.А., Волков В.И., Николаев Н.И. и др.* // Ионный обмен. М.: Химия, 1981. С. 91.
3. *Morovov A.P., Danilin L.D., Zhmailo V.V. et al.* // Advances in X-ray analysis. 1998. V. 41. P. 822.
4. *Григорьев Е.И., Нестеров С.В., Трахтенберг Л.И.* // Сорбент для очистки водных сред от ионов металлов и способ его получения: Патент РФ 2057146. 1996.
5. *Григорьев Е.И., Нестеров С.В., Трахтенберг Л.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 2117.
6. *Моровов А.П., Васин М.Г., Виноградов Ю.И. и др.* // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов, ТИЯС-XI. 1997.
7. *Хираока М.* Краун-соединения. М.: Мир, 1986. С. 114.
8. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 533.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 701–705

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 541.64:539.(199+3)

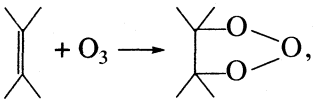
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОЗОНА С БУТЕНОМ-2

© 2004 г. Б. Э. Крисюк

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка
E-mail: bkris@mail.ru

Ab initio методами HF, MP2 и методом функционала плотности B3LYP с использованием набора базисных функций 6-311G** изучена первичная стадия реакции озона с *цис*- и *транс*-бутеном-2. Показано, что она протекает аналогично реакции озона с этиленом, т.е. на координате реакции имеются три экстремальные точки – π-комплекс ($R_{CO} \approx 2.5$–3.6 Å), переходное состояние ($R_{CO} \approx 2.0$–2.4 Å) и первичный озонид. Установлено, что для *транс*-бутена строение комплекса и переходного состояния несимметричное, а для *цис*-бутена – симметричное относительно плоскости, перпендикулярной связи C=C и проходящей через ее середину. Определены энергия активации (по данным MP2, ~10 кДж/моль) и энергия связи в комплексе (~30 кДж/моль).

Реакция озона с двойными связями в различных соединениях изучают довольно давно, так как в природе она встречается весьма часто. Так, озон – основной виновник старения изделий из резины. В последнее время внимание к химии озона заметно выросло, так как стала понятна его важная роль в устойчивости биосферы. Реакцию озона с кратными связями изучали как экспериментально [1–6], так и теоретически [7–11]. Установлено, что начальная стадия этой реакции протекает через образование π-комплекса при согласованном 1,3-циклоприсоединении. За последние годы на примере этилена [7–9] и ацетилена [10, 11] методами квантовой химии был подтвержден этот механизм реакции с образованием в качестве промежуточного продукта первичного озонида:



озонид – неустойчивое соединение, быстро распадающееся с образованием целой гаммы вторичных продуктов.

Цель настоящей работы – методами квантовой химии исследовать особенности механизма первичной стадии реакции озона с *цис*- и *транс*-бутеном-2. Расчеты выполняли на суперкомпьютере RM-600 в ИПХФ РАН (Черноголовка) с помощью программ GAMES и GAUSSIAN-94 ab initio методами HF и MP2, а также методом функционала плотности DFT/B3LYP, во всех случаях использовали набор базисных функций 6-311G**. Геометрические параметры состояний, соответствующих минимумам на потенциальной поверхности находили при полной оптимизации всех координат, а переходное состояние – с использованием геометрии реагентов и продуктов (метод QST2). В экстремальных точках потенциальной поверхности вычисляли частоты и энергию нулевых колебаний.

В [7–9] выполнены ab initio расчеты реакции озона с этиленом с использованием базисов 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** и показано, что по ходу процесса до образования переходного состояния образуется π-комплекс симметричной структуры с равным расстоянием между парами атомов C и O(R_{CO}) от 2.4 до 3.5 Å в зависимости от метода вычисления (использовали методы HF, MP2 и MP4(SDTQ) с геометрией, полученной MP2). Таким образом, на поверхности потенциальной энергии реакции озона с этиленом существуют четыре экстремальные точки, через которые проходит реакция:

Этилен + озон ⟶ комплекс ⟶
⟶ переходное состояние (ПС) ⟶ озонид.

Энергия комплекса ниже энергии исходных реагентов на величину энергии стабилизации $E_{ст}$ (прочность комплекса), а переходного состояния – выше на величину энергии активации E_a. Реакция экзотермична с тепловым эффектом ΔH. Результаты настоящего исследования показали, что реакция озона с бутеном-2 также проходит через аналогичные состояния, однако, их структура имеет ряд особенностей. На рис. 1 представлены структура переходного состояния для *транс*-бутена и две возможные конфигурации переходного состояния для *цис*-бутена, различающиеся наклоном молекулы озона относительно молекулы бутена. Конфигурацию, в которой центральный атом кислорода в озоне расположен со стороны атомов водорода CH-групп, в дальнейшем будем называть структурой 1, а где он располагается со стороны метильных групп – структурой 2. (Для *транс*-бутена в силу симметрии есть только одно состояние.) Во всех случаях комплекс имеет аналогичную структуру, с несколько большим расстоянием R_{CO}. Энергии и некоторые геометрические пара-

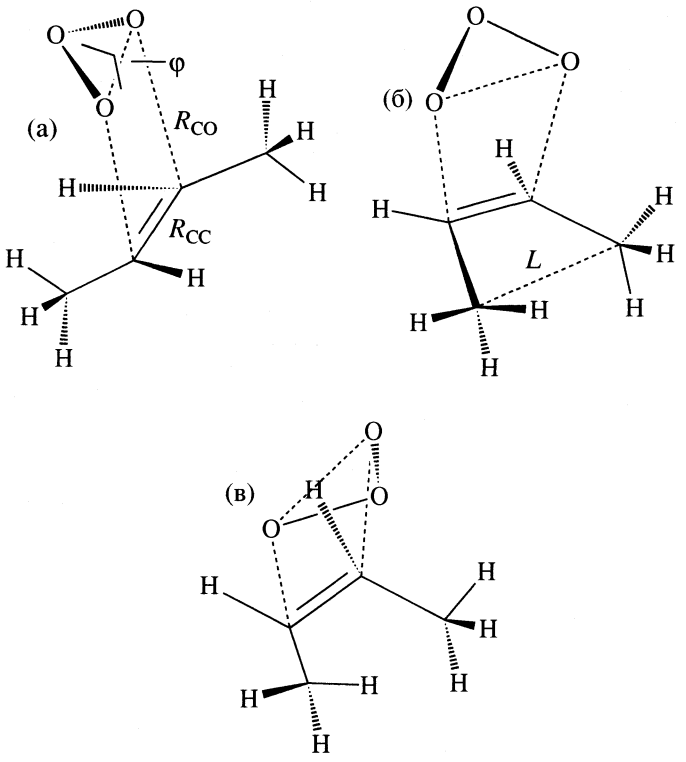


Рис. 1. Структура переходного состояния (расчет MP2) реакции озона с *транс*- (а) и *цис*-бутеном (б – структура 1, в – структура 2).

метры, относящиеся к экстремальным точкам на потенциальной поверхности реакции, приведены в табл. 1, в табл. 2 – относительные энергии.

В качестве координаты реакции δ в табл. 1 приведена величина, пропорциональная длине С–С-связи R_{CC}:

$$\delta = (R^{Б}_{CC} - R_{CC})/(R^{Б}_{CC} - R^{O}_{CC}).$$

Длина связи С–С по ходу реакции изменяется в зависимости от метода расчета от 1.32–1.34 Å в исходном бутене ($R^{Б}_{CC}$) до 1.55–1.57 Å в озониде (R^{O}_{CC}), поэтому относительное изменение этой величины может косвенно характеризовать полноту реакции для каждой конкретной точки по ходу процесса. Из табл. 1 видно, что при образовании комплекса бутена с озоном значение δ по данным MP2 и B3LYP составляет 6–7%, а по данным HF – всего 0.2%, т.е. образование комплекса почти не изменяет структуру реагентов. Переходное состояние для этой реакции также значительно смещено к исходным веществам – значение δ составляет соответственно 17 (B3LYP), 21 (HF) и 27% (MP2).

Как и для реакции озона с этиленом [7–9], структура комплекса и переходного состояния для обеих конфигураций *цис*-бутена симметрична относительно плоскости, перпендикулярной связи С=С и проходящей через середину этой связи. Расстояния С···О в каждой паре атомов равны или близки друг другу. В отличие от этого для *транс*-бутена комплекс и переходное состояние не имеет такой симметрии (рис. 1, 2). Дело в том, что на крайних атомах кислорода в озоне локализован значительный отрицательный заряд (в комплексе – 0.15, в ПС – 0.28), а на атомах водорода С–Н-группы – положительный (соответственно 0.11 и 0.16), на атомах С в С–Н-группе отрицательный заряд (–0.15 и –0.08). Следовательно, крайние атомы кислорода в озоне отталкиваются от атомов углерода и притягиваются к атомам водорода группы С–Н. Из-за этого электростатического взаимодействия озон смещен и развернут в сторону атомов водорода групп С–Н *транс*-бутена. Если смотреть на эту конфигурацию сверху со стороны озона, то крайние атомы кислорода озона располагаются практически над серединой связи С–Н, а центральный – над серединой связи С=О (рис. 2). В *цис*-бутене обе группы С–Н эквивалентны, и поэтому структура переходного состояния симметрична.

В связи с такой асимметрией комплекса и ПС для *транс*-бутена угол φ между плоскостью молекулы озона и плоскостью ССОО (см. рис. 1) здесь неопределен. Для *цис*-структур 1 и 2 этот угол составляет соответственно в комплексе 116° и 112°, в ПС – 122° и 114°, в озониде – 128° и 124°. Примечательно, что эти углы слабо зависят от

Таблица 1. Значения полной энергии (E, Хартри), геометрических параметров (Å) и координаты реакции δ для экстремальных точек потенциальной поверхности реакции присоединения озона к *транс*- и *цис*-бутену-2 (базис 6-311G**)

Метод	$-E$	R_{CC}	R_{CO}	L	δ
		транс-бутен + озон			
HF	380.4737367	1.319	∞	3.917	0
MP2	381.7209012	1.341	∞	3.923	0
B3LYP	382.7439391	1.331	∞	3.925	0
		цис-бутен – озон			
HF	380.4712101	1.321	∞	3.188	0
MP2	381.718631	1.344	∞	3.168	0
B3LYP	382.7419088	1.334	∞	3.179	0
		комплекс (*транс*)			
HF	380.4758313	1.319	3.838/3.589	3.918	0.0021
MP2	381.73399	1.355	2.486/2.499	3.914	0.0654
B3LYP	382.7521324	1.348	2.646/2.660	3.916	0.0716
		комплекс (*цис*-1)			
HF	380.4734073	1.322	3.825/3.614	3.188	0.0027
MP2	381.7314433	1.361	2.415/2.442	3.052	0.0765
B3LYP	382.7466923	1.343	3.368/3.369	3.138	0.0338
		комплекс (*цис*-2)			
HF	380.4731855	1.322	3.647/3.650	3.190	0.0021
MP2	381.7300255	1.360	2.460/2.468	3.040	0.0737
B3LYP	382.7477381	1.348	2.760/2.760	3.170	0.0578
		переходное состояние (*транс*)			
HF	380.4504094	1.367	2.182/2.194	3.908	0.2134
MP2	381.7180233	1.399	1.993/1.985	3.889	0.2680
B3LYP	382.7508888	1.371	2.292/2.314	3.915	0.1696
		переходное состояние (*цис*-1)			
HF	380.4493046	1.370	2.189/2.189	3.087	0.2068
MP2	381.7163315	1.404	1.981/1.982	3.014	0.2693
B3LYP	–	–	–	–	–
		переходное состояние (*цис*-2)			
HF	380.4465381	1.371	2.192/2.192	3.064	0.2112
MP2	381.714473	1.404	1.994/1.994	2.975	0.2714
B3LYP	382.7468511	1.371	2.356/2.356	3.078	0.1532
		первичный озонид (*транс*)			
HF	380.6110851	1.546	1.414/1.409	3.674	1
MP2	381.8003197	1.557	1.429/1.425	3.683	1
B3LYP	382.8393033	1.564	1.436/1.432	3.692	1
		первичный озонид (*цис*-1)			
HF	380.6084657	1.556	1.411/1.411	3.002	1
MP2	381.7978444	1.566	1.427/1.427	2.967	1
B3LYP	382.8368556	1.575	1.435/1.433	3.006	1
		первичный озонид (*цис*-2)			
HF	380.6070221	1.556	1.414/1.414	2.955	1
MP2	381.7967165	1.567	1.431/1.430	2.907	1
B3LYP	382.8356291	1.575	1.438/1.437	2.946	1

Таблица 2. Энергии, соответствующие экстремальным точкам (кДж/моль) на координате реакции этилен + озон относительно энергии исходных веществ E_0 (в скобках – с учетом энергии нулевых колебаний: энергия стабилизации $E_{ст} = E_0 - E_{комп}$, $E_a = E_{ПС} - E_0$, $\Delta H = E_{оз} - E_0$, $E_{оз}$ – энергия озонида)

Соединение	Метод	$E_{ст}$	E_a	$-\Delta H$	Соединение	E_a (опыт)	$-\Delta H$ (опыт)
транс-Бутен	HF	5.50 (7.60)	61.25 (68.26)	360.6 (337.6)	этилен	20.92 [3]	183.3 [12]
	MP2	34.36 (28.90)	7.56 (6.05)	208.5 (197.8)		21.23 [15]	205.0 [13]
	B3LYP	21.51 (16.19)	–18.24 (–13.60)	250.4 (231.8)		20.74 [16]	
цис-Бутен (1)	HF	5.77 (3.77)	57.49 (64.39)	360.4 (337.4)	*транс*-бутен-2	8.97 [5]	
	MP2	33.64	6.02	208.0 (183.4)	*цис*-бутен-2	13.91 [5]	
	B3LYP	12.56 (10.17)	–	249.3 (231.1)		9.55 [16]	
цис-Бутен (2)	HF	5.19 (3.45)	64.77 (71.92)	356.6 (333.6)	*н*-бутен-1	14.04 [5]	
	MP2	29.92 (11.83)	10.92 (24.38)	205.0 (180.2)		14.60 [6]	
	B3LYP	15.31 (11.61)	–12.97 (–7.70)	246.1 (227.7)	*н*-пентен-1	14.68 [6]	
Этилен [9]	MP2	21.58 (15.83)	27.29 (32.17)	177.0 (171.3)			

Примечание. Энергию нулевых колебаний методом MP2 рассчитать не удалось, так как такой расчет требует слишком много памяти. Поэтому эту энергию мы оценивали с использованием значений энергии нулевых колебаний в системе этилен + озон (расчет MP2) и в системе бутен + озон (расчет B3LYP).

метода расчета (B3LYP или MP2) и в структуре 1 всегда больше, чем в структуре 2.

Если сравнивать величины, полученные одним методом, можно заключить, что для *цис*-бутена структура 1 энергетически более выгодна, чем структура 2 (табл. 1), по-видимому, вследствие электростатических взаимодействий. Для структуры 1 больше энергия стабилизации комплекса (т.е. комплекс прочнее), меньше энергия активации и больше тепловой эффект (табл. 2). Для *транс*-бутена энергетические параметры реакции близки к характерным для *цис*-структуры 1.

Расстояние между крайними атомами углерода (L – длина молекулы) в бутене также изменяется по ходу реакции. Для *транс*-бутена образование комплекса и переходного состояния сопровождается небольшим уменьшением величины L (~0.01 Å на каждой точке) и значительным (на ≈0.2 Å) уменьшением при переходе от ПС к озониду. Это связано с переходом атомов С из состояния с sp^2-гибридизацией в sp^3 с соответствующим уменьшением валентных углов и выходом CH_3-групп из плоскости исходной молекулы. Для *цис*-бутена существенное сокращение длины наблюдается при образовании переходного состояния, а при переходе к озониду величина L уменьшается мало для структуры 1, чуть больше – для структуры 2 (табл. 1).

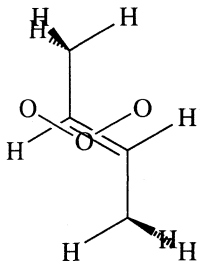


Рис. 2. Комплекс озона и *транс*-бутена-2, вид на плоскость молекулы бутена со стороны молекулы озона (расчет B3LYP).

Сравним результаты расчета различными методами. Как и в случае реакции озона с этиленом [9], метод HF дает завышенное значение энергии активации и теплового эффекта. Он недостаточно учитывает дальние взаимодействия, и поэтому структура комплекса при расчете методом HF получается наиболее рыхлой – минимальная энергия стабилизации и максимальное расстояние C···O (табл. 1). Методы B3LYP и MP2 дают сопоставимые результаты для минимумов на потенциальной поверхности, а для переходного состояния B3LYP не только дает самое малое значение координаты реакции, но и существенно занижает значение полной энергии, которая становится ниже энергии исходных веществ. Это приводит к тому, что значения энергии активации при расчете этим методом отрицательны.

Для *цис*-структуры 1 расчет методом B3LYP дал практически постоянное значение энергии при переходе от комплекса к ПС, что существенно затруднило поиск геометрии комплекса, и все попытки найти геометрию ПС оказались неудачными. Метод MP2 дает вполне разумные значения всех энергетических параметров. Сравним полученные результаты с экспериментальными данными для реакции с этиленом, для которой энергия активации составляет 21 кДж/моль [3, 12], а тепловой эффект – 190–205 кДж/моль [13, 14]. Сравнивая результаты расчетов для реакции озона с бутеном и этиленом, можно заметить, что энер-

гия активации в первом случае на ~10–15 кДж/моль меньше (расчет MP2/6-311**), в качественном соответствии с экспериментальными данными [6], приведенными в табл. 2. Результаты расчета реакции озона с этиленом и бутеном находятся в разумном соответствии, так как известно [1, 6], что энергия активации реакции этилена на ~10–15 кДж/моль больше, чем для бутена. Экспериментальные значения энергии активации реакции бутена-2 и близких к нему по природе бутена-1 и пептена-1 в газовой и жидкой фазе[1] приведены в табл. 2. Совпадение результатов расчета на уровне MP2 с экспериментом вполне удовлетворительное.

Данные расчета MP2 показывают, что *транс*-бутен образует наиболее прочный комплекс с озоном, а *цис*-бутен (2) – наименее прочный. Однако различие это не превышает 4 кДж/моль. Отметим, что при этом расстояние C···O максимально именно для *транс*-бутена, а минимально – для *цис*-бутена (1). Минимальную энергию активации имеет *цис*-бутен (1), максимальную – *цис*-бутен (2), при этом во всех трех структурах расстояние C···O в ПС одинаково. Значения тепловых эффектов также во всех трех структурах практически совпадают (табл. 2).

Таким образом, выполненные в работе неэмпирические расчеты показали, что реакция озона с бутеном-2 протекает подобно реакции озона с этиленом с образованием слабосвязанного π-комплекса, из которого через переходное состояние образуется первичный озонид. Но для бутена-2 эта реакция имеет ряд особенностей, прежде всего для *транс*-бутена, где вследствие электростатического взаимодействия крайних атомов O в озоне с атомами H ближайшей к C=C-связи C–H-группы комплекс и переходное состояние не имеют симметрии. Энергия активации для бутена меньше, чем для этилена, а прочность комплекса выше. Из использованных методов расчета MP2 дал наиболее разумные результаты для всех особых точек потенциальной поверхности. Метод HF недооценивает энергию взаимодействия в комплексе и переоценивает тепловой эффект, а B3LYP недооценивает степень превращения в ПС и занижает его энергию.

Автор признателен Т.С. Зюбиной за ценные советы и конструктивное обсуждение результатов.

[1] Известно [6], что энергии активации реакции озона с алкенами в газовой и жидкой фазах одинаковы, различаются только предэкспоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
2. *DeMore W.B.* // Int. J. Chem. Kinetics. 1969. V. 1. № 1. P. 209.
3. *Nangia P.S., Benson S.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 3105.
4. *Gillies J.Z., Gillies C.W., Suenram R.D. et al.* // Ibid. 1989. V. 111. № 8. P. 3073.
5. *Huie R.E., Herron J.T.* // Int. J. Chem. Kinetics. Sympos. 1. 1975. P. 165.
6. *Разумовский С.Д.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 58.
7. *McKee M.L., Rohfing C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 7. P. 2497.
8. *Gillies C.W., Gillies J.Z., Suenram R.D. et al.* // Ibid. 1991. V. 113. № 7. P. 2412.
9. *Крисюк Б.Э., Майоров А.И., Попов А.А.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 3.
10. *Gillies J.Z., Gillies C.W., Lovas F.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 17. P. 6408.
11. *Cremer D., Kraka E., Crehuet R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 347. № 11. P. 268.
12. *Atkinson R., Carter W.P.L.* // Chem. Rev. 1984. V. 56. № 5. P. 437.
13. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics. N.Y.: Wiley, 1976.
14. *Cremer D.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 13. P. 3627.
15. *Herron J.T., Huie R.E.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 21. P. 2085.
16. *Buffalini J.J., Altschuller A.P.* // Can. J. Chem. 1965. V. 43. № 8. P. 2243.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 706–719

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 39.143.43

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПОЛИМОРФИЗМ ВОДЫ В МОДЕЛЬНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

© 2004 г. В. О. Завельский*, А. А. Лундин, Т. П. Салова***, Н. И. Безмен*****

**Российская академия наук, Институт физиологически активных веществ Московская область, Черноголовка*

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

****Институт экспериментальной минералогии, Московская область, Черноголовка*

E-mail: zvl@ipac.ac.ru

Поступила в редакцию 14.05.95 г.

Методами ЯМР ^{1}H и ^{23}Na исследованы водо- и водородсодержащие аморфные кварцы и силикаты натрия и алюминия. Установлено, что в кварцевых стеклах вода внедрена только в виде ОН-групп, однако, при малом времени экспозиции в них содержится в основном макрокластерная вода. В остальных исследованных стеклах помимо гидроксилов обнаружены три типа включений недиссоциированной воды: макрокластеры (10^2–10^3 молекул H_2O), малые кластеры (~10 молекул), изолированные молекулы воды. Изучены их структура и свойства, а также строение аморфных матриц.

Изучение физико-химических характеристик модельных вулканических стекол, в составе которых преобладает кремнезем SiO_2, играет очень существенную роль в проблеме генезиса магматических пород. Основное внимание привлекают формы состояния и поведение содержащейся в этих стеклах воды. Различие свойств вулканических стекол во многом обусловлено соотношением в них разных форм воды. Изучение физико-химических свойств стекла, отзывающихся на количество и состояние воды в нем, и количественное определение содержания воды в разных формах создают принципиально новые возможности для понимания генезиса различных вулканических стекол, для их генетической классификации. В многочисленных исследованиях роли флюидов в генезисе магматических пород разнообразными физическими и физико-химическими методами [1–19] отсутствует однозначная интерпретация экспериментальных данных. Нет сомнений в том, что вода в закаленных стеклах существует в диссоциированной и молекулярной формах, однако не ясно, в каких состояниях и координациях она находится. Практически отсутствуют данные о механизме растворения флюида в магматическом расплаве при высоких температурах (до 1300°C) и давлениях (1–10 кбар). В литературе рассматриваются химические реакции воды с образованием NaOH либо с разрывом мостиковых (Al)Si–O–Si-связей. Предполагается также процесс с частичным переходом алюминия в шестикоординационное состояние. Некоторая часть молекул водного флюида при проникновении в расплав не диссоциирует и образует с закаленным стеклом твердый раствор.

Помимо очевидной важности проблемы для геохимии магматических процессов, представляется уникальная возможность изучения собственно воды в экстраординарных условиях алюмосиликатной "тюрьмы" – ее свойств и характеристик в зависимости от размеров водных включений в аморфной матрице, взаимодействия молекул H_2O с веществом матрицы и от структуры самой матрицы.

Очевидно, что различные формы растворенной в стекле воды обладают разными наборами термически активируемых механических степеней свободы (вращательных, колебательных и т.п.). Поэтому можно ожидать, что температурное поведение формируемых протонами этих форм сигналов в спектрах ЯМР предоставит новую интересную информацию о состояниях воды в вулканических стеклах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез водо- и водородсодержащих стекол проводили в высокотемпературной газовой установке с внутренним нагревателем при 950, 1200 и 1300°C и давлениях p = 1–6 кбар. Длительность выдержки системы расплав–флюид при заданных T–p-параметрах (экспозиция) t = 1–8 ч. Разное содержание флюида получали путем дозирования компонентов в платиновую ампулу с использованием специально разработанной методики контроля содержания водорода во флюидной фазе [10, 20]. Ампулу затем герметизировали (заваривали). В качестве исходного материала использовали оптическое кварцевое стекло, гомогенные безводные алюмосиликатные стекла (6.0 и 8.7 мас. %

Al_2O_3), наплавленные в высокотемпературных печах и безводные гомогенные натрийсиликатные стекла. Содержание флюида в полученных прозрачных безпузырчатых (визуально) стеклах определяли по потерям при прокаливании до постоянной массы при 1000°C с точностью до 0.1 мас. %. Состав и T–p-параметры полученных и исследованных стекол приведены табл. 1.

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) и ЯМР ^{23}Na получали на импульсном ЯМР-спектрометре CXP-200 фирмы "Брукер" на частотах 200 и 52.9 МГц соответственно. Эксперименты проводили при условиях, исключающих насыщение сигнала: длительность радиочастотных импульсов выбирали заметно меньшей 90-градусного, время задержки между импульсами в процессе накопления сигнала ~$5T_1$ (T_1 – время спин-решеточной релаксации, для протонов в исследуемых образцах $T_1 \le 2$ с).

Следует отметить, что чувствительность спектрометра позволила получить большинство ПМР-спектров без накопления – одноимпульсным сканированием. Накопление применяли лишь для выявления слабых широких сигналов ПМР и для получения спектров ЯМР ^{23}Na. Поскольку ^{23}Na – квадрупольное ядро, механизм спин-решеточной релаксации спинов ^{23}Na определяется главным образом квадрупольными взаимодействиями. Время T_1 при этом очень мало (~10 мс), что позволяет сделать большое число сканирований за сравнительно небольшой отрезок времени без насыщения сигнала.

Все спектры ЯМР ^{23}Na получены при комнатной температуре (~287 K). Протонные спектры регистрировали в температурном интервале 135 K–475 K. Варьирование, стабилизация и контроль температуры образца осуществляли управляемым термоблоком B-VT 1000 (Брукер). Точность измерения температуры ±2 K.

Система SiO_2–xH_2O. Во всем исследованном температурном интервале (140–450 K) и при обеих концентрациях воды (2.9 и 7.0 мас. %) протонные спектры образцов Q1 и Q2, полученных при t = 4 ч, представляют собой суперпозицию двух гаусс-лоренцовых кривых (рис. 1а), ширина которых плавно и не очень сильно меняется с температурой. В ПМР-спектре образца Q3 (рис. 1б, t = 1 ч, комнатная температура) преобладает узкая симметричная линия шириной Δ_N ~ 500 Гц, в основании которой отчетливо виден гораздо более широкий и слабый сигнал.

В низкотемпературных спектрах образцов Q1 и Q2 пейковский дублет – сигнал, формируемый изолированными молекулами воды и отчетливо проявляющийся в спектрах водосодержащих альбитов [1, 4, 11, 14] – не наблюдается. На рис. 1а приведено сопоставление спектров водосодержащих альбита ($NaAlSi_3O_8$) и кварца с приблизительно одинаковым содержанием воды (~7 мас. %). В спектре альбита пейковский дублет проявляется очень отчетливо, особенно при ≈150 K, тогда как в спектре кварца он совершенно не выделяется даже при длительном накоплении.

Таблица 1. Характеристики образцов

№	Образец	p, кбар	t, °C	H_2O, мас. %
		SiO_2		
1	Q1	6	1300	2.9
2	Q2	6	1300	7.0
3	Q3	6	1300	7.8
		$Na_2O \cdot 3SiO_2$		
4	Na3qDRY	1	1300	0
5	Na3q1	2	1300	2.9
6	Na3q2	2	1300	5.6
7	Na3q3	2	1300	9.4
8	Na3q4	2	950	15.6
		$Na_2O \cdot 4SiO_2$		
9	Na4qDRY	1	1300	0
10	Na4q1	2	1300	7.5
11	Na4q2	2	1300	10
		$Na_2O \cdot 3SiO_2$		
12	Na3qh1 (0.2)	2	950	13.5
13	Na3qh2 (0.3)	2	950	8.7
14	Na3qh3 (0.4)	2	950	8.0
		$SiO_2 \cdot yAl_2O_3$		
15	qA11	2	1200	2.8
16	qA12	2	1200	5.1
17	qA13	4	1300	7.45

Примечание. В скобках – мольная доля водорода во флюиде при направлении образца, y = 6.0, 6.0 и 8.7 мас. % для образцов 15, 16 и 17 соответственно; для образцов 1 и 2 время экспозиции 4 ч, для образца 3 – 1 ч.

Протонные спектры образца Q3 отличаются от спектров образцов Q1 и Q2 не только структурой, но и температурным поведением. При охлаждении образца преобладающий в спектре узкий сигнал практически без изменений существует вплоть до ~240 K, когда скачкообразно полностью из спектра исчезает. При последующем нагревании узкий сигнал так же скачкообразно появляется в спектре при ~275 K. При температуре, существенно более низкой (рис. 1в, T ~ 140 K), сигнал ЯМР ^{1}H образца Q3 состоит из трех компонент разной ширины и интенсивности, преобладающей является самая широкая линия.

Сопоставление спектра кварца и полученных ранее [1, 4, 11, 14] ПМР-спектров альбитов и их температурного поведения выявляет значительные различия состояния и форм содержащейся в

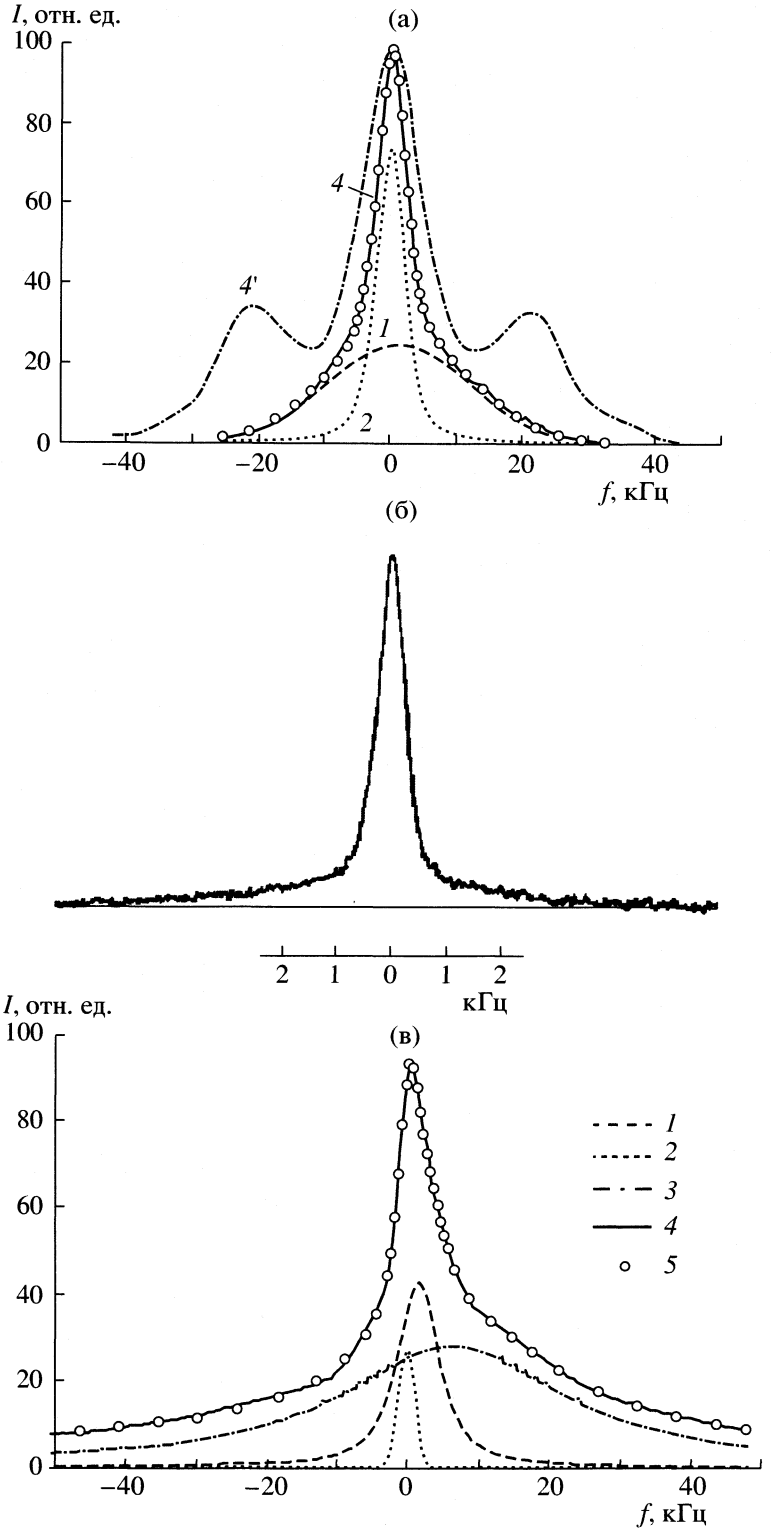


Рис. 1. Спектры ПМР водосодержащих кварцевых стекол Q2 (а) и Q3 (б, в); разделение экспериментального спектра (*4*) на компоненты (*1–3*), *5* – расчетный спектр, *4'* – спектр альбита.

этих стеклах воды [12, 15]. В спектрах альбитов, особенно при низких температурах, отчетливо выделяется пейковский дублет – сигнал, формируемый изолированными молекулами воды [1, 4, 11, 14]. В кварцевых стеклах он не обнаруживается даже при длительном накоплении [12]. Температурное поведение спектров альбита и кварца также существенно различно. Форма сигналов в

Таблица 2. Параметры компонент спектров ЯМР ^{23}Na ($\Delta_{N,W}$, кГц)

Образец	Δ_N	Δ_W	Δ_N	Δ_W	S_N/S_W	
	Na3q		Na4q		Na3q	Na4q
Na*R*DRY	4.5 ± 0.9	18.8 ± 2.3	4.5 ± 0.7	16.6 ± 1.1	0.38	0.22
Na*R*q1	6.8 ± 0.8	19.2 ± 1.2	5.9 ± 0.8	23.6 ± 1.3	0.59	0.36
Na*R*q2	7.4 ± 0.9	17.0 ± 1.0	6.6 ± 0.8	27.4 ± 1.7	0.97	0.96
Na*R*q3	7.7 ± 0.3	28.5 ± 1.6	–	–	1.18	–
Na*R*q4	8.3 ± 1.4	22.5 ± 3.2			1.37	

Обозначения: S_N и S_W – интегральные интенсивности узкой и широкой компонент, сигнала соответственно; $\Delta_{N,W}$ – ширина линий на полувысоте; Na*R*q*K* (*K* = 1, 2, 3, 4; *R* = 3, 4) – образцы разного состава с различным содержанием воды в соответствии с табл. 1.

кварцах от температуры практически не зависит [12]. Спектр альбитов с температурой меняется кардинально [1, 4, 11].

Представляет несомненный интерес выяснение причин столь разительного отличия ПМР-спектров кварцев и альбитов и их температурной эволюции, поскольку не исключено, что именно эти причины создают физико-химические "портреты" стекол и определяют целый ряд их физико-химических параметров, например такой важный параметр алюмосиликатного расплава, как растворимость в нем воды [21]. Наиболее простым и естественным является предположение о влиянии металлов (Na, Al), внедренных в кварцевую матрицу, на механизм взаимодействия расплава с водным флюидом и окончательный полиморфизм воды в закаленных стеклах. Очевидно, что изучение этого влияния существенно упрощается, если в кварцевое стекло внедрен только один из интересующих нас металлов (Na или Al).

Система $Na_2O \cdot xSiO_2$–*n*%H_2O. Спектр ЯМР ^{23}Na натрийсиликатного стекла определяется значением ядерного спина натрия $J = 3/2$ с учетом усреднения по ориентациям и межспиновым расстояниям. Для расчетов мы использовали центральные фрагменты спектров, обусловленные переходами $+1/2 \longrightarrow -1/2$. Эта часть спектра имеет сравнительно небольшую ширину, и структурные особенности видны достаточно отчетливо. В дальнейшем, используя термин "спектры ЯМР ^{23}Na", мы всегда будем иметь в виду именно эту центральную линию натриевого спектра.

Во всех исследованных образцах вне зависимости от состава стекла и концентрации содержащейся в нем воды спектры ЯМР ^{23}Na – это суперпозиция нескольких сигналов. Аналогичный результат при комнатной температуре получен в работе [22]. Компьютерный анализ с помощью стандартных программ разделения контуров показал, что спектры ЯМР ^{23}Na представляют собой сумму двух гаусс-лоренцевых линий. На рис. 2а,б для иллюстрации представлены экспериментальные спектры ЯМР ^{23}Na стекол состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ с разным содержанием воды, их разделение на две компоненты и расчетные спектры. Компоненты существенно различаются шириной на полувысоте ($\Delta_{N,W}$). Узкая компонента имеет ширину Δ_N, в несколько раз меньшую, чем широкая Δ_W (см. табл. 2, в которой сведены параметры составляющих спектров ЯМР ^{23}Na водосодержащих образцов). В табл. 2 и далее приводятся значения, полученные в результате разделения сигналов. Поскольку точность определения химического сдвига при разделении столь широких сигналов крайне невелика, мы исключили этот параметр из рассмотрения.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что параметры обеих компонент спектров меняются с изменением содержания воды в стекле. Ширина обеих линий растет с увеличением водонасыщенности стекла, увеличивается также относительная интенсивность узкой линии. На рис. 2в приведены зависимости отношений интегральных интенсивностей узких (S_N) и широких (S_W) линий спектров от концентрации воды в стеклах.

Спектры ЯМР ^{1}H получены в интервале 135 K–475 K. На рис. 3а показана температурная эволюция протонных спектров стекла состава $Na_2O \cdot 3SiO_2 + 9.4\%H_2O$ (образец Na3q3, табл. 1), типичная для водонасыщенных стекол с высокой концентрацией H_2O. При низких температурах спектры представляют собой суперпозицию пейковского дублета и центрального синглета, ширина которого, так же как и расщепление дублета, уменьшается с ростом температуры. При самой низкой достигнутой в эксперименте температуре (135 K) расщепление пейковского дублета составляет ~44 кГц, что соответствует жестко фиксированной изолированной молекуле воды с межпротонным расстоянием 1.58 Å (0.158 нм) [23]. С ростом температуры интегральная интенсивность пейковского дублета уменьшается, и при $T \sim 400$ K этот сигнал из спектра исчезает практически полностью.

Характерной особенностью температурного поведения ПМР-спектров водонасыщенных сте-

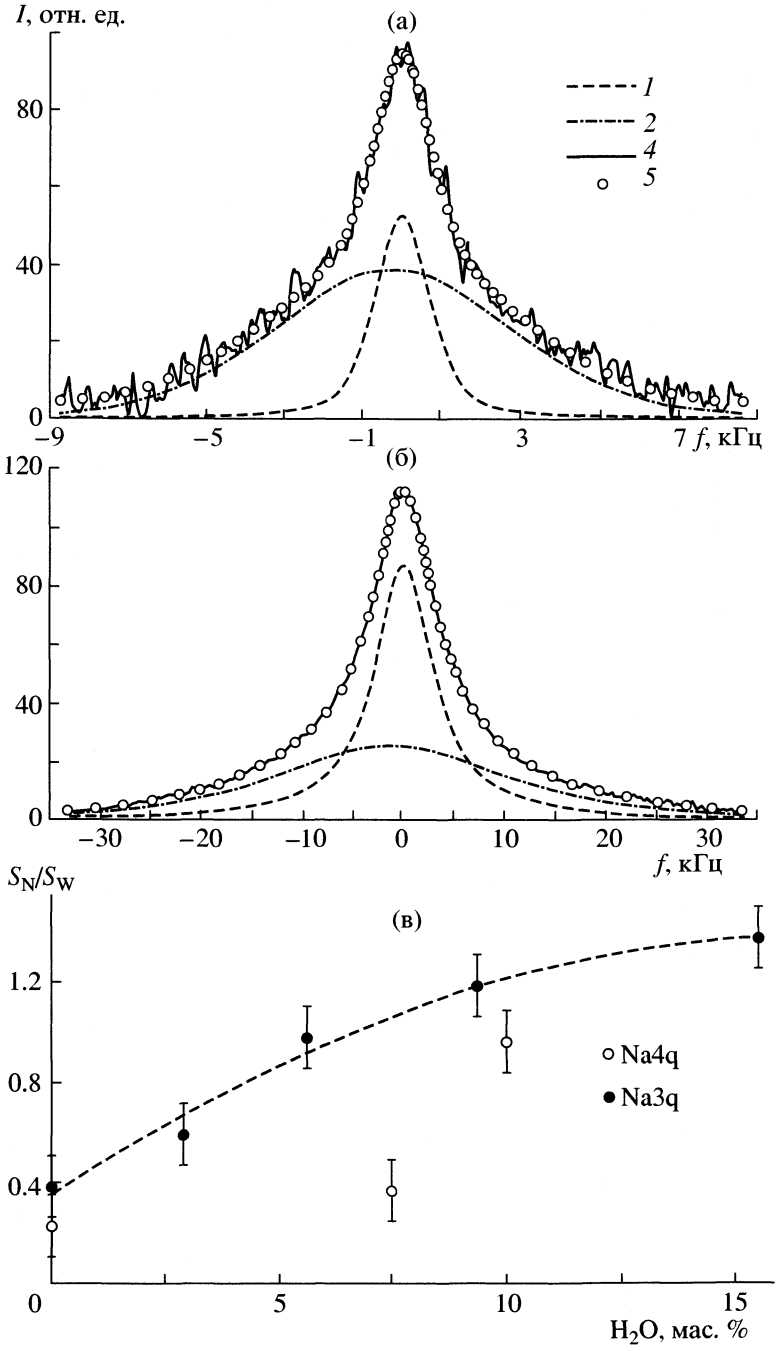


Рис. 2. Спектры ЯПР ^{23}Na образцов Na3qDRY (а), Na3q3 (б) и концентрационная зависимость соотношения интегральных интенсивностей узкой и широкой компонент (в); обозначения см. рис. 1.

кол с высокой концентрацией H_2O является резкое сужение центрального синглета при росте температуры от ~345 K. На рис. 3б приведены полулогарифмические зависимости ширины центрального пика от обратной температуры в образцах Na3q1 и Na3q3, содержащих 2.9 и 9.4 мас. % воды соответственно. При большой концентрации воды в образце центральная линия спектра сужается очень резко, тогда как при малом содержании воды ширина центрального синглета уменьшается незначительно и существенно более плавно. По температурной зависимости рис. 3б рассчитана энергия активации E_N процесса, приводящего к сужению (~17.2 кДж/моль). Аналогичное явление наблюдалось ранее в водосодержащих альбитах [1, 4, 11], однако, сужение центральной линии в альбитовых спектрах начиналось при более низкой температуре (~300 K). Энергии активации 15.5 и 12.6 кДж/моль [1, 4, 11] по порядку

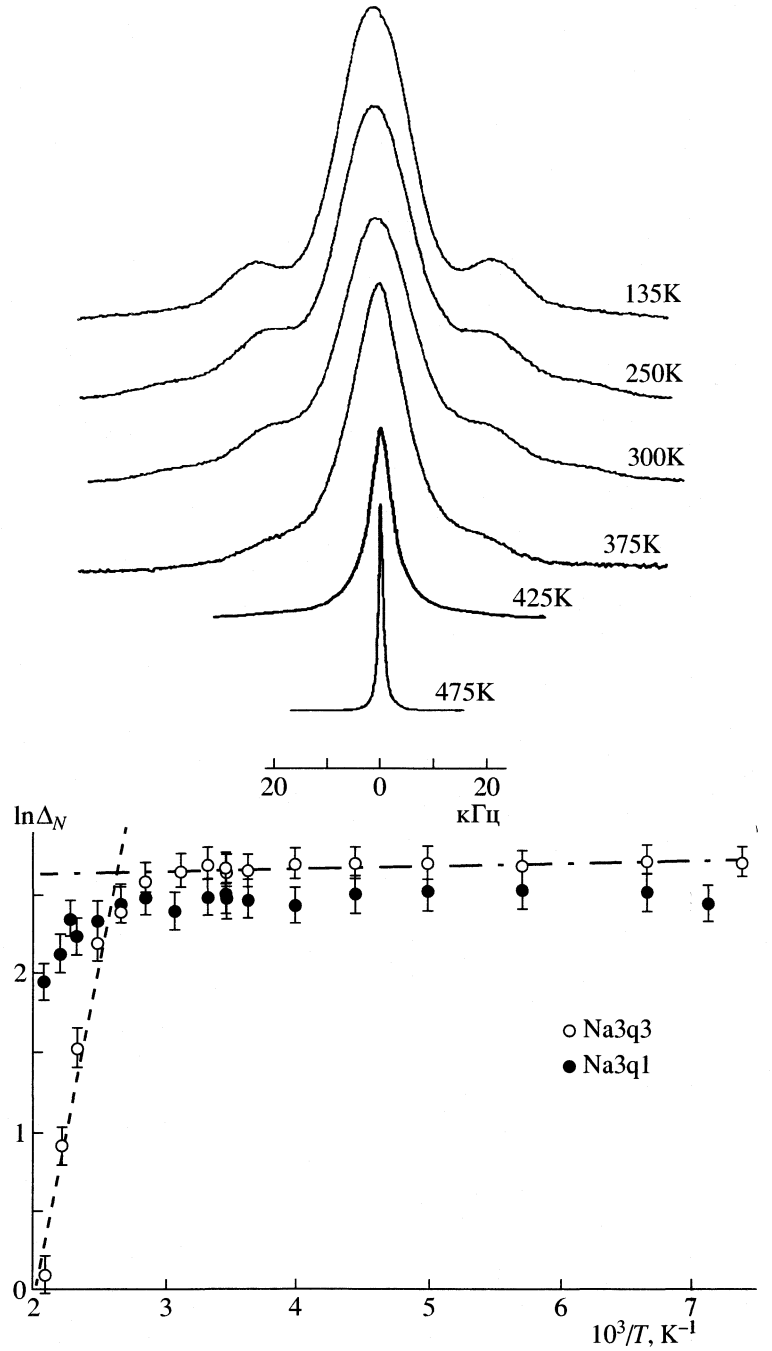


Рис. 3. Температурная эволюция ПМР-спектров образца Na3q3 и зависимость ширины центрального синглета от обратно температуры в образцах Na3q1 и Na3q3.

величины совпадают со значением E_N в водосодержащих силикатах натрия.

Система $SiO_2 \cdot yAl_2O_3$–xH_2O. В спектрах всех исследованных алюмосиликатных стекол (с различным содержанием алюминия, воды, а также отличающихся p–T-условиями приготовления образцов) следует отметить две характерные особенности, которые в спектрах водосодержащих кварцевых стекол отсутствуют (рис. 4а): 1) наличие весьма узкого (≈1 кГц) сигнала, обладающего, как выясняется при более детальном исследовании, тонкой структурой (рис. 4б); 2) появление в спектре дополнительной широкой компоненты, особенно отчетливо проявляющейся при низких ($T \leq 150$ K) температурах (рис. 4а,в).

Таким образом, введение ионов алюминия в кварцевое стекло даже в небольших количествах приводит к появлению двух дополнительных сиг-

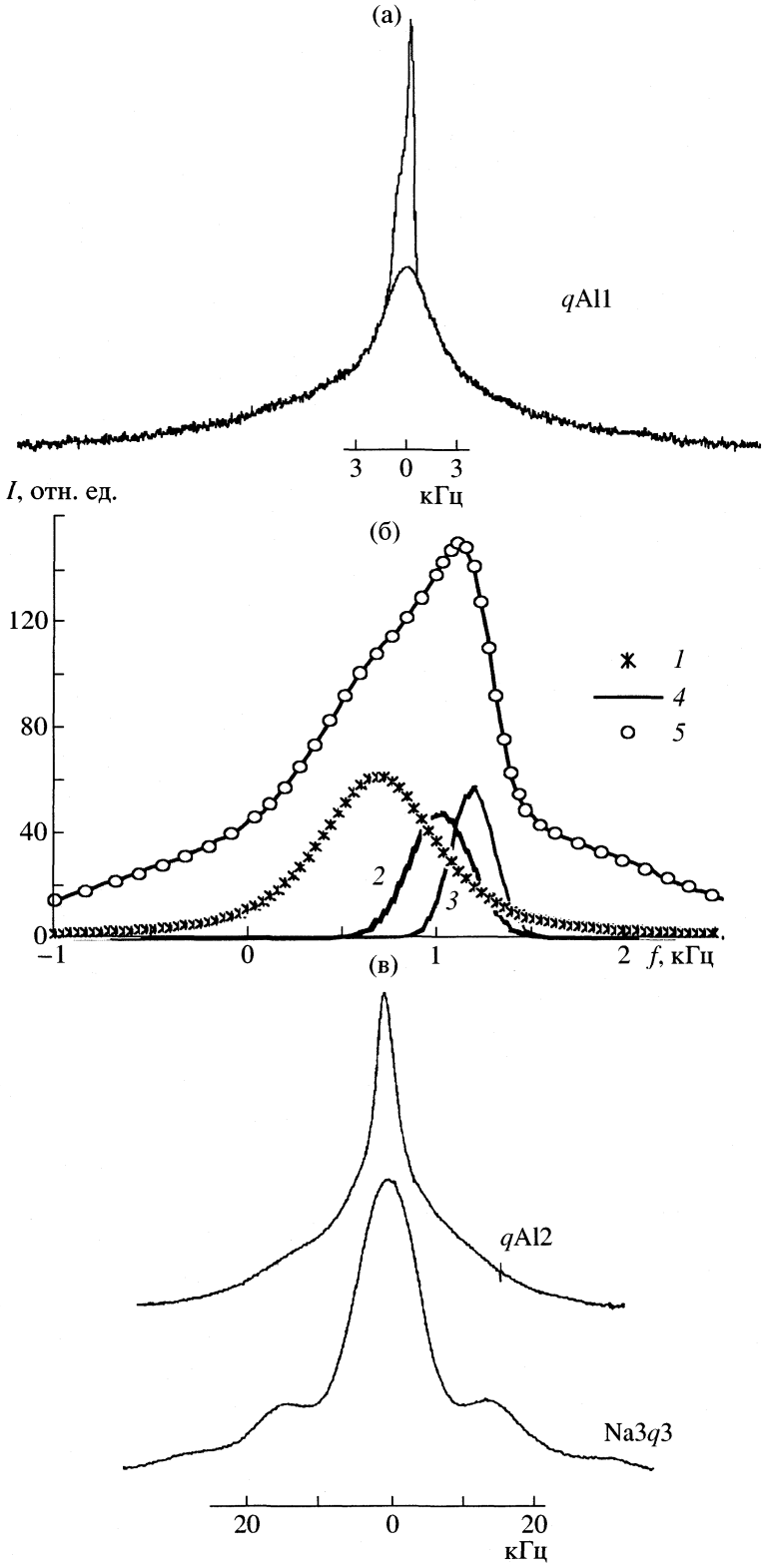


Рис. 4. Спектры ПМР водосодержащих алюмосиликатов образца qAl1 (а, б) и сопоставление спектров ПМР силикатов натрия и алюминия при 150 K (в); обозначения см. рис. 1.

налов в ПМР-спектрах таких синтетических алюмосиликатов. Узкий сигнал наблюдался в кварце Q3 и был в спектре преобладающим. Однако, тонкой структуры не имел. В алюмосиликатах этот сигнал весьма чувствителен к p–T-параметрам приготовления образца: его интенсивность

велика при 1200°C и 2 кбар и уменьшается в несколько раз при 1300°C и 4 кбар. Наблюдается также рост интенсивности узкой компоненты при увеличении содержания воды в алюмосиликатном стекле. Температурное поведение узкого сигнала так же, как и в кварце Q3, отличает отчетливый, но несколько более плавный, чем в Q3, гистерезис: сигнал существует вплоть до ≈245 K, его интенсивность с понижением температуры быстро падает, а при нагревании этот сигнал скачкообразно возникает при ≈270 K. В отличие от чисто кварцевого стекла Q3, где узкий сигнал представляет собой синглет, в алюмосиликате эта линия ПМР-спектра имеет сложную структуру и при разделении сигналов с помощью стандартной программы разделения контуров наилучшим образом описывается суперпозицией трех гаусс-лоренцевых кривых (рис. 4б).

Система $Na_2O \cdot xSiO_2$–nH_2O–mH_2. Структурно спектры ЯМР ^{23}Na водо- и водородсодержащих силикатов натрия аналогичны спектрам безводородных натрийсиликатов. Вне зависимости от концентрации содержащегося в нем флюида и соотношения H_2/H_2O, спектры ЯМР ^{23}Na являются суперпозицией сигналов. Так же, как и в безводородных Na-силикатах, спектры ЯМР ^{23}Na представляют собой сумму двух гаусс-лоренцевой линий, ширины которых заметно различаются между собой (~7 и ~18 кГц для узкой и широкой компонент соответственно).

При нагревании до ≈400 K все исследованные стекла сильно вспучивались, увеличиваясь в объеме в 1.5–1.7 раза. Отличие спектров ЯМР ^{23}Na водо- и водородсодрежащих от водосодержащих силикатов натрия состоит в том, что в них наблюдается заметное увеличение соотношения S_N/S_W во вспученных после нагрева образцах (табл. 3).

Спектры ЯМР ^1H получены в интервале 135–475 K. По сравнению с водосодержащими образцами в протонных спектрах водо- и водородсодержащих натрийсиликатов появляются дополнительная относительно узкая компонента с шириной на полувысоте $\Delta \approx 2$ кГц. После нагревания образца и последующего охлаждения узкая линия спектра исчезает, и он приобретает обычный для водосодержащих альбитов и силикатов натрия вид – суперпозиция пейковского дублета и центрального синглета (рис. 5а).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система SiO_2–xH_2O. Отсутствие пейковского дублета в ПМР-спектрах кварцевых стекол свидетельствует о том, что концентрация изолированных молекул H_2O в них, даже при максимальном в проводимом эксперименте насыщения их водой (до 7 мас. %) мала настолько, что эти протоны в спектрах ПМР не проявляются даже при длительном накоплении. Резкого сужения спектральных линий с ростом температуры такого, как в альбитах [1, 4, 11] и силикатах натрия (см. выше), в кварцевых стеклах не наблюдается. Такое сужение свидетельствует о наличии в образце малых водных кластеров – нескольких молекул H_2O, связанных весьма прочными (12–17 кДж/моль) водородными связями. При $T \geq 300$ K начинается термически активируемый разрыв H-связей. Молекулы воды в кластере, освобожденные от водородных связей, проходят в состояние активных реориентаций. В результате происходит резкое сужение формируемого ими сигнала ПМР.

Таблица 3. Отношение S_N/S_W до (I) и после нагрева (II)

Образец	I	II
Na3qh2	0.67	1.16
Na3qh3	0.61	1.05

Таким образом, можно предположить, что для кварцевого стекла характерны два типа OH-групп воды, проявляющиеся в ПМР-спектрах как широкая и узкая линии. Для выяснения, существует ли различие между ними, был проведен эксперимент (при комнатной температуре) по импульсному сужению линий протонного спектра в образцах Q1 и Q2. В результате воздействия стандартной восьмиимпульсной последовательности MREV-8 [24] P_{-x}–τ–P_y–2τ–P_{-y}–τ–P_x–2τ–P_x–τ–P_{-y}–2τ–P_y–τ–P_{-x}…, (P_i ($i = \pm x, \pm y$) – 90°-импульсы (1 мкс) в x- и y-направлениях вращающейся системы координат, τ = 20 мс) сигнал в обоих образцах сузился до ~1 кГц и превратился в симметричный синглет, расположенный в ~5 м.д. от сигнала тетраметилсилана (стандарт в ПМР). Результаты импульсного эксперимента свидетельствуют о том, что оба типа OH-групп в кварцах идентичны.

Структура и температурное поведение ПМР-спектров водосодержащих кварцевых стекол позволяют представить следующую картину взаимодействия водного флюида с кварцевым расплавом. На ранней стадии этого процесса ($t \sim 1$ ч) в объеме образца образуются состоящие из ~10^3 молекул H_2O водные макрокластеры. Дальнейшая диффузия молекул воды в расплав приводит к растворению макрокластеров. Молекулы H_2O, проникшие глубоко в расплав, диссоциируют, провоцируют разрыв мостиковых Si–O–Si-связей и встраиваются в структуру кварца в виде OH-групп. К моменту $t \sim 4$ ч все макрокластеры растворены, молекулы H_2O диссоциированы и встроены в структуру стекла, а на месте макрокластеров и их ближайшего окружения остались области с повышенной концентрацией (ОПК) OH-групп. За это же время некоторая часть гидроксилов успевает распределиться и по всему объему образца. Плотность такого "равномерного" распределения OH-

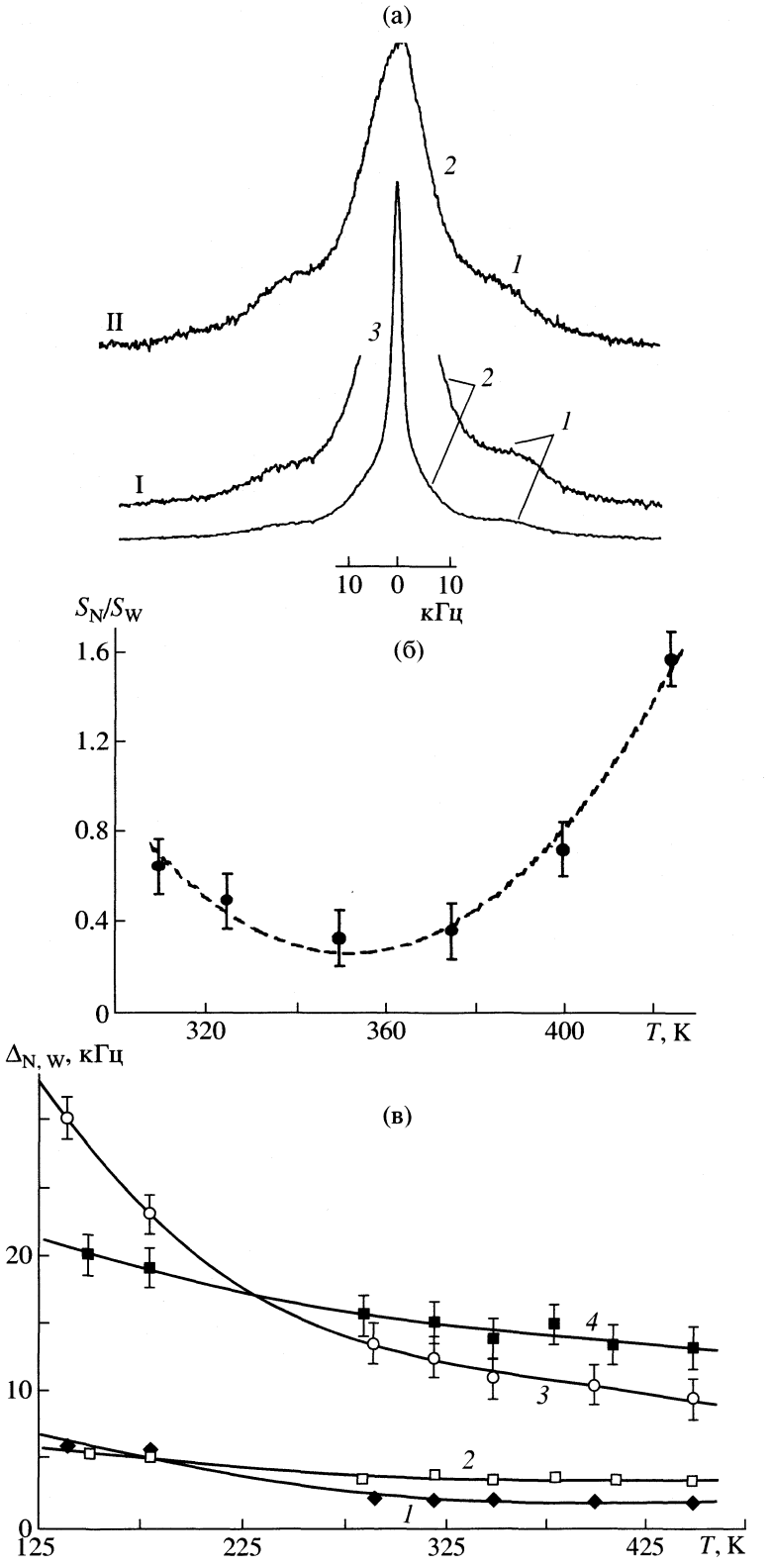


Рис. 5. Спектры ПМР водо- и водородсодержащего силиката натрия (а) до нагрева (I) и после охлаждения (II); *1* – пейковский дублет, *2* – центральный синглет, *3* – сигнал молекулярного водорода; б – температурная зависимость соотношения интегральных интенсивностей линии молекулярного водорода и центрального синглета; в – температурные зависимости ширины узкой (*1*, *2*) и широкой (*3*, *4*) компонент протонных спектров кварцевых стекол Q1 (*1*, *3*) и Q2 (*2*, *4*).

групп заметно меньше, чем в зонах, образующихся вокруг диффузионных источников (макрокластеров). Таким образом, при $t \sim 4$ ч распределение гидроксилов в объеме образца неоднородно и представляет собой вкрапления ОПК на фоне гораздо более разреженного, относительно гомогенного распределения ОН-групп в стекле.

Ширина линий протонного спектра в твердых телах определяется диполь-дипольными взаимодействиями магнитных ядер и сильно зависит от межъядерных расстояний R: $\Delta_{N,W} \sim M_2^{1/2} \sim R^{-3}$ (M_2 – второй момент [23]). Учитывая, что естественное содержание магнитных ядер ^{29}Si составляет 7%, а ^{17}O – всего 0.03%, гетероядерными диполь-дипольными взаимодействиями ^{29}Si–плотность в пузырьках, образующихся в объеме расплава на первой стадии растворения. Кроме того, вязкость расплава с ростом количества растворяемой в нем воды падает, и, следовательно, коэффициент диффузии воды и скорость растворения пузырьков увеличиваются. Все это приводит к тому, что вследствие большего общего содержания воды в Q2 плотность ОН-групп в областях с повышенной концентрацией ОН выше, чем в Q1 значение R_{HH} меньше и ширина линий больше (~30 и ~20 кГц соответственно). Заметим, что отчетливо проявляется это только при $T \le 180$ K, когда молекулярные реориентации в значительной мере заторможены.

Из рис. 5в видно, что в высокотемпературной области ($T \ge 285$ K) ширина обеих компонент в спектрах образца Q2 (7.0% H_2O) заметно меньше, чем в Q1 (2.9% H_2O). Это объясняется, по-видимому, тем, что при увеличении содержания воды не только растет объем, приходящийся на одну "молекулу" кварца SiO_2, но и уменьшается жесткость каркаса SiO_2–стекла за счет разрыва мостиковых Si–O–Si-связей в его трехмерной решетке. Таким образом, протоны образца Q2 обретают дополнительные механические степени свободы, а структура аморфной кварцевой матрицы образца Q1 оказывается заметно более жесткой, чем структура образца Q2. Молекулярные реориентации (при одинаковых температурах) в ней более затруднены, чем в Q2, и, следовательно, сигналы в ПМР-спектрах оказываются заметно более широкими. Интересно отметить, что величина Δ_N в образцах Q1 и Q2 при $T \ge 285$ K с ростом температуры не меняется (см. рис. 5а). Это означает, по-видимому, что мобильность "фоновых" ОН-групп, вследствие большого расстояния между ними на ширину формируемой ими линии в пределах погрешности эксперимента и расчета не влияет. Некоторое уширение узких компонент происходит при $T \le 180$ K, когда молекулярные реориентации в значительной мере "заморожены".

Система $Na_2O \cdot xSiO_2$–n% H_2O. Для выяснения природы двух компонент в спектрах ЯМР ^{23}Na оценим дипольную ширину натриевых сигналов. Это необходимо сделать в первую очередь, поскольку мы имеем дело с линией, образованной переходом $-1/2 \longrightarrow +1/2$. Для упрощения расчетов предположим, что ионы натрия расположены в стекле равномерно в виде простой кубической решетки с параметром a = 0.3–0.5 нм (соответствует концентрации натрия в образцах состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$). В стекле состава $Na_2O \cdot 4SiO_2$ параметр a несколько больший. Дипольный вклад в ширину линии вычислим в виде $\Delta H_{Na} = (M_{2Na})^{1/2}$, где M_{2Na} – ван-флековский второй момент для простой кубической решетки, усредненный по ориентациям в поликристалле [23]; $M_{2Na} = 5.1\gamma_{Na}^4 h^2 J_{Na}(J_{Na} + 1)a^{-6}$, γ_{Na} = 1126 Гц/Э – гиромагнитное отношение для ^{23}Na, J_{Na} = 3/2 (спин ^{23}Na). При a = 0.3 нм величина ΔH_{Na} = 1344 Гц, при a = 0.5 нм ΔH_{Na} = 291 Гц. В водосодержащих стеклах следует еще учесть натрий-протонный дипольный вклад. Мы вычислим его в тех же предположениях, что и для Na–Na-взаимодействий. При этом $M_{2NaH} = (4/15)\gamma_H^2\gamma_{Na}^2 h^2 J_{Na}(J_{Na} + 1)R_{HNa}^{-6}$. При расстоянии R_{NaH} = 0.3 нм ^{1}H и ^{17}O–^{1}H можно пренебречь, и тогда ширина линий ПМР-спектров определяется только межпротонными диполь-дипольными взаимодействиями. Таким образом, можно предположить, что протоны гидроксилов ОПК, где межпротонные расстояния R_{HH} малы, ответственны за формирование широкой компоненты спектра, а распределенные с малой плотностью (R_{HH} велики) по всему объему образца ("фоновые") ОН-группы – за формирование узкой. Температурная зависимость $\Delta_{N,W}$ в ПМР-спектрах Q1 и Q2 приведена на рис. 5в.

Если процесс взаимодействия флюида с расплавом прерван на ранней стадии, в полученном закаленном стекле преобладает макрокластерная вода, которая образует в спектре Q3 узкую симметричную линию шириной на полувысоте $\Delta_N \sim 500$ Гц, а небольшая часть гидроксилов, успевших продиффундировать в толщу образца, формирует слабый широкий сигнал в основании синглета (рис. 1б).

Основной компонентой низкотемпературного ПМР-спектра Q3 является очень широкая (~40 кГц) линия. Ее ширина и очевидное преобладание в спектре относительно двух других составляющих позволяют предположить, что она формируется "замерзшей" водой макрокластеров. Две другие линии образуют описанный выше двухкомпонентный сигнал. Ширина макрокластерного сигнала $\Delta_N \sim 500$ Гц и резкий температурный гистерезис агрегатного состояния воды в макрокластере, объясняются, по-видимому, тем, что практически все его молекулы находятся под воздействием поля поверхностных сил на границе раздела вода–стекло. Эти поверхностные межфазные взаимодейст-

вия резко меняют структуру сетки межмолекулярных водородных связей в макрокластере и их прочность [25, 26]. Существование сильно переохлажденной (до ~235 K) воды в жидком состоянии на границе с молекулярно гладкой поверхностью кварцевых капилляров известно давно [25, 26], гистерезис обнаружен, по-видимому, впервые.

Очевидно, что в образце Q3 соотношение количества гидроксилов ОПК (пик 1 на рис. 1в) и "фоновых" ОН-групп (пик 2) $S_W/S_N \sim 4.8$ заметно превосходит значение $S_W/S_N \sim 3.2$ в образце Q2 (рис. 1а). В рамках предложенной модели это объясняется тем, что на ранней стадии проникновения воды в расплав концентрация "фоновых" ОН-групп заметно меньше, чем при экспозиции $t = 4$ ч.

Имея в виду неоднородность распределения ОН-групп в объеме образца, рассмотрим влияние концентрации воды в кварцах Q1 и Q2 на параметры и температурное поведение их ПМР-спектров. Качественно и в температурной эволюции спектры Q1 и Q2 совпадают, однако, в количественных соотношениях наблюдаются заметные различия, связанные, по-видимому, с различным содержанием воды в образцах. Этим можно объяснить значительно бóльшую ширину Δ_W низкотемпературных спектров Q2 по сравнению с наблюдаемой для Q1: $\Delta_W(Q2) > \Delta_W(Q1)$. Известно [27], что чем выше содержание воды в расплаве, тем больше ее получим $\Delta H_{NaH} = 1.17$ кГц.

Приведенные расчеты показывают, что дипольный вклад обеспечивает лишь небольшую часть экспериментально наблюдаемой ширины сигнала, и, поскольку ^{23}Na – квадрупольное ядро, можно предположить, что основной вклад в ширину линии дают квадрупольные взаимодействия. Их интенсивность определяется значением градиента электрического поля на ядре, т.е. симметрией его электронного окружения. Чем она выше, тем меньше квадрупольный вклад в T_2 – время спин-спиновой релаксации натрия, и тем меньше ширина сигнала $\Delta_{N,W} \sim 1/T_2$ в спектре ЯМР ^{23}Na. Естественно, квадрупольное влияние сильнее на сигналах тех атомов Na, которые находятся в менее симметричном электронном окружении.

Наличие в спектрах ЯМР ^{23}Na двух гаусс-лоренцовых линий с существенно различными значениями Δ_N и Δ_W позволяет предположить, что при охлаждении расплава $Na_2O \cdot nSiO_2$ ион Na^+ располагается в структуре кварцевой матрицы в двух позициях, заметно отличающихся симметрией электронного окружения. Широкую линию в спектре образуют ионы Na^+, находящиеся в электронном окружении с низкой симметрией. Можно предположить, что эта часть ионов Na^+ внедряется в кварцевую матрицу с разрывом мостиковых Si–O–Si-связей и образованием формы Si–O–Na. Узкая линия формируется ионами Na^+, находящимися в более симметричном электронном окружении. Эти Na^+ образуют с SiO_2 твердый раствор внедрения, располагаясь в кислородной нише, созданной по типу краун-эфиров [27] мостиковыми кислородами с их неподеленными электронными парами. Очевидно, что симметрия окружения иона Na^+, расположенного в кислородной нише, существенно выше, чем в системе Si–O–Na.

При взаимодействии водного флюида с натрий силикатным расплавом часть молекул воды диссоциирует. Ион H^+, обладая большей кислотностью по сравнению с ионом Na^+, вытесняет его из системы Si–O–Na, образуя связь Si–OH. Вытесненный ион Na^+ вынужденно размещается в кислородной нише, увеличивая тем самым интегральную интенсивность узкой компоненты (рис. 2). Рост $\Delta_{N,W}$ с увеличением водонасыщенности стекол (табл. 2) связан, возможно, с появлением дополнительных Na–H-взаимодействий за счет увеличения концентрации протонов в образце.

Спектры ЯМР ^1H натрий силикатных стекол, их температурное поведение и концентрационная зависимость в качественном отношении идентичны ПМР-спектрам водосодержащих альбитов [1, 4, 11, 14]. Наличие пейковского дублета в протонных спектрах однозначно указывает на существование изолированных молекул H_2O в водосодержащих силикатах натрия с концентрацией воды ≥3 мас. %. Выше показано, что в ПМР-спектрах чистых кварцевых стекол пейковский дублет отсутствует во всем исследованном температурном интервале вплоть до 150 K [12, 17, 19]. Таким образом, можно предполагать, что появление изолированных молекул воды в аморфном SiO_2 обусловлено внедрением в кварцевое стекло ионов Na^+. Располагающиеся в кислородной нише ионы Na^+ второго типа являются центрами координации для молекул H_2O и образуют с ними ион-дипольные пары. В результате в стекле появляются не взаимодействующие друг с другом (изолированные) молекулы воды, которые формируют в спектрах пейковский дублет.

Резкое сужение центральной линии ПМР-спектров (рис. 3) стекол с высоким содержанием воды наблюдается при высоких температурах и в силикатах натрия, и в альбитах [1, 4, 11]. Различие здесь только количественное: в силикатах натрия этот процесс начинается при более высокой температуре, чем в альбите (~345 и ~300 K соответственно). Значение E_N в натрийсиликатах (17.2 кДж/моль) также превосходит величину E_N в альбитах (12–16 кДж/моль). В [4, 11] для объяснения такого резкого сужения центральной линии протонных спектров в альбитах предложена гипотеза о существовании в стекле с высокой концентрацией воды небольших (~10 молекул) водных кластеров, молекулы H_2O в которых связаны достаточно прочными водородными связями. При определенной температуре начинается тер-

мически активируемый разрыв водородных связей в кластере, молекулы воды приобретают дополнительные механические степени свободы, в результате чего их сигнал резко сужается при неизменной интегральной интенсивности (так как количество молекул в кластере остается неизменным). Амплитудная интенсивность при этом столь же резко возрастает, и сигнал кластерной воды становится в ПМР-спектре преобладающим (спектры при 425 и 475 K на рис. 3а). По-видимому, при комнатной температуре вода в малых кластерах уже не может считаться жидкостью. Ширина ее сигнала (10–12 кГц), скорее, соответствует твердотельному образованию. Тогда температуру, при которой начинается резкое сужение этого сигнала, можно считать "точкой плавления" воды в кластере. Не исключено, что самый процесс "плавления" является фазовым переходом. С позиций данной гипотезы кластеры в альбитах и силикатах натрия отличаются "температурами плавления", а Н-связи в натрийсиликатных водных кластерах более прочны, чем в альбитовых. Возможно, указанные различия объясняются особенностями структуры, в частности, жесткостью самой аморфной матрицы.

Система $SiO_2 \cdot yAl_2O_3$–xH_2O. Имеющийся экспериментальный материал позволяет предположить, что узкий сигнал в ПМР-спектрах исследуемых алюмосиликатных стекол (рис. 4а) так же, как и в кварцевых стеклах, формируется водными макрокластерами, состоящими из достаточно большого ($\sim 10^2$) количества молекул H_2O. Несколько более плавный температурный гистерезис в алюмосиликатах можно объяснить, по-видимому, распределением макрокластеров по размеру в объеме образца (чем меньше размер макрокластера, тем ниже температура замерзания воды в нем). В кварцевом стекле, вероятно, нет распределения макрокластеров по размерам. Это различие дает основание предполагать различные механизмы растворения воды в кварцевых и алюмосиликатных стеклах.

Отсутствие макрокластерного сигнала в ПМР-спектрах чисто кварцевых стекол, полученных при экспозиции t = 4 ч позволяет предположить, что ионы алюминия служат центрами координации молекул воды в алюмосиликатной матрице, образуя координационные комплексы по типу сольватных: ион металла, окруженный одним или несколькими слоями молекул воды. Это приводит к появлению дополнительного (по сравнению с чисто кварцевыми стеклами) механизма растворения водного флюида в алюмосиликатном расплаве. В результате действия этого механизма растет растворимость воды в алюмосиликатных стеклах по сравнению с аморфным кварцем [6]. В кварцевом стекле макрокластерная вода имеет совсем другую природу, определяемую кинетикой диффузионного транспорта воды в кварцевый расплав.

Следует отметить также наличие химических сдвигов как между узкой компонентой и ординарным сигналом, так и между составляющими самой узкой линии (рис. 4а, б). Причина этого, возможно, состоит в том, что внедрение алюминия меняет структуру аморфной матрицы на поверхности раздела фаз вода–стекло таким образом, что молекулы H_2O макрокластера взаимодействуют со всеми тремя типами атомов, входящих в состав стекла: кремнием, алюминием и кислородом. Не исключено, что по той же причине сигнал макрокластера в целом сдвинут в слабое поле относительно гидроксильных линий.

Сверхширокий сигнал (рис. 4а, в) наиболее отчетливо проявляется при низких температурах ($T \leq 150$ K). Интенсивность его растет с понижением температуры. К сожалению, выделение его в чистом виде пока невозможно, однако, есть основания предполагать, что это пейковский дублет – сигнал, формируемый изолированными молекулами воды. Нельзя, однако, не учитывать вероятности того, что он может принадлежать замерзшей макрокластерной воде.

T–p-параметры заметно влияют на форму сигнала: при больших величинах давления и температуры спектр становится более "кварцеподобным" – в нем почти незаметен сверхширокий сигнал и, как уже отмечалось выше, резко уменьшена макрокластерная линия. Вероятное объяснение состоит, по-видимому, в том, что при высоких T–p-параметрах в процессе внедрения водного флюида в алюмосиликатный расплав диссоциирует (и встраивается в структуру стекла в виде ОН-групп) значительно большее количество молекул воды.

Система $Na_2O \cdot xSiO_2 + nH_2O + mH_2$. Физические и спектральные изменения в образцах, полученных при взаимоедйствии натрийсиликатного расплава с водо- и водородсодержащим флюидом, можно объяснить следующим образом. При закалке натрийсиликатного расплава, находившегося под давлением водо- и водородсодержащего при 2 кбар и 950°C, часть недиссоциированных молекул водорода H_2, по всей видимости, размещается в кислородных нишах, образованных мостиковыми кислородами (см. выше). Известно [23], что при температуре выше 30 K часть (25%) молекулярного водорода существует в синглетном состоянии (спин молекулы $J = 0$). Такой водород сигнала ЯМР ^1H не формирует. Остальные 75% молекулярного H_2 находятся в триплетном состоянии ($J = 1$). В спектрах ЯМР ^1H закаленных водо- и водородсодержащих натрий силикатных стекол эти достаточно мобильные молекулы H_2 формируют наиболее узкую линию с шириной $\Delta \approx 2$ кГц (рис. 5а, спектр I, сигнал *3*). Внутримолекулярное диполь-дипольное межпротонное взаимодействие в этом случае отсутствует. Форму и ширину водородной линии в протонном спе-

ктре определяют два взаимодействия: межмолекулярное протон-протонное взаимодействие в магнитно-разбавленной протонной спиновой системе (лоренцева кривая) и натрий-протонная, диполь-дипольная связь (гауссова линия), при этом форма линии описывается сверткой этих линий.

При последующем нагревании молекулы водорода покидают нишу. При этом они сильно вспучивают образец и, по крайней мере, частично диссоциируют. Образовавшиеся ионы водорода H^+ вытесняют (в силу своей большей кислотности) натрий из фрагмента Si–O–Na, который и занимает освободившиеся ниши. В результате в спектрах ЯМР ^{23}Na вспученных образцов значительно возрастает соотношение S_N/S_W (табл. 3), а в протонных спектрах после нагрева и охлаждения образцов исчезает дополнительная узкая линия. Спектры принимают обычный для силикатов натрия и альбитов вид (рис. 5а, спектр II). Подтверждением предложенной модели может служить температурное поведение отношения интегральных интенсивностей S_N/S_W узкой водородной линии (S_N) и центрального синглета (S_W), сформированного протонами ОН-групп и малых кластеров в спектрах ЯМР ^{1}H (рис. 5б).

Расчет интегральных интенсивностей проводился с помощью стандартных программ при разделении центральных фрагментов протонных спектров образца Na3qh1 (табл. 1) на две линии. Вначале с ростом температуры соотношение S_N/S_W уменьшается – из образца улетучивается молекулярный водород. При дальнейшем увеличении температуры начинают рваться водородные связи в малых кластерах. Сигнал их резко сужается, и в результате этого происходит перекачка интегральной интенсивности центрального синглета в узкую линию. Соотношение S_N/S_W растет (рис. 5б).

Внешне протонные спектры, имеющие водородную линию, сходны со спектрами образцов, содержащих макрокластерную воду, и можно было бы предположить наличие макрокластеров и в исследуемых водо- и водородсодержащих объектах. Однако макрокластерный сигнал вдвое у́же водородного, имеет характерный температурный гистерезис и после нагрева и последующего охлаждения образца перечисленное выше, а также данные ЯМР ^{23}Na (скачок соотношения S_N/S_W в спектрах ЯМР ^{23}Na после нагрева образцов – табл. 3) позволяют утверждать, что узкая линия в протонных спектрах исследуемых водо- и водородсодержащих силикатов натрия формируется молекулярным водородом. Центральная компонента ПМР-спектров водосодержащих силикатов натрия при 325–400 K имеет характерную заостренную форму, спад на крыльях (вероятно) медленнее, чем для функции Лорентца (рис. 3а). В то же время ни в альбитах, ни в алюмосиликатах такая форма спектра не наблюдается.

Для объяснения обнаруженных острых линий в спектре предположим, что при закалке силикатного расплава может образовываться двумерная сетка механических напряжений, и именно на этих поверхностях и происходит оседание протонов ОН-групп. Тогда с целью описания спектров ЯМР таких систем следует развить последовательную теорию формы линии магнитного резонанса в двумерной магниторазбавленной хаотически ориентированной (аморфной) спиновой системе с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием.

Вычисления, проделанные на основе результатов [28, 29] приводят к выражению для спектра ЯМР в виде:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{\sqrt{3}\mu c(\gamma^4\hbar^2)|\omega|^{1/3}}{[\omega - 0.5\,\mathrm{sign}(\omega)\mu c(\gamma^4\hbar^2)|\omega|^{1/3}]^2 + 0.75\mu c(\gamma^4\hbar^2)^{2/3}|\omega|^{2/3}},$$

где $c = N_p/N$ – безразмерная концентрация спинов: число протонов, отнесенное к числу возможных позиций; $\mu \approx 3.2$.

Приведенная форма линии спадает на крыльях медленнее, чем функция Лорентца, и приводит к более острому пику в центре (функция $g(\omega)$ вообще расходится в центре). Таким образом, предложенная модель качественно объясняет экспериментальные результаты. Отметим, что расходимость в центре кривой не является принципиальным дефектом развиваемой теории. Она исчезнет, если скорректировать базисные приближения с учетом, например, всегда присутствующих процессов спин-решеточной релаксации. Укажем, кроме того, что предлагаемый подход в принципе позволяет учесть корреляции в расположении спинов (кластеризацию) и неоднородное уширение (например, анизотропию химического сдвига).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 98-05-64148, № 00-05-64151 и № 03-05-64551).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bartholomew R.F., H.Schreurs J.W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38 & 39. P. 679.
2. *Farnan I., Kohn S.C., Dupree R.* // Geoch. Cosmoch. Acta. 1987. V. 51. P. 2869.
3. *Kohn S.C., Dupree R., Smith M.E.* // Nature. 1989. V. 337. P. 539.

4. *Завельский В.О., Безмен Н.И.* // Геохимия. 1990. № 8. С. 1120.
5. *Kohn S.C., Dupree R., Mortuza R.* // Chem. Geol. 1992. V. 96. P. 399.
6. *Mysen B.O., Virgo D.* // Ibid. 1986. V. 57. P. 303.
7. *McMillan P.F., Remmele R.L.* // Amer. Mineral. 1986. V. 71. P. 772.
8. *Stolper E.M.* // Geoch. Cosmoch. Acta. 1982. V. 46. P. 2609.
9. Dan Sykes and Kubicki J.D. // Ibid. 1993. V. 57. P. 1039.
10. *Bezmen N.I., Zharikov V.A., Epelbaum M.B. et al.* // Contrib. Mineral Petrol. 1991. V. 109. P. 89.
11. *Zavelsky V.O., Bezmen N.I., Zharikov V.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 224. P. 225.
12. *Завельский В.О., Салова Т.П., Эпельбаум М.Б.* // Геохимия. 1999. № 2. С. 218.
13. *Завельский В.О., Салова Т.П., Завельская Л.Н.* // Там же. 1999. № 10. С. 1131.
14. *Riemer T., Schmidt B., Behrens H., Dupree R.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2000. V. 15. P. 201.
15. *Zavelsky V.O., Salova T.P., Epelbaum M.B. et al.* // Phys. Chem. Glasses. 2000. V. 41. № 4. P. 182.
16. *Zavelsky V.O., Salova T.P.* // Experiment in Geosciences. 1999. V. 8. № 2. P. 24.
17. *Салова Т.П., Столярова Т.А., Эпельбаум М.Б., Завельский В.О.* // Геохимия. 1997. № 1. С. 69.
18. *Завельский В.О., Салова Т.П.* // Там же. 2001. № 8. С. 829.
19. *Эпельбаум М.Б., Салова Т.П., Завельский В.О., Янев Й.* // Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994. 142 с.
20. *Безмен Н.И.* // Петрология. 2001. Т. 9. № 4. С. 398.
21. *Holtz F., Roux J., Behrens H., and Pichavant M.* // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 682.
22. *Holland D., Dupree R., Kohn S.C. et al.* // Bol. Soc. Esp. Ceram. 1992. V. 31-C(3). P. 65.
23. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
24. *Хеберлен У., Меринг М.* // ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980.
25. *Дерягин Б.В., Кисилева О.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 101.
26. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Там же. С. 7.
27. *Жан-Мари Лен.* Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
28. *Джепаров Ф.С., Лундин А.А., Хазанович Т.Н.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 2. С. 554.
29. *Лундин А.А.* // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1990. С. 137.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 720–727

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 541.183

РАСЧЕТ КРИВЫХ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМАХ С МАЛЫМИ СФЕРОЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ ПОРАМИ

© 2004 г. Д. В. Еремич, Ю. К. Товбин

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

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Разработана методика расчета фазовых диаграмм расслаивания сферических молекул для микро- и мезопористых адсорбентов, имеющих сложную сфероцилиндрическую структуру. Рассмотрена система пор, включающая участки цилиндрической и сферической геометрии, а также промежуточные области их пересечений. Учтены распределения пор по размерам и их связанность; такие структуры пор могут моделировать самые разные типы пористых систем, начиная от полостей цеолитов, которые аппроксимируются сферами, при относительно короткой длине цилиндрической части разного диаметра, до моделирования пересечений длинных цилиндрических участков в новых мезопористых материалах, например, типа МСМ-41 и МСМ-49. Уравнения для расчетов равновесных характеристик построены на основе модели решеточного газа в квазихимическом приближении учета межмолекулярных взаимодействий. Проанализированы фазовые диаграммы и коэффициенты самодиффузии.

Известно, что условия фазовых переходов для веществ, адсорбированных в узких порах, существенно отличаются от условий сосуществования макроскопических паро-жидкостных фаз. Потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конденсации, уменьшая критическую температуру [1–5]. Эти условия сильно зависят от структуры пористой системы. Принципиальное значение имеет характерный размер пор, на условия конденсации адсорбата также влияют неоднородности стенок пор [6] и распределение пор по размерам. В свою очередь, фазовые распределения адсорбата, как и структура пористой системы, влияют на все его динамические характеристики. Одна из актуальных задач развития теории адсорбции – переход от анализа условий реализации фазовых переходов в порах идеальной геометрии к сложным пористым системам.

В работе [7] сформулировано, что переход к сложным пористым системам означает учет: 1) ограниченности длины конкретного участка поры, 2) переходных областей (сочленений) между разными участками пор, 3) распределения пор по размерам в макроскопическом сечении пористого тела, 4) связанности пор разного типа между соседними макроскопическими сечениями, 5) изменений характера локального распределения молекул по сечениям сочленений и условий капиллярной конденсации флюида (критических температур и степеней заполнении) как функции внутреннего порового пространства, 6) влияния локальной структуры сочленений пор на динамические характеристики флюида, 7) ориентации оси поры относительно направления макроскопического потока молекул при усреднении локальных потоков. Первые четыре пункта формулируют процедуру описания порового пространства сложных пористых систем, а остальные – относятся к описанию рассчитываемых характеристик.

В данной работе в качестве простейших примеров пористой системы, имеющей конечную протяженность ее элементов, рассматриваются сфероцилиндрические системы. Такие структуры могут моделировать самые разные типы пористых систем, начиная от полостей цеолитов, аппроксимируемых сферами, при относительно короткой длине цилиндрической части разного диаметра, до моделирования пересечений длинных цилиндрических участков в новых мезопористых материалах, например, типа МСМ-41 и МСМ-49 [8, 9]. В работе обсуждается общий подход к методике расчета изотерм адсорбции и фазовых диаграмм в сложных пористых системах на конкретном примере, когда пористая система формируется чередованием цилиндров и усеченных сфер (см. рис. 1). Реализация новой методики расчета позволяет исследовать: 1) влияние соотношения размеров простейших участков пор на их вклады в фазовые диаграммы, 2) вклады пристеночных областей, обусловленные потенциалом молекула – стенка, и центральных частей пор на вид фазовых диаграмм, 3) роль переходных областей и их длин. Расчет фазовых диаграмм позволяет также рассматривать влияние капиллярной конденсации на концентрационные зависимости динамических характеристик.

СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Надмолекулярный уровень. Пористую структуру будем моделировать с помощью участков пор дисперсного тела некоторого характерного размера $L > \lambda$, где λ – размер молекул адсорбата. Ограничимся рассмотрением одного надмолекулярного уровня – зерна адсорбента или катализатора [10, 11]. (Учет более высоких надмолекулярных уровней включает в себя широкие транспортные поры, размеры которых многократно превосходят молекулярный масштаб.) Масштаб L относится к надмолекулярному уровню, а масштаб λ – к молекулярному уровню. Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (цилиндрические и сферические), D – диаметр для сфер и цилиндров. В общем случае $D \le L$, при $D = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок, при $D = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q.

Согласно [7, 12], надмолекулярная структура задается функциями распределений F_q, характеризующих долю участков типа q, и F_{qp}, характеризующих вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p; $\Sigma_p F_{qp} = F_q$, $1 \le q, p \le Q$, где Q – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\Sigma_p H_{qp} = 1$. Функция H_{qp} учитывает связанность разных типов участков пор на надмолекулярном уровне. Она позволяет взвешивать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций на молекулярном уровне, в том числе, и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. (Функция H_{qp} является полным аналогом функций $d_{fg}(1)$ для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [13], определяющей условную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f). Показанная на рис. 1 сложная пористая система состоит из сфер и цилиндров разных диаметров, расстояние между центрами сфер $L = 30\lambda$. Радиусы цилиндров меняются от λ до 8λ, а радиусы сфер – от 9λ до 15λ. Для обоих типов участков пор было принято равномерное распределение пор по размерам.

Молекулярный уровень. В модели решеточного газа доступное частицам адсорбата поровое пространство участка q разбивают на элементарные ячейки $v_0 = \lambda^3$, соответствующие размеру молекулы. Это исключает возможность двойного заполнения ячеек (узлов) разными молекулами. В сложных системах поровое пространство каждого участка надмолекулярной структуры q делится на максимальное число молекул N_q, которые могут в нем находиться при полном заполнении. В общем случае для каждого узла f ($1 \le f \le N_q$) участка q может быть своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q,f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a^0_{q,f} \exp(\beta Q_{q,f})$, $\beta = (kT)^{-1}$, $a^0_{q,f}$ – предэкспонента, $Q_{q,f}$ – энергия связи молекулы со стенками поры, включая вклады от стенок на разных расстояниях от центра узла. Выделение участков идеальной структуры с одинаковыми величинами $a_{q,f}$ и областей сочленений, в которых величины $a_{q,f}$ меняются от сечения к сечению поры, существенно сокращают множество значений типов узлов $t(q)$ внутри участка q.

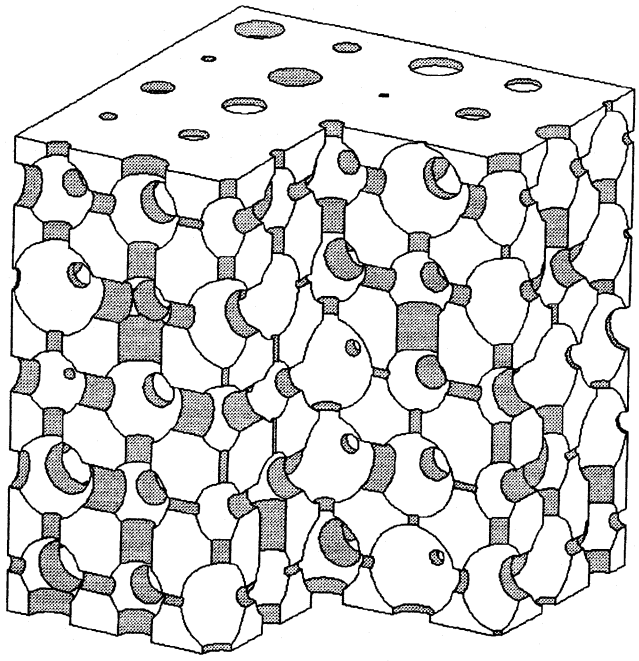


Рис. 1. Схема сложной сфероцилиндрической системы пор.

В пределах каждого участка q надмолекулярного масштаба множество узлов, доступных частицам адсорбата, разбивают на группы (типы узлов) с одинаковой энергетикой связи с атомами твердого тела и с учетом того, что в пределах каждой такой группы узлы имеют одинаковые конфигурации соседей (с точностью до поворота/отражения) во всех рассматриваемых координационных сферах r, $1 \le r \le R$, где R – максимальное число координационных сфер, определяемое радиусом потенциала взаимодействия между адсорбатами. Так, например, если в поровое пространство участка вписана простая кубическая решетка с числом ближайших соседей $z = 6$ со стороной λ, то расстояние до узлов первой координационной сферы составляет λ, до узлов второй координацион-

Таблица 1. Пример расчета функций распределения

Надмолекулярный уровень					Молекулярный уровень											
					сферический участок								цилиндрический участок			
q	F_q	H_{qp}			$F_{1,f}$	$d_{1,fg}$							$F_{2,f}$	$d_{2,fg}$		
		$p=1$	2	3		$g=1$	2	3	4	5	6	7		$g=1$	2	3
1	0.125	0	1	0	0.074	0	0.8	0	0	0	0.2	0	0.444	0.5	0.4	0.2
2	0.375	0.333	0	0.667	0.296	0.25	0	0.5	0	0.25	0	0	0.444	0.5	0.5	0
3	0.5	0	0	1	0.296	0	0.667	0	0.333	0	0	0	0.111	0.667	0	0.333
4					0.099	0	0	0.5	0	0.5	0	0				
5					0.148	0	0.333	0	0.333	0	0.333	0				
6					0.074	0.167	0	0	0	0.667	0	0.167				
7					0.012	0	0	0	0	0	1					

ной сферы $-\lambda\sqrt{2}$, третьей – $\lambda\sqrt{3}$, четвертой – $\lambda\sqrt{4} = 2\lambda$ и т.д. В общем случае имеем $\eta_r\lambda$, где η_r – числовой коэффициент для координационной сферы r.

Структура участка q задается функциями $F_{q,f}$ и $F_{q,fg}(r)$: $F_{q,f}$ – доля узлов типа f, определяемая как $F_{q,f} = N_{q,f}/N_q$, где $N_{q,f}$ – количество узлов типа f; $F_{q,fg}(r)$ – вероятность нахождения узлов типа f и g на расстоянии r-й координационной сферы. Также можно ввести условную вероятность нахождения узла типа g в r-й координационной сфере узла типа f в виде $d_{q,fg}(r) = F_{q,fg}(r)/F_{q,f}$. Очевидно, для этих функций должны выполняться нормировочные соотношения

$$\Sigma_f F_{q,f} = 1, \quad \Sigma_g d_{q,fg}(r) = 1, \quad \Sigma_g F_{q,fg}(r) = F_{q,f}$$

при любом r. В пределах участка q каждому узлу f при заданных условиях соответствуют локальные заполнения $\theta_{q,f}$ и вероятности: полная ($\theta_{q,fg}(r)$) и условная ($t_{q,fg}(r) = \theta_{q,fg}(r)/\theta_{q,f}$, $\Sigma_g t_{q,fg}(r) = 1$) нахождения частиц адсорбата в соседних узлах f и g на расстоянии r-й координационной сферы.

Обозначим через $N_{q,fg}(r)$ – количество пар узлов типа f и g на расстоянии r, $N_{q,fg}(r) = N_{q,gf}(r)$. Число узлов типа g в r-й координационной сфере узла типа f определяется как $m_{q,fg}(r) = N_{q,fg}(r)/N_{q,f}$, а условная вероятность нахождения узла типа g в r-й координационной сфере узла типа f равна

$$d_{q,fg}(r) = m_{q,fg}(r)/z_{q,f}(r),$$

где $z_{q,f}(r) = \Sigma_h m_{q,fh}(r)$ – общее количество узлов в r-й координационной сфере узла f.

Пример построения модели пористого тела (способ разбиения объема пористого тела на надмолекулярном уровне и пористых участков на молекулярном уровне) представлен в табл. 1. Предположим, что пространство твердого тела представлено системой сферических полостей, связывающих их цилиндрических каналов и непористых участков. Сферические полости имеют диаметр 5λ, длина цилиндрических каналов равна 5λ, а их диаметр 3λ и размер непористых участков равен 5λ. Эти участки расположены в узлах простой кубической ячейки следующим образом: координаты сфер (0, 0, 0), цилиндров (1, 0, 0), (0, 1, 0) и (0, 0, 1), координаты непористых участков (1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1) и (1, 1, 1). Аналогично вводится функция распределения $F_{qp,fg}(r)$ для частиц, находящихся в узлах f и g на разных участках q и p на расстоянии r.

ЭНЕРГЕТИКА СИСТЕМЫ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ УЗЛОВ

Потенциальные функции. Энергетические параметры модели рассчитываются на основе информации об атом-атомных потенциалах. Вклад латерального взаимодействия описывается параметрами парного взаимодействия $\varepsilon_{fg}^{ij}(r)$ частиц i и j, находящихся на узлах f и g на расстоянии r-й координационной сферы. Считается, что решеточные параметры $\varepsilon_{ij}(r)$, $r \le R$, не зависят от типов узлов, они определялись по соответствующим расстояниям r между центрами узлов с помощью потенциала Леннард-Джонса [14, 15]: $\varepsilon_{ij}(r) = U_{LJ}(\eta_r\lambda)$, где

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^{6}], \qquad (1)$$

при $r = 1$, $\eta_r = 1$ имеем минимум этого потенциала, ε_{ij} – глубина потенциальной ямы, σ_{ij} – расстояние сближения твердых сфер частиц i и j.

Если известны расстояния от узла f участка q до атомов твердого тела, то потенциал взаимодействия частицы, находящейся в данной ячейке может быть вычислен как сумма леннард-джонсовских потенциалов (1) взаимодействия со всеми атомами твердого тела при условии комбинирования параметров этого потенциала, относящихся к разным компонентам: $\varepsilon_{As} = (\varepsilon_{AA}\varepsilon_{ss})^{1/2}$, $\sigma_{As} =$

$= (\sigma_{AA} + \sigma_{ss})/2$, [14, 15] (индекс "s" относится к атому поверхности, а индекс "A" – к адсорбату). Если свойства твердого тела заданы плотностью распределения частиц n_s в его объеме, то потенциал взаимодействия частицы адсорбата с атомами твердого тела $V_{тв}$ может быть выражен интегралом по объему твердого тела ($\Omega = V_{тв}$):

$$Q_{q,f} = \int_{\Omega} 4\varepsilon_{As}[(\sigma_{As}/\rho)^{12} - (\sigma_{As}/\rho)^{6}]n_s dV, \qquad (2)$$

где ρ – расстояние от узла f до участка dV твердого тела.

В случае простой геометрии порового пространства интеграл (2) может быть взят аналитически [15]. Так, потенциал взаимодействия частицы, находящейся на расстоянии ρ над плоской поверхностью твердого тела, равен

$$Q(\rho) = (2/3)\pi n_s \sigma_{As}^3 \varepsilon_{As}[(2/15)(\sigma_{As}/\rho)^9 - (\sigma_{As}/\rho)^3] \quad (3)$$

(в частности, для базисной грани графита n_s = = 38.6 атомов/нм^2, ε_{ss}/k = 28.0 K, $\sigma_{AA} = \sigma_{ss}$ = 0.34 нм [15]).

Для расчета молекулы, находящейся на расстоянии y от цилиндрической стенки поры радиуса R_p, использовался "размазанный" потенциал взаимодействия [16]:

$$U(y) = 2\pi\varepsilon_{As}n_s\sigma_{As}^2\left\{\sum_{j=0}^{\infty}\left(\frac{\sigma_{As}}{R_p + j\Delta - y}\right)^4 \times \right.$$
$$\left. \times f^{(4)}\left(\frac{y}{R_p + j\Delta}\right) - \frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{As}}{R_p - y}\right)^{10} f^{(10)}\left(\frac{y}{R_p}\right)\right\}, \qquad (4)$$

где Δ – межслоевое расстояние (равное для графита 0.335 нм). Коэффициенты a_{jk} полиномиальной функции $f^{(j)}(x) = \sum_{k=0}^{9} a_{jk}x^k$ представлены в табл. 2. При $R_p \longrightarrow \infty$ данный потенциал переходит в потенциал для плоской стенки (3) [15].

Для вычисления потенциала внутри сферической оболочки, образованной атомами твердого тела, используют формулу

$$U_{As}^{R_p}(r_A) = -2\pi\varepsilon_{As}n_s\sigma_{As}^2\frac{1}{x_i}\left[\left(\frac{\sigma_{As}}{R_p}\right)^4\left\{\frac{1}{(1-x_A)^4} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{1}{(1+x_A)^4}\right\} - \frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{As}}{R_p}\right)^{10}\left\{\frac{1}{(1-x_A)^{10}} - \frac{1}{(1+x_A)^{10}}\right\}\right], \qquad (5)$$

где $x_A = r_A/R_p$ и R_p – радиус сферической полости. При переходе к многослойной стенке сферической поры вклады (5) суммируются $Q(r_A) = \Sigma_n U_{As}^{R_p + \Delta n}(r_A)$ по аналогии с формулой (4), здесь $R_p + \Delta n$, n = 0, 1, 2, ... – последовательность радиусов сферических полостей, Δ – толщина единичной оболочки.

Таблица 2. Коэффициенты a_{jk} полиномиальной функции $f^{(j)}(x) = \sum_{k=0}^{9} a_{jk}x^k$

k	a_{j4}	a_{j10}
0	4.71239	7.73216
1	–18.84855	–77.08463
2	57.64824	563.1619
3	–134.9114	–2820.991
4	253.9246	9608.343
5	–378.7086	–21794.03
6	420.1712	32000.29
7	316.4436	–28996.07
8	141.4307	14672.09
9	–27.97551	–3162.542

Для переходной области, образованной пересечением сферических и цилиндрических участков, потенциал взаимодействия частицы, находящейся в узле f участка q с атомами твердого тела вычисляем численно, используя формулу (2) и интегрируя по области Ω, образованной пересечением шара радиуса R с центром в узле f и объема твердого тела $V_{тв}$ (полагая при этом, что атомы твердого тела, находящиеся на расстоянии, превышающем R, практически не влияют на величину потенциала). Константы Генри в этом случае вычисляем как

$$a_{q,f} = \int_{\xi \in W(f)} \exp\{\beta Q_{q,f}(\xi)\}dV,$$

интегрируя по всевозможным допустимым положениям $W(f)$ частицы ξ внутри ячейки f. При вычислении потенциалов в сфероцилиндрических порах использовали численное интегрирование (2) с шагом $\lambda/5$ ($dV = (\lambda/5)^3$), а константы Генри рассчитывали как среднее значение $\exp[\beta Q_{q,f}(\xi)]$ по направлениям [100], [010] и [001] осей декартовых координат в точках, соответствующих максимально возможному отклонению центра частицы от центра узла f.

Средняя энергия связи атома A в узле f участка q с поверхностью $Q_{q,f}$ рассчитывали как

$$Q_{q,f} = -\beta^{-1}\ln\left\{\frac{1}{V_f}\int_{r \in V_f}\exp(-\beta U_{As}(r)dr)\right\},$$

где интегрирование выполняется по объему ячейки $V_{q,f} = \lambda^3$ с номером q, f.

Построение функций распределений. $F_{q,f}$ и $d_{q,fg}(r)$ в пределах участка q осуществляли с использованием следующей процедуры определения типов узлов f ($1 \le f \le N_q$). Сначала выделяли два характерных типа узлов с наибольшей (f_1) и наименьшей (f_2) адсорбционными способностями. Узел с наименьшей адсорбционной способностью находится в центре сферы, а узел с максимальной адсорбцией способностью – у поверхности в центральном сечении цилиндра. Если имеются эквивалентные узлы, со свойствами узлов f_1, f_2, то они также относятся к соответствующему типу узлов.

Чтобы определить понятие эквивалентности координационных сфер, помимо адсорбционной способности узла f необходимо знать, какие типы соседних узлов находятся на расстояниях до R и их количества. Введем вспомогательные функции $l_q(f)$, $v_q(f)$ и $w_q(f)$. Функция $l_q(f)$ задает номер цилиндрического или сферического слоя, содержащий центр узла f (считая по нормали от поверхности поры в окрестности данного узла). Она характеризует адсорбционную способность данного узла (на незаполненной решетке). Две другие функции характеризуют структуру взаимного расположения узлов, что отражает их латеральные взаимодействия по мере заполнения решетки. Процедура построения функций $w_q(f)$ состоит в определении кратчайшей траектории движения от узла f к первому характерному узлу f_1 в центре сферы q, а функции $v_q(f)$ ко второму характерному типу узлов f_2. Под траекторией понимается последовательный переход между соседними узлами (g_1, g_2, g_3 и т.д.), начиная от узлов f_1, f_2. Считается, что функции $v_q(f_2) = 0$ и $w_q(f_1) = 0$. Для ближайших соседей g_1 указанных узлов f_1, f_2 имеем $v_q(g_1) = 1$, $g_1 \ne f_2$, и $w_q(g_1) = 1$, $g_1 \ne f_1$. На следующем шаге определяются $v_q(g_2) = 2$, $g_2 \ne f_2$, $g_2 \ne g_1$ и $w_q(g_2) = 2$, $g_2 \ne f_1$, $g_2 \ne g_1$.

В общем случае $v_q(g_k) = v_q(g_{k-1}) + 1$, $w_q(g_k) = w_q(g_{k-1}) + 1$, где индекс g_k не совпадает со всеми предыдущими индексами узлов данной траектории, по мере перебора всех узлов участкам q (до достижения узлов f_1 для функции $v_q(f)$ и $w_q(f)$ равны количеству узлов в кратчайших траекториях от f через последовательность узлов в кратчайших траекториях от f через последовательность узлов $g_n, g_{n-1}, \ldots, g_2, g_1$, оканчивающихся в f_2 или f_1 (ориентация траектории в направлении узлов f_2 и f_1 также определяет расположение остальных узлов траектории g_{n-1}, g_{n-2} и т.д. в одинаковых координационных сферах центра f). Тогда узлы g_n с учетом их адсорбционной способности, согласно функции $l_q(f)$, образуют группы узлов одного типа. Таким образом, для узлов f и g одного типа выполняются равенства $l_q(f) = l_q(g)$, $v_q(f) = v_q(g)$, $w_q(f) = w_q(g)$.

Организация перебора всех узлов внутри участка q с учетом симметрии их расположения позволяет для каждого узла f через тройку чисел $l_q(f)$, $v_q(f)$, $w_q(f)$ однозначно определить его тип и сгруппировать их, формируя $F_{q,f}$ и $d_{q,fg}(r)$.

РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Изотермы адсорбции. Учитывая, что каждый узел задается двумя индексами (q, f), можно использовать выражения для расчета изотермы адсорбции $\theta(P)$ и локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}$, полученных в работе [13], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между молекулами на расстоянии R координационных сфер:

$$\theta(P) = \sum_q F_q \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f}\theta_{q,f}(P),$$

$$a_{q,f}P(1-\theta_{q,f}) = \theta_{q,f}\Lambda_{q,f}, \quad \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f} = F_q,$$

$$\Lambda_{q,f} = \prod_r \prod_{p,g \in z_{q,f}(r)} (1 + x_{qp,fg}(r)t^{AA}_{qp,fg}(r)),$$

$$x_{qp,fg}(r) = \exp(-\beta\varepsilon^{AA}_{qp,fg}(r)) - 1, \qquad (6)$$

$$t^{AA}_{qp,fg}(r) = 2\theta_{p,g}/[\delta_{qp,fg}(r) + b_{qp,fg}(r)],$$

$$\delta_{qp,fg}(r) = 1 + x_{qp,fg}(r)(1 - \theta_{q,f}\theta_{p,g}),$$

$$b_{kn}(r) = (\delta_{qp,fg}(r)^2 + 4x(r)\theta_{q,f}\theta_{p,g})^{1/2},$$

где P – давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в квазихимическом приближении. В формуле (6) допускается, что параметр латерального взаимодействия $\varepsilon^{AA}_{qp,fg}(r)$ соседних молекул на расстоянии r координационной сферы может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q,f и p,g. Индекс p,g пробегает значения всех соседей $z_{q,f}(r)$ узла q,f на расстоянии $r \le R$ внутри поры; R – радиус потенциала взаимодействия, $R < L$.

Дополнительно необходимо учесть следующие нормировочные соотношения:

$$\theta^{AA}_{qp,fg}(r) + \theta^{AV}_{qp,fg}(r) = \theta_{q,f} \equiv \theta^{A}_{q,f}$$

и

$$\theta^{VA}_{qp,fg}(r) + \theta^{VV}_{qp,fg}(r) = \theta^{V}_{q,f} = 1 - \theta_{q,f}$$

(индекс "V" означает вакансию – свободный узел); а также $\theta^{A}_{q,f} + \theta^{V}_{q,f} = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (6) итерационным методом Ньютона при фиксированной величине θ точность решения не менее чем 0.1%.

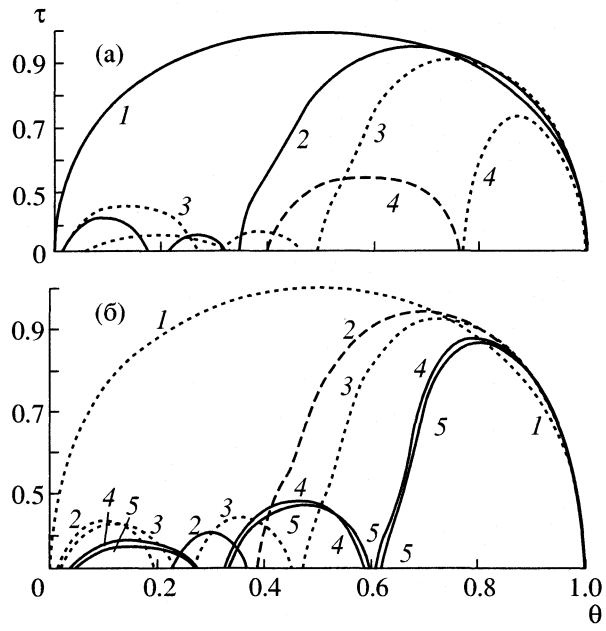


Рис. 2. Фазовые диаграммы: а – изолированные цилиндры разного размера (объемная фаза (*1*), $D/\lambda = 20$ (*2*), 14 (*3*), 8 (*4*)); б – системы из цилиндрических пор со взвешенными вкладами: гауссовская функция распределения F_q с полушириной $\sigma = 4\lambda$ и максимумом $D_m/\lambda = 20$ (*2*), 14 (*3*), 8 (*4*); *5* – однородное распределение с $F_q = 1/12$.

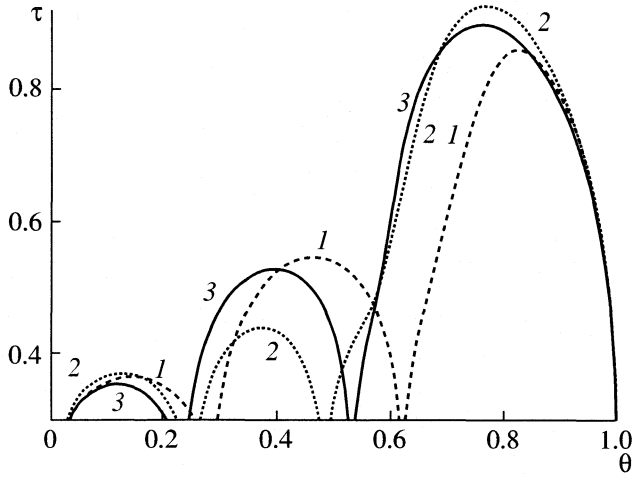


Рис. 3. Фазовые диаграммы трех типов пор: цилиндрических (*1*), сферических (*2*) и сфероцилиндрических (*3*).

Формула (6) описывает детальное поузельное распределение всех соседей $z_{q,f}(r)$ каждого узла q, f. Это детальное описание можно загрубить, если функция $\Lambda_{q,f}$ может быть переписана в усредненном виде с помощью функции $F_{qp,fg}(r)$, характеризующей вероятность нахождения пары узлов p, f и p, g на расстоянии r. Распределения узлов разного типа могут быть аппроксимированы через парную корреляционную функцию $H_{qp,fg}(r) = F_{qp,fg}(r)/F_{q,f}$. В рассматриваемом случае слоевых распределений узлов имеет место следующее выражение:

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{r}\prod_{p,g}(1 + x_{qp,fg}(r)t^{AA}_{qp,fg}(r))^{d_{qp,fg}(r)},$$

где $d_{qp,fg}(r) = z_{q,f}(r)H_{qp,fg}(r)$.

Фазовые диаграммы. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определяли с помощью построения Максвелла [13, 17] после расчета изотерм адсорбции $\theta(P)$. Характерной особенностью кривых расслаивания жидкость–пар для узкопористых систем является значительная доля объема, приходящаяся на приповерхностные слои, имеющих на диаграмме свои купола [18, 19].

На рис. 2 представлены фазовые диаграммы для изолированных цилиндров и систем, состоящих из изолированных цилиндров с разными функциями распределения F_q (функция F_q определена для $8\lambda \le D \le 20\lambda$). Кривые *1* относятся к объемной фазе вне поры для кубической решеточной структуры. Изменение диаметра цилиндра (рис. 2а) приводит к увеличению высоты и ширины купола, отвечающего заполнению центральной части поры при больших степенях заполнений поры, и к уменьшению высоты и ширины купола, отвечающего заполнению поверхностного монослоя при малых степенях заполнений поры.

Наличие промежуточного купола связано с заполнением второго слоя от стенки поры, где поверхностный потенциал проявляется еще достаточно сильно. Для системы цилиндрических пор (рис. 2б) функция распределения F_q (определяющая вклады цилиндров разного диаметра) может заметно менять положения трех указанных выше куполов, однако, общие закономерности остаются в силе – реализуются три купола, связанные с различием в энергиях связи адсорбата в поверхностном монослое, во втором монослое и в остальной части поры. Кривая *5* на рис. 2б относится к однородному распределению $F_q = 1/12$ (для которого $F_q = F_p$ для всех типов цилиндрических пор q и p).

На рис. 3 показаны фазовые диаграммы для пор с регулярным продолжением по всему объему адсорбента: цилиндрической, сферической и сфероцилиндрической. Здесь $L = 21\lambda$, диаметр сферы цилиндра также равен 21λ, а диаметр цилиндра равен 5.5λ. В табл. 3 показаны функции распределения узлов F_q для дискретного и континуального описания цилиндрических слоев и шаровых оболочек. Эти два способа дают несколько различные функции распределения F_q. Выделялось по четыре слоя узлов в каждой поре, однако, все фазовые диаграммы, как и выше, содержат по три купола. Высоты куполов и их ширина строго со-

Таблица 3. Функции распределения для трех типов пор: цилиндрических (I), сферическиих (II) и сфероцилиндрических (III); $\Sigma_q F_q = 1$

Пора	I	II	III
континуальное описание			
F_1	0.331	0.259	0.275
F_2	0.264	0.210	0.232
F_3	0.198	0.166	0.191
F_4	0.207	0.365	0.302
дискретная решетка			
F_1	0.289	0.253	0.240
F_2	0.330	0.231	0.290
F_3	0.165	0.154	0.167
F_4	0.216	0.362	0.303

ответствуют вкладам поверхностного, второго и центральных узлов в общем объеме пор.

ЛОКАЛЬНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Разработанная процедура разбиения порового пространства на узлы конкретного типа и построения функций распределений необходима также для расчета динамических характеристик. Наиболее важны для описания потоков молекул одного сорта коэффициенты самодиффузии. Совместное влияние адсорбционного потенциала стенок пор и межмолекулярного взаимодействия создает сильно неоднородные по сечениям пор равновесные распределения молекул. Уравнения для коэффициентов самодиффузии в неоднородных средах были получены в работах [13, 20]. Локальный коэффициент самодиффузии характеризует процесс перераспределения молекул между соседними ячейками. В рассматриваемой ситуации будем иметь следующее выражение для локального коэффициента самодиффузии:

$$D^*_{qp,\,fg}(\rho) = \rho^2 z^*_{qp,\,fg}(\rho) U_{qp,\,fg}(\rho)/\theta_{q,\,f}, \qquad (7)$$

где $z^*_{qp,\,fg}(\rho)$ – число возможных перескоков из узла q,f в узел p, g на расстоянии ρ. Здесь $U_{qp,fg}(\rho) = k_{qp,\,fg}(\rho) V_{qp,\,fg}(\rho)$ – поток (скорость перескоков молекул в единицу времени) из узла f в узел g на расстоянии ρ, характеризующий скорость перемещения молекул в данном направлении; $k_{qp,\,fg}(\rho)$ – константа скорости перескоков, $V_{qp,fg}(\rho)$ – концентрационная составляющая скорости перескоков (она зависит от соотношения взаимодействий молекул в основном $\varepsilon_{AA}(r)$ и переходном $\varepsilon^*_{AA}(r)$ состояниях, согласно обычным представлениям теории абсолютных скоростей реакций). Выражения $U_{qp,fg}(\rho)$, построенные в рамках теории абсолютных скоростей реакций в конденсированных фазах, подробно описаны в [13, 20].

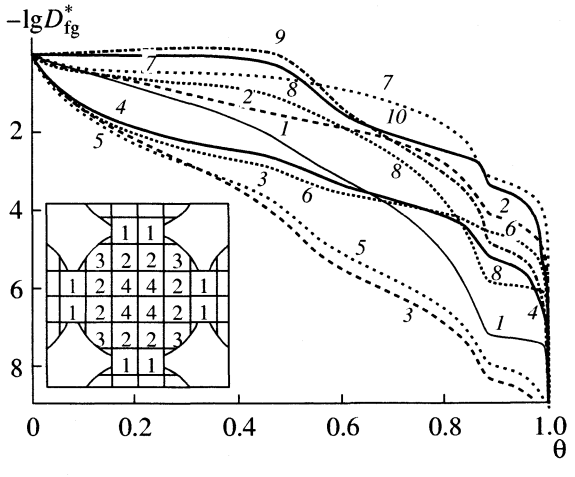


Рис. 4. Локальные коэффициенты самодиффузии для сфероцилиндра с размерами: диаметр сферы 5λ, диаметр цилиндра 2λ, длина цилиндра λ. Расчет выполнен при $(\beta\varepsilon)^{-1} = 0.4$; $\alpha = \varepsilon^*_{AA}/\varepsilon_{AA} = 0.1$; $\alpha_{11} = E_{11}/Q_1 = 0.33$ (E_{11} – энергия активации перескока в приповерхностном слое). Номера кривых от *1* до *10* отвечают следующим парам перескоков: 11, 12, 21, 22, 23, 24, 32, 33, 42, 44 (номера узлов указаны на вставке рисунка).

На рис. 4 представлены локальные коэффициенты самодиффузии для сфероцилиндрической системы, нормированные на аналогичные коэффициенты при $a^0_{q,\,f} = 1$ (нулевые заполнения в отсутствие потенциала стенок). С увеличением степени заполнения системы все локальные коэффициенты уменьшаются. Малая величина коэффициентов при полном заполнении поры связана с сильным притяжением сильно искривленных стенок при данных малых размерах сфероцилиндра (его схема представлена на вставке рис. 4), расчет проведен с учетом капиллярной конденсации адсорбата при данной температуре в области заполнений θ от 0.89 до 0.99). Это приводит к "излому" для всех кривых при больших заполнениях.

Таким образом, анализ фазовых диаграмм показал следующее.

1. Можно выделить три типа фазовых диаграмм в зависимости от энергетики связи адсорбат – адсорбент (меняющейся от сильного притяжения до его отсутствия). В случае сильного притяжения реализуется послойная конденсация молекул, приводящая к дополнительным пристеночным куполам для кривых расслаивания адсорбата. Число таких дополнительных куполов зависит от энергии связи, от дальнодействия потенциала адсорбат – адсорбент, от среднего характерного размера пор системы и от доли вкладов пор с минимальным размером.

2. В отсутствие сильной адсорбционной связи тип фазовых диаграмм подобен фазовым диаграммам для объемной фазы, однако, температура критической точки ниже, чем для объемной фазы. В промежуточном случае пристеночные купола отсутствуют, но кривая расслаивания имеет изгиб перед "основным" куполом объемной конденсации в пористой системе, связанный с повышенной концентрацией адсорбата вблизи стенок пор.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32153).

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. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 827.
8. *Dufau N., Llewellyn P.L., Martin C. et al.* // Fundamentals of Adsorption 6. Paris: Elsevier, 1998. P. 63.
9. *Grun M., Schumacher K., Unger K.* // Ibid. 1998. P. 569.
10. *Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R.* // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. P. 1305.
11. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
12. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 78. № 11.
13. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
14. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
15. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon Press, 1974.
16. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
17. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
18. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
19. *Tovbin Yu.K., Yeremich D.V.* // Colloids and Surfaces. A. 2002. V. 206. P. 363.
20. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 1425.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 728–743

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 539.192

БИФУРКАЦИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ОРБИТ, ФОКАЛЬНЫЕ ТОЧКИ И КВАНТОВАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ В ДВУМЕРНОМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

© 2004 г. А. А. Зембеков

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

Проанализирована роль бифуркаций в общем сценарии аккумуляции классической и квантовой плотности вдоль периодических орбит. Конкретным объектом исследования выбрана одна из основных орбит двумерного периодического потенциала, отвечающая за резонансную структуру многих возбужденных собственных состояний системы и претерпевающая каскад бифуркаций удвоения при увеличении энергии системы. Показано, что при бифуркациях удвоения рождаются столь важные для классической локализации фокальные и сопряженные точки. Установлено, что в результате тонкой взаимной игры эффектов фокусировки–дефокусировки на вновь образованных фокальных и сопряженных точках на орбите появляются сегменты траекторий, характеризуемые аномально большой классической плотностью, и, следовательно, большой амплитудой волновой функции. Отмечено, что вдоль каскада бифуркаций фокальные точки смещаются сначала с верхней каустики на нижнюю, а затем снова на верхнюю, параллельно изменяя фокусирующие свойства окружающего их пространства; как следствие, резонансная компонента полуклассической волновой функции для разных собственных состояний в том интервале энергий, где происходят бифуркации, имеет различную топологию.

Типичным явлением для волновых функций возбужденных состояний сложных систем таких как атомы, молекулы, атомные ядра и мезоскопические структуры в твердом теле считаются флуктуации квантовой плотности на общем фоне, определяемом чисто статистическими закономерностями. Области аккумуляции квантовой плотности, где амплитуды волновых функций значительно превышают среднее эргодическое значение, а само собственное состояние имеет структуру стоячей волны, носят название швов волновых функций. С классической точки зрения, эти области характеризуются большей стабильностью, чем окружающее фазовое пространство, и медленным неэкспоненциальным характером угасания корреляций. Природа флуктуаций в различных системах, неоднородных с точки зрения структуры фазового пространства, может сильно различаться, т.е. не является универсальной. Ранее нами было показано [1], что в так называемых смешанных системах, где хаос соседствует с регулярным движением, основная причина флуктуаций – бифуркации периодических орбит, составляющих структурный каркас фазового пространства. Замечательно то, что эти бифуркации типичны не только в пограничном слое между хаосом и регулярными торами, но с заметной регулярностью могут происходить и в центре "хаотического моря", где "из ничего" могут возникать области стабильности.

В последнее время интерес к проблеме квантовой локализации из физики атомов и молекул сместился в физику конденсированного состояния. Прогресс в полупроводниковых технологиях позволяет создавать двумерные наноструктуры (гетероконтакты, квантовые ямы и т.д.) и суперрешетки, построенные путем повторения идентичных или почти идентичных элементарных ячеек. Таким системам свойственен так называемый баллистический режим, при котором электроны движутся свободно между стенками полости. Исследования показали, что свойства переноса и спектральные свойства таких когерентных квантовых полостей, часто называемых бильярдами, сильно зависят от характера их классической динамики. В частности, интегрируемые и хаотические бильярды ведут себя в этом смысле совершенно различно. Но указанные два предельных случая являются, скорее, исключением. Как правило, бильярды, для которых имеется экспериментальный аналог, обладают смешанной структурой фазового пространства. Их динамика существенно сложнее, чем у вышеуказанных предельных случаев в силу иерархической (фрактальной) организации [2, 3] фазового пространства. Замечательно то, что впервые эта особенность смешанной классической динамики проявилась экспериментально. При исследовании проводимости в магнитном поле гетероконтактов $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ наблюдались флуктуации электронной проводимости, имею-

щие фрактальную структуру [4]. Позднее фрактальная структура наблюдалась и в картине флуктуаций магнитопроводимости в так называемых квантовых ямах [5].

Известен ряд простых периодических двумерных потенциалов, пригодных для описания электронного транспорта в баллистических полостях с мягкими стенками. Это потенциалы, где форма стенок описывается простыми гармоническими функциями [6, 7]. В силу теоремы Блоха собственные состояния в периодических потенциалах можно представить в виде произведения плоской волны и функции, характеризующей поведение электрона в элементарной ячейке.

Очевидно, что многие особенности электронного транспорта связаны со спецификой функций Блоха при заданной энергии. Так, флуктуации проводимости связаны с резонансной структурой блоховских состояний. Возникновение резонансов в периодическом потенциале имеет свою специфику. Определяющим фактором здесь оказывается появление решений типа стоячей волны, которые локализованы строго вдоль определенных периодических орбит в элементарной ячейке.

Классический аналог резонансного состояния – неоднородности структуры фазового пространства, вызванные аккумуляцией классической плотности вблизи некоторых периодических орбит, составляющих структурный каркас фазового пространства. Для классических траекторий характерен эффект пленения в таких областях, причем как правило здесь же происходит и локализация волновых функций. Ситуация иллюстрируется данными рис. 1, где приведены два типа периодических орбит в двумерном периодическом потенциале [8]. На рис. 1а представлена орбита, соответствующая обычному вращению. Как правило, при высоких энергиях такие орбиты нестабильны, поэтому их вклад в амплитуду волновой функции незначителен. Вклады таких орбит составляют бесструктурный эргодический фон собственных состояний. На рис. 1б приведена орбита с пленением траекторий в двух областях, отмеченных прямоугольниками. Локальная стабильность траектории в этих прямоугольниках заметно выше, чем в остальных областях конфигурационного пространства [3]. Поэтому амплитуда полуклассической волновой функции здесь значительно больше. Можно считать, что структура собственных состояний (в частности, узловая структура) проявляется только в таких областях. Примеры такого типа локальных собственных состояний приведены в нашей работе [8]. Самой короткой орбитой в области аккумуляции классической плотности на рис. 1б является 1 : 1-орбита, соответствующая только одному колебанию от верхней каустики до нижней. В полуклассическом приближении такой орбите соответствует волновая функция имеющая структуру стоячей волны, возникающей между верхней и нижней каустиками. (Фрактальная структура дочерних орбит, возникающая при бифуркациях этой первичной материнской орбиты, оказывается ответственной за эффект пленения вращательных траекторий и аномальную аккумуляцию классической плотности.) Эта орбита будет рассмотрена в данной работе.

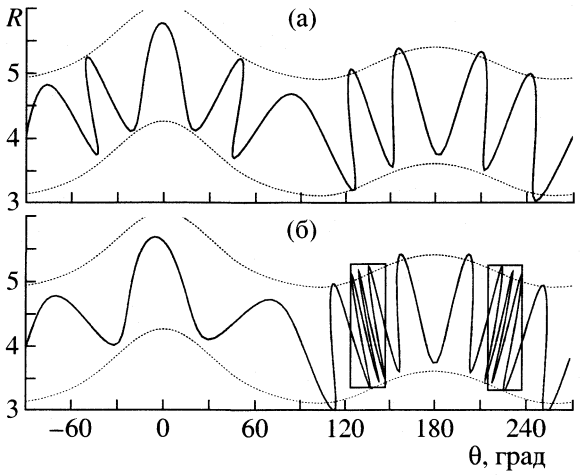


Рис. 1. Классические траектории орбит в периодическом двумерном потенциале $V(\theta, R)$. Пунктиром показаны уровни постоянной энергии, ограничивающие движение: а – "свободное вращение", б – пленение траектории в областях, отмеченных прямоугольниками.

На языке аналитической механики структурную перестройку фазового пространства, происходящую в областях аккумуляции классической плотности, можно сформулировать в терминах бифуркаций. Перестройка сопровождается возникновением "из ничего" стабильных структур посреди "хаотического моря". Эти структуры, состоящие из сложным образом устроенных семейств бифуркационных орбит, способны на значительное время захватывать проходящие рядом классические траектории, пришедшие из других областей фазового пространства. В описанной ситуации эффекту классического пленения траектории в квантовом случае соответствует возникновение стоячей волны или метастабильного резонансного состояния. Появление резонансных состояний, которые можно рассматривать как состояния рассеяния с большой примесью локальных связанных состояний, вызвано в данном случае переносом кинетической энергии из компоненты движения вдоль координаты реакции в поперечную моду. Данный перенос имеет локальный характер, поэтому резонансная компонента наблюдается в ограниченной области конфигурационного пространства. Отметим, что если размер области локализации превышает величину постоянной Планка, то в этой области может возникнуть связанное состояние. Примеры такой ло-

кализации были обнаружены нами ранее [8, 9] во многих волновых функциях системы LiNC–LiCN.

В настоящей работе предпринята попытка ответить на два вопроса. Во-первых, что происходит с полуклассической волновой функцией в том случае, когда ее базовая классическая периодическая орбита претерпевает каскад бифуркаций удвоения. Во-вторых, какую роль играют бифуркации в сложном сценарии локализации классической и квантовой плотности вдоль периодических орбит.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ГРИНА

Используемое нами полуклассичекое приближение основано на следующем выражении для функции Грина [10]:

$$G(x'', x'; E) \approx (1/i\hbar) \times \times \sum |1/v'v''D|^{1/2} \exp\{(i/\hbar)S(x'', x'; E) - (i\pi\mu/2)\}. \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем классическим траекториям, соединяющим точки x'' и x' при заданной энергии E, функция S – классическое действие, а μ – индекс Маслова. Амплитуда функции Грина выражается через классическую плотность $|1/v'v''D|$, а ее факторы вычисляются в локальной системе координат, у которой первый вектор направлен вдоль орбиты, а три другие определяют смещения координат и импульсов в перпендикулярной орбите плоскости [10, 11]. Функция D выражается через элементы матрицы монодромии, а v'', v' – составляющие скорости вдоль направления орбиты, рассчитанные в точках x'' и x'. Введение локальной системы координат, связанной с траекторией, позволяет уменьшить число степеней свободы и перейти к рассмотрению динамики в сечении Пуанкаре (x, p_x), где x и p_x – координата и импульс в плоскости, перпендикулярной орбите [10, 11]. Тогда функция D равна производной $\partial x/\partial p_x$, т.е. она определяет расходимость пучка траекторий, выпущенных из одной точки, но с разными направлениями импульсов. Собственная волновая функция, в свою очередь, связана с функцией Грина следующим соотношением: $\langle|\Psi(x)|^2\rangle \sim \langle \mathrm{Im}\, G(x, x; E)\rangle$. Угловые скобки обозначают процедуру усреднения по малому интервалу энергии.

Гамильтониан системы, методы локализации траекторий и построения матрицы монодромии в локальной системе координат описаны ранее [8, 9, 11]. Рассмотренный интервал энергий от 0.0220 до 0.0244 а. е. соответствует случаю заторможенного вращения атома Li вокруг остова CN, причем основным "тормозом" в данном случае служит эффект пленения траектории в бифуркационной 1 : 1-области. На рис. 1 проиллюстрирован этот типичный случай.

Характеристики периодических орбит, определяющие полуклассическую функцию Грина

В полуклассическом приближении волновая функция или функция Грина $G(x_O, x_O; E)$ определяется суммой вкладов от всех возможных классических траекторий (путей), начинающихся в точке x_O, лежащей на периодической орбите, и оканчивающихся в этой же точке x_O. Таких путей бесконечно много, и их можно разбить на три класса.

Самый важный для нашего рассмотрения класс I начинается с элементарного пути, состоящего в полном обороте вокруг периодической траектории с возвратом в исходную точку x_O. Кроме этого элементарного пути в класс I войдут пути с двумя, тремя и т.д. до числа n полными оборотами вокруг точки x_O. Число n, вообще говоря, стремится к бесконечности. Назовем периодом пути величину nT_O, где T_O – период орбиты. Нули функции D вдоль путей этого класса определяют положение фокальных точек на выбранных периодических орбитах. По определению пучок траекторий, выпущенный из фокальной точки, снова фокусируется в исходной точке через полный период выбранного пути.

Второй класс путей (класс II) включает более короткий элементарный путь, состоящий из сегмента траектории, приводящего систему из точки x_O в ближайший конец орбиты и такого же сегмента, возвращающего систему назад в исходную точку точки x_O. Кроме этого элементарного пути в класс II войдут еще пути с дополнительными одним, двумя и т.д. до числа n полными оборотами вокруг точки x_O. Альтернативой классу II является класс III, начинающийся с элементарного пути, который лежит от точки x_O до дальнего конца траектории и затем возвращается назад в x_O. В этот класс войдут также пути с целым числом 1, 2, 3, ..., n дополнительных полных оборотов траектории вокруг точки x_O. Полным периодом пути для этих классов назовем величину $T = t + nT_O$, где t – время, затраченное системой для движения из точки x_O до конца орбиты и возврата назад в точку x_O. Нули функции D вдоль путей классов II и III определяют положение сопряженных точек вдоль выбранных периодических орбит. В сопряженных точках, как и в фокальных точках, происходит фокусировка исходного пучка траекторий через полный период выбранного пути данного класса. Способность сопряженных и фокальных точек фокусировать поток в фазовом пространстве приводит к тому, что классическая плотность и, следовательно, амплитуда волновых функций вблизи указанных точек существенно больше, чем в других классически разрешенных областях. В этом смыс-

ле сопряженные и фокальные точки, являющиеся атрибутом периодических орбит, аналогичны каустикам, характеризующим конфигурационное пространство в целом.

Таким образом, D-функции характеризуют изменения, происходящие с потоком классической плотности (плотности частиц в фазовом пространстве). Важно отметить, что эти изменения фиксируются по прошествии определенного (но не бесконечно малого) момента времени T. Другими словами, эволюция потока прослеживается не в обычном фазовом пространстве, а в его двумерной плоскости, т.е. в сечении Пуанкаре. В фазовом пространстве плоскость сечения Пуанкаре перпендикулярна периодической орбите в выбранной ее точке. Такая привязка позволяет проследить изменения D-функций от точки к точке на орбите, но через определенный конечный момент времени T. Об этом отличии от случая непрерывной эволюции потока во времени следует помнить при дальнейшем рассмотрении.

В функции D зависимость от координаты x_O можно заменить зависимостью от времени T, поскольку вдоль периодической орбиты существует однозначное соответствие между координатами x_O и временем движения T от выбранного конца траектории. При рассмотрении первого класса путей для функции D будет использовано обозначение $D_I(T; n)$, где индекс n обозначает число полных оборотов траектории вокруг точки x_O (число полных повторений орбиты вдоль выбранного пути). Считается, что время T в функции $D_I(T; n)$ изменяется в пределах $0 \le T \le T_O$, где T_O – период орбиты, при этом точка x_O проходит всю периодическую орбиту от одного конца орбиты до другого. Для функций D вдоль путей классов II и III используются обозначения $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$, которые не содержат число полных повторений орбиты n. Оно автоматически входит в полное время T.

Свойства периодических орбит, определяемые функциями $D_I(T; n)$, $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$

Забегая вперед, опишем свойства периодических орбит, определяемые поведением функций $D_I(T; n)$, $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$, которые, как уже указывалось, характеризуют локальную расходимость потока в фазовом пространстве вокруг периодической орбиты. Можно считать, что эти функции характеризуют стабильность не только самой периодической орбиты, но и других траекторий, лежащих в окружающей орбиту тонкой трубке. Кроме того, как следует из (1), они непосредственно связаны с классической плотностью, определяющей интересующую нас амплитуду волновой функции.

Рассмотрение начнем с классических примеров эллиптических и гиперболических орбит. Гиперболические орбиты локально интегрируемы, поскольку динамика в их окрестности в сечении Пуанкаре линеаризуется, а все линейные системы интегрируемы. Поведение стабильных и нестабильных многообразий, отражающих характер динамики, является для этих орбит очень простым и предсказуемым. Для стабильных орбит многообразия образуют эллипсы, а для нестабильных - гиперболы. В этом смысле такие орбиты можно назвать правильными или ортодоксальными орбитами.

Для эллиптических периодических орбит функции $D_I(T; n)$ не имеют нулей ни при каких значениях индекса n, т.е. эллиптические периодические орбиты не имеют фокальных точек. При этом функция $D_I(T; n)$ меняет знак (инверсия относительно оси T) при каждом увеличении индекса n на единицу. Такие осцилляции $D_I(T; n)$ при изменении индекса носят регулярный характер, причем абсолютная величина $D_I(T; n)$ при всех n – ограничена. Для зависимости функций $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$ от времени T также характерны регулярные и ограниченные осцилляции, хотя функции $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$ при этом могут иметь нули. Таким образом, стабильные орбиты могут иметь сопряженные точки.

Нестабильные гиперболические орбиты характеризуются наличием нулей функции $D_I(T; n)$ и, следовательно, наличием фокальных точек вдоль орбиты. Для таких орбит зависимость абсолютной величины $D_I(T; n)$ от индекса n характеризуется быстрой расходимостью. Функции $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$ также быстро расходятся с ростом времени T. Назовем эти два типа поведения D-функций, свойственные эллиптическим и гиперболическим орбитам, регулярным поведением.

Очень важны сведения о соотношении вкладов эллиптических и гиперболических орбит в амплитуду волновых функций. Следует особо выделить тот факт, что для стабильных орбит абсолютные величины функций $D_I(T; n)$, $D_{II}(T)$ и $D_{III}(T)$) во много раз меньше, чем для нестабильных орбит. А поскольку D-функции входят в знаменатель функции Грина, амплитуды волновых функций, построенных на гиперболических орбитах, оказываются во много раз меньше построенных на эллиптических орбитах. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для смешанных систем, где хаос соседствует со стабильными областями, основной вклад в волновые функции должны давать только стабильные орбиты. Такая точка зрения отражена во многих работах, в частности в [12].

Однако нами было показано [3, 8], что в реалистичных молекулярных системах со смешанной динамикой вес стабильных орбит оказывается малым по сравнению с весом тех орбит, которые только "собираются" пройти стадию бифуркации, или орбитами, только что прошедшими через бифурка-

цию. Под этим подразумевается, что на энергетической шкале динамическая система находится чуть ниже или чуть выше точки бифуркации рассматриваемой орбиты. Поскольку множество орбит всех периодов для смешанных систем является всюду плотным, можно считать, что множество бифуркаций орбит всех периодов в подавляющей части фазового пространства также является всюду плотным. Этот важный вывод можно сформулировать проще: бифуркации – не какое-то одиночное и изолированное явление, а происходят в массовом порядке в "толстом" слое фазового пространства [1, 3] и определяют там классическую и квантовую динамику.

Естественно назвать указанные выше орбиты пре- и постбифуркационными орбитами. Для орбит такого рода характерен особый промежуточный тип стабильности, они локально неинтегрируемы, поскольку линеаризация динамики в их окрестности несправедлива, и рассмотрение, как в теории бифуркаций, требует привлечения производных второго порядка, т.е. нелинейных членов. Поведение их стабильных и нестабильных многообразий вследствие нелинейных эффектов является очень сложным. Они то растягиваются, как у гиперболических орбит, то складываются, как у эллиптических орбит [1], т.е. периоды полного хаоса сменяются периодами регулярной стабильной динамики. Такая кажущаяся непредсказуемость поведения бифуркационных орбит стала причиной того, что их, в отличие от "ортодоксальных" эллиптических и гиперболических орбит, часто называют маргинальными орбитами. Это, однако, не означает, что они составляют меньшинство и не имеют отношения к происходящим в системе коренным изменениям. Наоборот, в случае смешанной динамики маргинальные орбиты доминируют над так называемыми ортодоксальными орбитами и именно они определяют всю специфику классической и квантовой локализации.

Маргинальный тип стабильности проявляется в том, что почти вся указанная выше специфика функций $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, $D_{\mathrm{II}}(T)$ и $D_{\mathrm{III}}(T)$) для эллиптических и гиперболических орбит, состоящая в их регулярном поведении, пропадает. Главная особенность пре- и постбифуркационных орбит – нерегулярная расходимость D-функций при увеличении как n, так и T. В отличие от "ортодоксальных" эллиптических и гиперболических орбит для маргинальных орбит этот процесс не является односторонним, и периоды расхождения $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, $D_{\mathrm{II}}(T)$ и $D_{\mathrm{III}}(T)$ сменяются периодами их схождения. Возникающая осцилляционная структура напоминает биения в нелинейных колебаниях, причем структура биений для бифуркационных орбит не хаотична. По крайней мере, на временах порядка сотен колебаний в спектре осцилляций D-функций можно наблюдать четкую структуру линий. Наблюдаемый возвратный характер динамики вдоль бифуркационных орбит выражается в том, что сегменты траектории с большими значениями $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, $D_{\mathrm{II}}(T)$ и $D_{\mathrm{III}}(T)$ и, следовательно, с малой амплитудой волновой функции (назовем их темными сегментами траектории) регулярно сменяются сегментами траектории с малыми значениями $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, $D_{\mathrm{II}}(T)$ и $D_{\mathrm{III}}(T)$ и, следовательно, с большой амплитудой волновой функции (назовем их светлыми сегментами траектории).

Общий сценарий возникновения квантовой структуры при построении волновых функций из периодических орбит

Обратим внимание на существенное отличие сценария построения регулярной части волновой функции в смешанных системах от того сценария, по которому строятся волновые функции интегрируемых систем. В последнем случае исходят из сформулированного Эйнштейном, Бриллюэном, Келлером и Масловым (ЭБКМ) [13–16] многомерного полуклассического метода, в основе которого лежит концепция соответствия волновой функции и лагранжева многообразия в фазовом пространстве. При этом фаза волновой функции и ее амплитуда определяются функцией действия и ее производными, рассчитанными на данном многообразии. Для связанных систем с финитным движением соответствующими лагранжевыми многообразиями являются инвариантные торы. Их можно аппроксимировать эллиптическими периодическими орбитами и, строя вдоль них функцию Грина, можно воспроизвести полную картину волновой функции для любого собственного состояния [11]. Поскольку абсолютные величины D-функций эллиптических орбит малы вдоль всей орбиты, то все сегменты длинной траектории, служащей плотной обмоткой квантующего инвариантного тора, являются светлыми. При этом возникновение требуемой узловой структуры собственных состояний гарантируется наличием осцилляционного фактора у функции Грина, содержащим по существу условия квантования.

Гиперболические орбиты не могут претендовать на роль квантующих орбит. Во-первых, в силу их природной расходимости из них нельзя сделать плотную обмотку какого-либо суррогата инвариантного тора. Во-вторых, их D-функции быстро расходятся, и поэтому везде на карте волновой функции (за исключением фокальных точек) гиперболические орбиты дают только темный фон.

Пре- и постбифуркационные орбиты представляют промежуточный тип поведения между эллиптическими и гиперболическими орбитами. Поэтому тип топографии волновой функции для таких орбит тоже должен быть промежуточным. Карта волновой функции напоминает шкуру зебры, где белые полосы (светлые сегменты траектории) перемежаются черными полосами (состоящи-

ми из темных сегментов траектории, образующих общий хаотический фон). Наконец, выполнение условий квантования придает светлым полосам узловую структуру, свойственную стоячей волне.

Нас интересует именно причины такого избирательного "просветления" на картах волновых функций тех квантовых систем, чей классический аналог характеризуется хаотическим поведением. В следующем разделе будет предпринята попытка создания общего сценария возникновения локализованных квантовых состояний в смешанных системах.

БИФУРКАЦИИ ОРБИТ, ФОКАЛЬНЫЕ ТОЧКИ, КЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ

Рассмотрим связь бифуркаций периодических орбит с возникновением фокальных точек и явлением классической и квантовой локализации вдоль бифуркационных орбит. Как уже отмечалось, аккумуляция классической плотности и локализация квантовой плотности – связанные явления. Даже в интегрируемых системах есть области конфигурационного пространства, где в целом ламинарный поток классической плотности испытывает аномальное схождение. Фокусировка потока в конфигурационном пространстве происходит на так называемых каустиках, где лагранжево многообразие, определенное в фазовом пространстве и служащее аналогом волновой функции, имеет сингулярную проекцию на конфигурационную плоскость. В этой плоскости каустики являются линиями, служащими границами классически допустимого движения при заданной энергии. Известно, что каустики изменяют свою форму при изменении энергии системы. Эффект локализации квантовой плотности вблизи каустик давно известен.

Более сложный пример – локализация квантовой плотности в пространстве между каустиками. Здесь причинами аномальной локализации классической плотности могут быть только сопряженные и фокальные точки. Эти сингулярные точки – атрибуты только самих периодических орбит, но могут характеризовать целые области конфигурационного пространства. В частности, они могут характеризовать и сами каустики. Так, если вблизи каустики есть сопряженная или фокальная точка, то можно считать, что каустика обладает фокусирующим действием и служит вогнутым зеркалом для классических траекторий. Отсутствие фокальных точек свидетельствует о том, что оптическим аналогом каустики служит плоское или выгнутое зеркало.

Можно пренебречь действием сил в промежутках между каустиками и всю сложную динамику в реальном потенциале интерпретировать в терминах лучей, многократно отраженных от зеркальных каустик. Здесь напрашивается аналогия с хорошо изученными системами, в которых вся нелинейность содержится только в их стенках, т.е. с бильярдами. Эти системы очень просты и могут быть привлечены для качественной интерпретации влияния формы границ полости на свойства динамики. Поэтому по мере надобности мы будем прибегать к аналогиям с бильярдами.

Влияние бифуркаций мы рассмотрим на примере каскада бифуркаций удвоения периода, которые происходят при увеличении энергии системы с самой простой 1 : 1-орбитой, ответственной за эффект пленения траекторий (рис. 1). Этой орбите соответствует только одно колебание от верхней каустики до нижней, поэтому ее можно считать аналогом очень известной в бильярдах орбиты "прыгающего мяча" (bouncing ball orbit). В квантовой механике 1 : 1-орбите соответствует волновая функция со структурой стоячей волны, возникающей в результате интерференции волн между верхней и нижней каустиками. Забегая вперед, отметим, что вначале со стабильной 1 : 1-орбитой происходит бифуркация удвоения периода $1:1 \Rightarrow 2:2$, при которой материнская, стабильная 1 : 1-орбита превращается в нестабильную орбиту, но при этом происходит рождение дочерней, удвоенной и стабильной 2 : 2-орбиты. Затем, при более высокой энергии, бифуркации удвоения $2:2 \Rightarrow 4:4$ подвергается дочерняя 2 : 2-орбита, и рождается стабильная 4 : 4-орбита. Каскад бифуркаций удвоения продолжается бифуркацией $4:4 \Rightarrow 8:8$ и охватывает интервал энергий, в котором имеется много квантовых собственных состояний [8]. Приведенное рассмотрение позволяет ответить на вопрос о том, имеется ли связь между изменениями топологии волновых функций, происходящими в исследуемом интервале энергий, и изменениями геометрии доминантной бифуркационной орбиты.

Специфика поведения пребифуркационных орбит

Обсудим поведение пребифуркационных орбит. Начнем с самой короткой (первичной) стабильной орбиты 1 : 1, поскольку именно она определяет структуру фазового пространства в той области, где в квантовом случае возникают решения типа стоячей волны, которые рассмотрены выше. Поэтому 1 : 1-орбита может считаться полуклассическим аналогом стоячих волн, составляющих резонансную компоненту для многих собственных состояний.

Рассмотрим подробнее поведение функций $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, $D_{\mathrm{II}}(T)$ и $D_{\mathrm{III}}(T)$ для энергии $E = 0.0220$ а. е., что ниже бифуркации $1:1 \Rightarrow 2:2$, происходящей при $E = 0.022522$ а. е. Формально 1 : 1-орбита еще стабильна. Функции $D_{\mathrm{I}}(T; n)$, представленные на рис. 2, не имеют нулей, т.е. 1 : 1-орбита, показан-

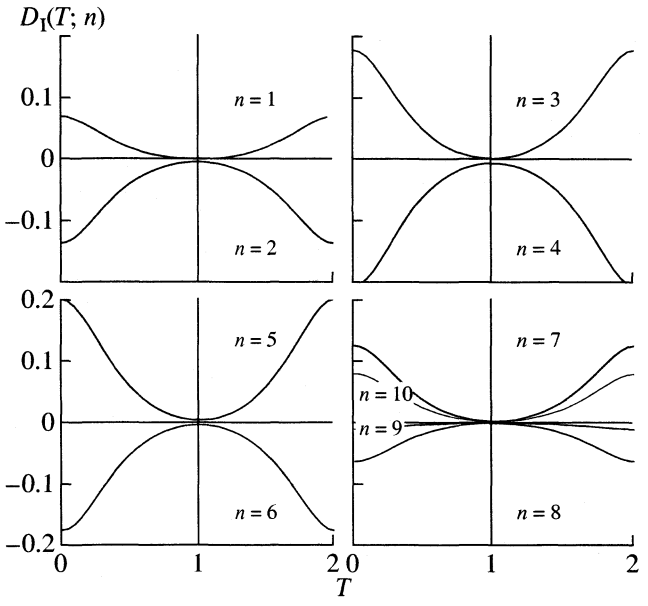


Рис. 2. Функции $D_I(T; n)$ для n повторений пребифуркационной 1 : 1-орбиты при энергии системы E = = 0.0220 а. е., т.е. ниже точки бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2. Для нормировки времени T здесь и в дальнейшем используется период рассматриваемой орбиты, нечетным целочисленным значениям T соответствует прохождение верхней точки поворота, а четным T – нижней точки поворота 1 : 1-орбиты.

ная на вставке в рис. 2, не имеет фокальных точек. Отметим, что сингулярность каустики обеспечивается в данном случае нулем скорости v в точке поворота. Из анализа рис. 2 следует, что для $n = 1$, т.е. для первого повторения 1 : 1-орбиты функция $D_I(T; 1)$, имеются две экстремальные точки (точки максимума и минимума, где первые производные $D_I(T; 1)$ по T равны нулю), находящиеся соответственно при $T = 0$ и $T = 1$, а в промежутке эта функция монотонно убывает. Отметим, что на графике функции $D_I(T; n)$ момент времени $T = 0$ соответствует одному полному обороту траектории вокруг нижней точке поворота для этой почти линейной орбиты, а момент времени $T = 1$ соответствует одному полному обороту вокруг верхней точки поворота.

Как уже отмечалось, D-функции характеризуют изменения, происходящие с потоком классической плотности в фазовом пространстве. В частности, их абсолютная величина может характеризовать его ширину. Поэтому, оперируя в терминах D-функций, можно делать выводы о расходимости потока, о его ширине и фокусировке, но при этом следует помнить, что изменения указанных характеристик потока фиксируются через полный период пути, т.е. в дискретные моменты времени T. Другими словами, поток эволюционирует в сечении Пуанкаре.

Наличие экстремума в обеих точках поворота свидетельствует о том, что с точностью до членов второго порядка расходимость потока в фазовом пространстве в окрестности этих точек через один период орбиты не изменяется, т.е. локально (вблизи экстремальных точек) ширина потока постоянна, и поток можно считать ламинарным. Из рис. 2 следует также, что ширина потока при $T = 0$ больше, чем при $T = 1$. Если учесть члены второго порядка (члены первого порядка равны нулю) то окажется, что при движении вдоль орбиты от $T = 0$ до $T = 1$ ширина потока уменьшается, т.е. поток частично фокусируется. Аналогично при движении от $T = 1$ к $T = 2$ (или, что то же самое, от $T = 1$ до $T = 0$) учет членов второго порядка приводит к расширению потока, т.е. его дефокусировке. Рассмотрение функций $D_I(T; n)$ с $n = 2, 3, 4, \ldots$ (т.е. для более длинных повторений орбиты) показывает, что, оставаясь ламинарным вблизи верхней и нижней каустик, поток периодически сходится и расходится при движении между ними. У "идеальной" и далекой от бифуркаций эллиптической орбиты значения $D_I(T; n)$ на нижней и верхней каустиках совпадают (случай так называемой квадратной каустики). Они не являются экстремальными точками, поэтому везде вдоль траекторий поток остается ламинарным и обладает одинаковой шириной.

Из рис. 2 следует также, что амплитуда $D_I(T; 2)$ второго повторения 1 : 1-орбиты больше амплитуды $D_I(T; 1)$ первого повторения, но имеет противоположный знак, т.е. при увеличении периода повторения n на единицу происходит инверсия функции D, сопровождающаяся увеличением ее амплитуды. Увеличение амплитуды D происходит до $n = 6$, после чего она начинает уменьшаться, при этом процесс инверсии D при каждом увеличении n на единицу продолжается. Наблюдаемая осцилляционная зависимость $D_I(T; n)$ от n типична для стабильных эллиптических орбит. Регулярность изменения величины и знака D поддерживает стабильность орбиты в целом. Действительно, поскольку с течением времени положительная расходимость потока регулярно сменяется отрицательной, которая, в свою очередь, столь же регулярно становится положительной, поток в фазовом пространстве остается ограниченным и стабильным, хотя в некоторых местах он расширяется, а в других – сужается.

Однако у рассматриваемой пребифуркационной, но все еще стабильной 1 : 1-орбиты есть существенное отличие от идеальной эллиптической орбиты. А именно, как следует из рис. 2, при переходе от $n = 8$ к $n = 9$ функция $D_I(T; 9)$ не меняет знак (инверсия не происходит), к тому же ее амплитуда становится аномально малой по абсолютной величине по всей длине траектории. Естественно, что происходящий при этом сбой регулярности осцилляций $D_I(T; n)$ приводит к существенному из-

менению зависимости от T другой характеристики траектории, а именно функции $D_{II}(T)$. Как следует из рис. 3, и в функции $D_{II}(T)$ при том же значении $n = 9$ происходит инверсия. Для нормировки времени T здесь и в дальнейшем используется период рассматриваемой орбиты, нечетным целочисленным значениям T соответствует прохождение верхней точки поворота, а четным T – нижней точки поворота 1 : 1-орбиты.

Нетрудно понять, что значения функции $D_{II}(T)$ (и $D_{III}(T)$) в целочисленные моменты времени $T = n$ совпадают со значениями функций $D_I(T; n)$, имеющими те же значения n. Так как $D_I(T; n)$ осциллирует как функция n, то функция $D_{II}(T)$ (и $D_{III}(T)$) имеет два нуля между каждыми соседними нечетными значениями $T = n$. Действительно, значения $D_{II}(T)$ в моменты времени $T = 1$ и 3 равны $D_{II}(1) = D_I(1; 1)$, $D_{II}(3) = D_I(1; 3)$, и оба положительны, а лежащее в промежутке значение $D_{II}(2)$ равно $D_{II}(2) = D_I(0; 2)$, и значит, отрицательно. Таким образом, у пребифуркационной (но еще стабильной) 1 : 1-орбиты есть сопряженные точки. Как следует из рис. 3, по характеру поведения $D_{II}(T)$ вблизи точек пересечения оси абсцисс сопряженные точки можно разделить на два типа: касательные сопряженные точки, примером которых служат нули функции $D_{II}(T)$ при $n = 3, 5, 7, 11, 13, 15$, и трансверсальные сопряженные точки, примером которых служит нуль функции $D_{II}(T)$ при $n = 9$. Являясь сингулярными точками для функций D, сопряженные и фокальные точки вносят элемент нестабильности в динамику.

Действительно, их основная роль состоит в фокусировке (или дефокусировке) потока в фазовом пространстве, что при случайном характере этого процесса должно приводить к его размыванию по всей энергетической сфере, т.е. к стохастизации системы. Спасти положение и сохранить стабильность системы позволяет тот факт, что, как видно из рис. 3, касательные сопряженные точки расположены вдоль траектории строго парами. В этом случае для сдерживания расходимости потока может проявиться эффект компенсации дефокусировки–фокусировки при прохождении двух соседних сопряженных точек. Вообще говоря, такая игра является достаточно тонкой и зависит от многих факторов. Но очевидно, что для двух соседних касательных сопряженных точек, лежащих вблизи экстремума функции $D_{II}(T)$, процессы фокусировки–дефокусировки имеют строго обратимый характер в силу универсальности поведения функций вблизи экстремума. Как следствие расхождение траекторий, вызванное дефокусировкой в одной сопряженной точке, сразу же компенсируется обратным эффектом фокусировки в соседней сопряженной точке. Поэтому стабильным орбитам свойственны только касательные сопряженные точки, а для маргинальных бифуркационных орбит типичны как касательные, так и трансверсальные сопряженные и фокальные точки.

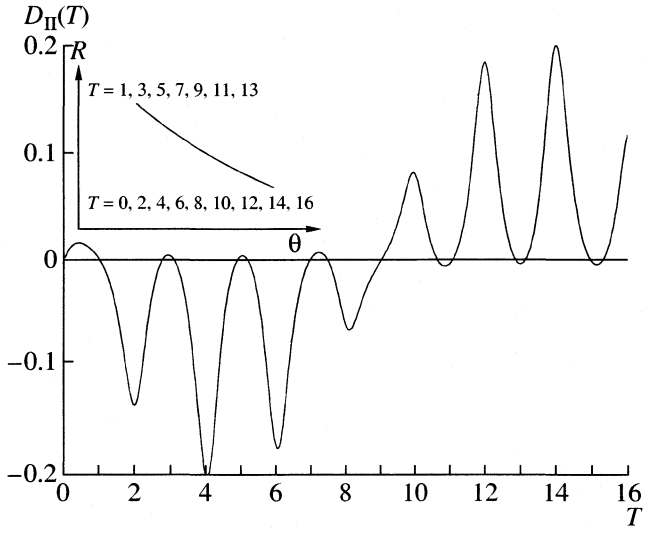


Рис. 3. Функции $D_{II}(T)$ для пребифуркационной 1 : 1-орбиты при энергии системы $E = 0.0220$ а. е., т.е. ниже точки бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2. На вставке изображена 1 : 1-орбита с отнесением времен прохождения верхней и нижней точек поворота. Нечетным значениям времени T, нормированного на период 1 : 1-орбиты, соответствует прохождение верхней точки поворота, а четным T – нижней точки поворота.

Трансверсальные сопряженные точки являются изолированными и не имеют близких соседних сопряженных точек того же типа. Поэтому пучок траекторий из такой точки может разойтись достаточно сильно, тем самым динамика на соответствующем сегменте траектории окажется нестабильной. Трансверсальные сопряженные и фокальные точки типичны для гиперболических орбит. Появление их в маргинальных бифуркационных орбитах служит сигналом того, что короткая пребифуркационная орбита, оставаясь все еще стабильной, реагирует на изменение своего окружения тем, что на временах много больших своего периода уже проявляет нестабильный характер.

Бифуркации удвоения 1 : 1 ⇒ 2 : 2

Перейдем к исследованию функции D при бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2 (при $E = 0.022522$ а. е.). Напомним, что 1 : 1-орбита при этом превращается в гиперболическую, а вновь рожденная 2 : 2-орбита оказывается эллиптической. Как следует из рис. 4, в точке бифуркации функции $D_I(T; n)$ для 1 : 1-орбиты касаются нуля при $T = 1$, т.е. в верхней точке поворота 1 : 1-траектории. Таким образом, бифуркация 1 : 1 ⇒ 2 : 2 сопровождается возникновением фокальной точки на 1 : 1-орбите на ее верхней каустике. Функция $D_I(T; n)$, как и ранее на рис. 2, инвертируется при каждом увеличении n на единицу, однако, ее амплитуда в данном слу-

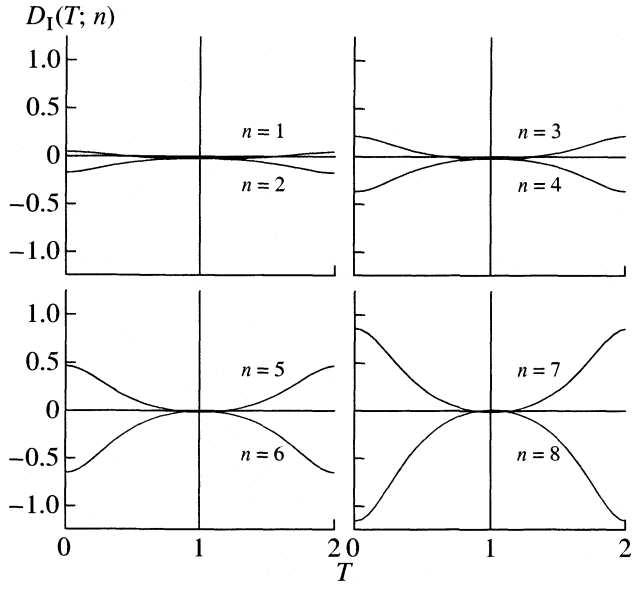


Рис. 4. Функции $D_I(T; n)$ для n повторений материнской бифуркационной 1 : 1-орбиты в точке бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2, происходящей при E = 0.022522 а. е.

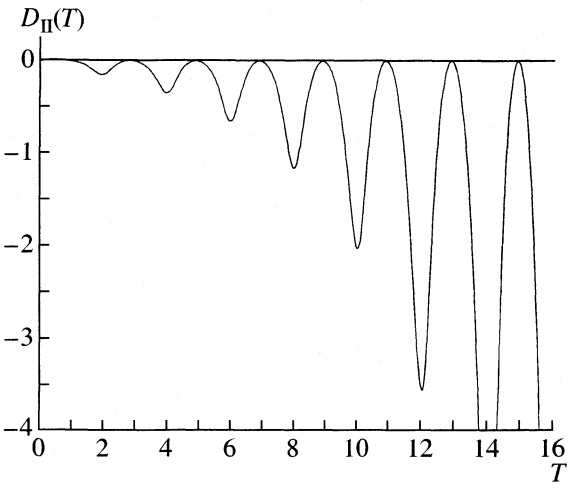


Рис. 5. Функции $D_{II}(T)$ для материнской бифуркационной 1 : 1-орбиты в точке бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2 при E = 0.022522 а. е.

чае монотонно расходится с ростом n. При этом нуль в точке T = 1 сохраняется для всех n, т.е. фокальная точка существует у всех повторений 1 : 1-орбиты. Столь радикальное изменение в поведении $D_I(T; n)$ отражается и на зависимости $D_{II}(T)$ от времени, представленной на рис. 5. Самое важное по сравнению с рис. 3 то, что функция $D_{II}(T)$ монотонно расходится с ростом T, при этом она лишь касается оси абсцисс в нечетные моменты времени T = 1, 3, 5, 7, 9, 11, ..., где ее значения совпадают со значениями $D_I(T; n)$ при n = 1, 3, 5, 7, 9...

Таким образом, множество пар касательных сопряженных точек на рис. 3 вырождается во множество единичных и изолированных касательных сопряженных точек на рис. 5, расположенных в верхней точке поворота, т.е. в только что рожденной фокальной точке бифуркационной 1 : 1-орбиты. При этом эффект взаимной игры фокусировки–дефокусировки траектории на близлежащих сопряженных точках пропадает и светлой в ранее указанном смысле оказывается только окрестность фокальной точки. Как следствие 1 : 1-орбита с ростом энергии из маргинальной орбиты превращается в типично гиперболическую, и вклад ее в волновую функцию экспоненциально падает.

Поведение D-функций только что рожденной 2 : 2-орбиты при бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2 незначительно отличается от поведения материнской 1 : 1-орбиты. Однако при движении вверх по энергетической шкале дочерняя 2 : 2-орбита, как видно из вставки на рис. 6, быстро отходит от материнской 1 : 1-орбиты и формирует свое "стабильное" окружение, которое в корне отличается от окружения 1 : 1-орбиты. Процесс стабилизации 2 : 2-орбиты с ростом энергии иллюстрируется на рис. 6, где представлены функции $D_{II}(T)$ для разных значений энергии выше бифуркационной точки. Видно, что сначала амплитуда осцилляций уменьшается и становится ограниченной, а затем в графике $D_{II}(T)$ для энергии E = 0.0230 а. е. при T = 5 происходит изменение знака (инверсия) функции $D_{II}(T)$.

Причина такого поведения заключена в изменении характера зависимости $D_I(T; n)$ для 2 : 2-орбиты от n и уже обсуждалась при рассмотрении пребифуркационных орбит. Дополнительным здесь является тот факт, что инверсия функции $D_{II}(T)$ между T = 5 и T = 11 приводит к возникновению новых экстремальных точек $D_{II}(T)$, и, значит, сопровождается образованием новых сопряженных точек в данном интервале. Эти точки при дальнейшем увеличении энергии трансформируются в пары касательных сопряженных точек. Можно считать, что наблюдаемый эффект инверсии функции $D_{II}(T)$ предваряет процесс образования пар касательных сопряженных точек, который является обратным по отношению к процессу слияния сопряженных точек, происходящему при рассмотренном ранее превращении эллиптической 1 : 1-орбиты в гиперболическую при бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2.

Таким образом, в терминах D-функций механизм восстановления области стабильности в хаотическом море (превращения маргинальной бифуркационной 2 : 2-орбиты в стабильную) и рассмотренный в предыдущем разделе механизм разрушения фазового пространства (превращения стабильной 1 : 1-орбиты в нестабильную), являются обратными по отношению друг к другу и имеют один и тот же универсальный характер.

Рассмотрим поведение функции $D_I(T; n)$ для 2 : 2-орбиты при E = 0.0230 а. е. (рис. 7). В целом, функции $D_I(T; 1)$ для первого повторения дочерней 2 : 2-

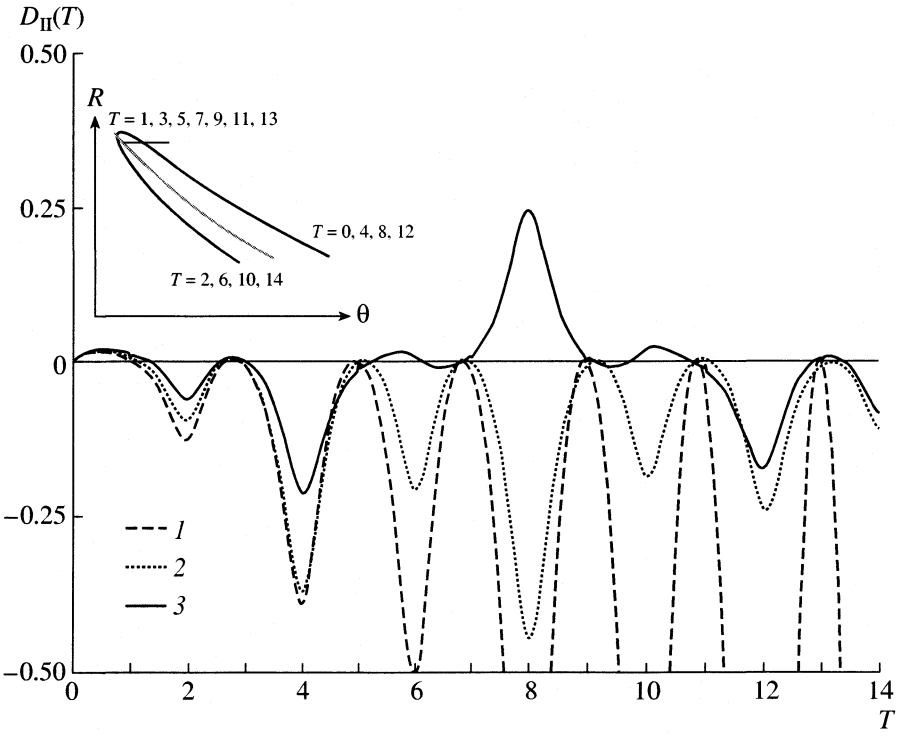


Рис. 6. Функции $D_{II}(T)$ для дочерней 2 : 2-орбиты при различных энергиях системы, лежащих выше точки бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2: *1* – 0.022522, *2* – 0.02270, *3* – 0.0230 а. е. На вставке изображены дочерние 2 : 2-орбита на фоне материнской 1 : 1-орбиты, причем нечетным значениям времени T соответствует прохождение верхней точки поворота 2 : 2-орбиты, четным (T = 0, 4, 8, 12) – прохождение нижней правой точки поворота 2 : 2-орбиты, а четным (T = 2, 6, 10, 14) – нижней левой точки поворота. Положение рожденной фокальной точки на материнской 1 : 1-орбите показано стрелкой.

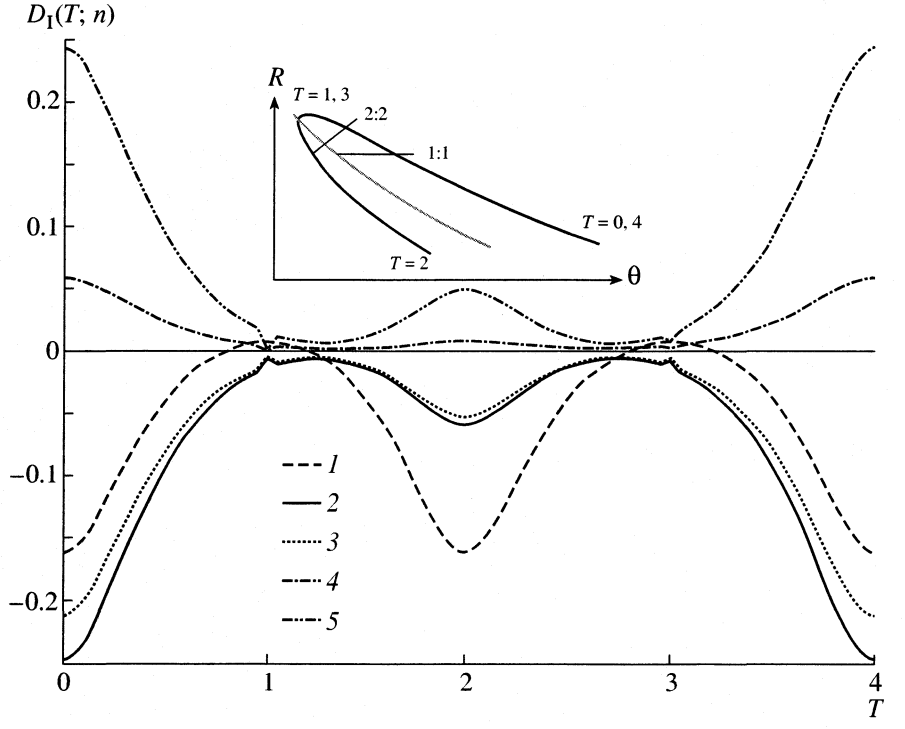


Рис. 7. Функции $D_I(T; n)$ при E = 0.0230 а. е. (т.е. уже выше точки бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2, но еще ниже точки бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4) для второго повторения (n = 2) материнской 1 : 1-орбиты (*1*); для первого повторения (n = 1) дочерней 2 : 2-орбиты (*2*); для второго повторения (n = 2) дочерней 2 : 2-орбиты (*3*); для третьего повторения (n = 3) 2 : 2-орбиты (*4*); для четвертого повторения (n = 4) 2 : 2-орбиты (*5*). На вставке показаны положения фокальных точек на 1 : 1- и 2 : 2-орбитах и моменты времени для прохождения точек поворота 2 : 2-орбиты.

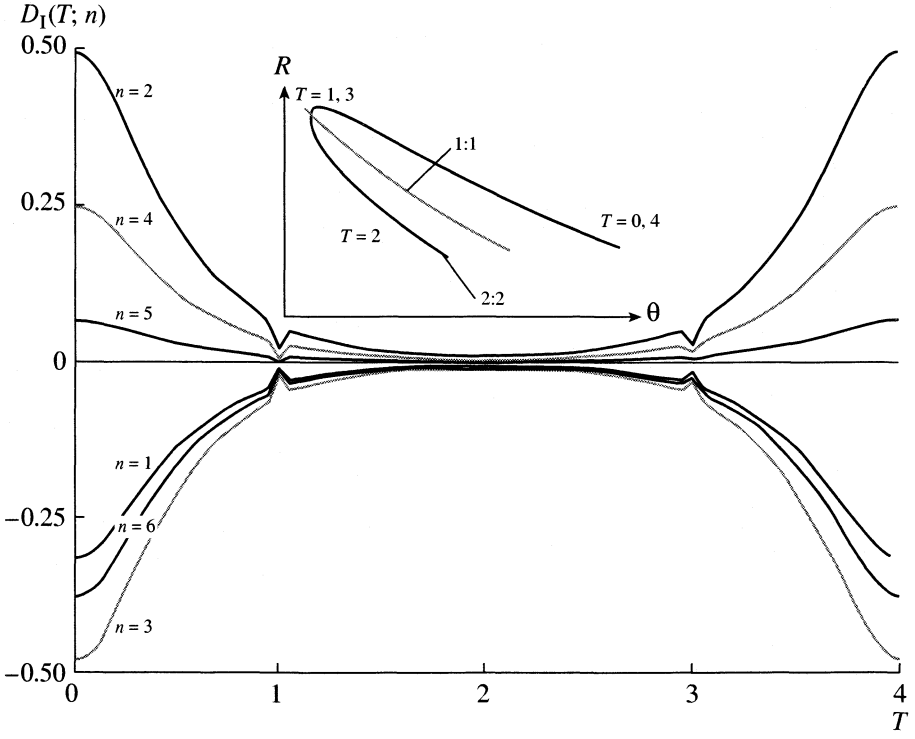


Рис. 8. Функции $D_I(T; n)$ для n повторений 2 : 2-орбиты в точке бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4 при энергии E = 0.02377 а. е. На вставке показано положение рожденной при бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4 фокальной точки на 2 : 2-орбите, для сравнения показано новое положение фокальной точки 1 : 1-орбиты.

орбиты по форме аналогичны $D_I(T; 2)$ для второго повторения материнской 1 : 1-орбиты. Напомним, что в точке бифуркации они совпадают в силу идентичности 1 : 1- и 2 : 2-орбит. Отличие состоит в отсутствии нулей функции $D_I(T; 1)$ для первого повторения 2 : 2-орбиты, что свидетельствует о том, что стабильная 2 : 2-орбита, в соответствии с общими представлениями, не имеет фокальных точек. Касание оси абсцисс в точке бифуркации у функции $D_I(T; 2)$ для второго повторения 1 : 1-орбиты при T = 1, 3 в случае функции $D_I(T; 1)$ для первого повторения 2 : 2-орбиты превращается в так называемое прекасание, когда между экстремумом D-функции и осью абсцисс существует явный зазор. Назовем такое поведение эффектом прекасания нуля. Точку прекасания можно назвать префокальной. Как следует из рис. 7, она смещена в интервал между T = 1 и T = 2 и при увеличении энергии движется от верхней каустики к нижней (соответствует смещению от T = 1 к T = 2).

Что касается функции $D_I(T; n)$ для n повторений 2 : 2-орбиты, то экспоненциальная расходимость $D_I(T; n)$, свойственная гиперболическим орбитам, трансформируется сначала в степенную расходимость, а затем, как следует из рис. 7, в хотя и нерегулярные, но уже сходящиеся осцилляции, характеризуемые периодическими задержками или сбоем осцилляций, приводящими к отмеченной выше (рис. 6) инверсии $D_{II}(T)$ при T = 5. Эти изменения в поведении D-функций – первые признаки стабильного характера рожденной орбиты.

По мере роста энергии и ухода от бифуркации 1 : 1 ⇒ 2 : 2 эффект прекасания в графике $D_I(T; 1)$ при первом повторении для 2 : 2-орбиты усиливается, т.е. зазор между $D_I(T; 1)$ и осью абсцисс уменьшается, а сама точка прекасания смещается от T = 1 к T = 2, что в конфигурационном пространстве соответствует сдвигу префокальной точки с верхней каустики на нижнюю.

Бифуркации удвоения 2 : 2 ⇒ 4 : 4

Точное касание оси абсцисс функции $D_I(T; 1)$ при первом повторении для 2 : 2-орбиты осуществляется при бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4 при энергии E = 0.02377 а. е. На рис. 8 приведены зависимости $D_I(T; n)$ от n для 2 : 2-орбиты. Сценарий превращения стабильной 2 : 2-орбиты в нестабильную полностью совпадает с уже описанным сценарием для 1 : 1-орбиты. Как и ранее, инверсия функции $D_I(T; n)$ при каждом увеличении n на единицу сопровождается сбоем при переходе от n = 4 к n = 5 и нерегулярным ростом ее амплитуды. Отличие состоит лишь в том, что рожденная фокальная точка 2 : 2-орбиты находится в нижней точке поворота, т.е. переместилась с верхней каустики на нижнюю каустику.

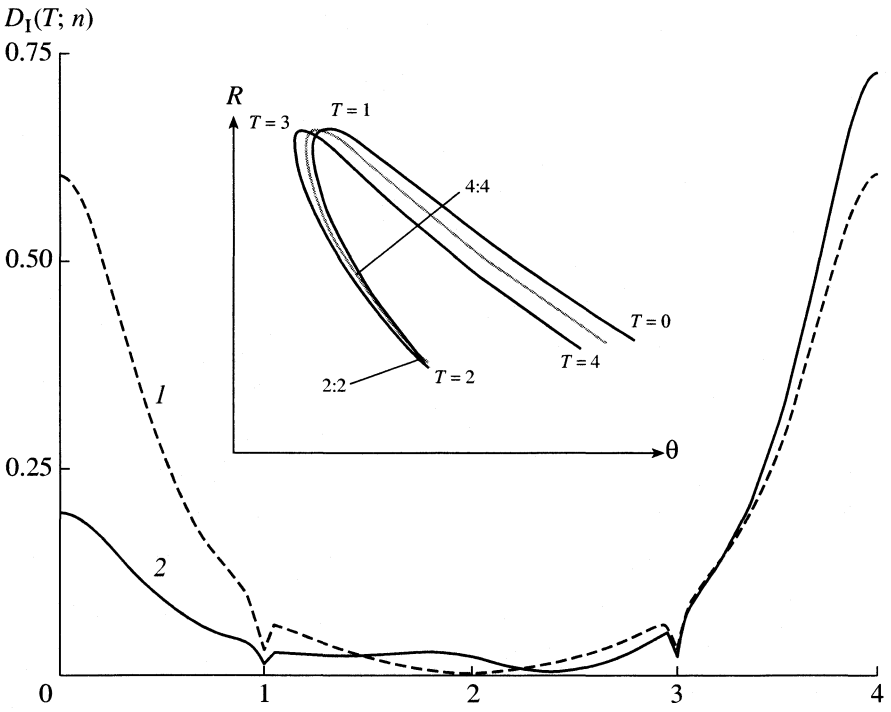


Рис. 9. Функции $D_I(T; n)$ для второго повторения ($n = 2$) материнской 2 : 2-орбиты в точке бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4 при энергии $E = 0.02377$ а. е. (*1*); для первого повторения ($n = 1$) дочерней 4 : 4-орбиты выше точки бифуркации при $E = 0.02380$ а. е. (*2*). На вставке показаны положения фокальной точки на 2 : 2-орбите и префокальной точки на 4 : 4-орбите.

Для функции $D_I(T; 1)$ образовавшейся при бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4 стабильной 4 : 4-орбиты также характерен эффект прекасания нуля. На рис. 9 эта функция изображена вместе со вторым повторением $D_I(T; 2)$ своей материнской 2 : 2-орбиты при $E = 0.02380$ а. е. Сама 4 : 4-орбита представлена на вставке рис. 9. Обратим внимание на тот факт, что в малой окрестности бифуркации точка экстремума (префокальная точка) для 4 : 4-орбиты практически совпадает с сингулярной точкой (фокальной точкой) материнской 2 : 2-орбиты. Другими словами, фокальная точка передается по наследству от материнской орбиты к дочерней. Однако при отходе от точки бифуркации вверх по энергетической шкале происходят смещение префокальной точки 4 : 4-орбиты к противоположной (на этот раз верхней) каустике и превращение ее в фокальную при очередной бифуркации удвоения. В то же время касательная фокальная точка 2 : 2-орбиты превращается в пару трансверсальных фокальных точек, лежащих вблизи верхней каустики.

Представленные на рис. 10 функции $D_{II}(T)$ для 4 : 4- и 2 : 2-орбит при энергии $E = 0.02380$ а.е. иллюстрируют процесс стабилизации 4 : 4-орбиты и процесс стохастизации 2 : 2-орбиты с ростом энергии. Для 2 : 2-орбиты очевидна инверсия функции $D_{II}(T)$ при $T = 10$, для 4 : 4-орбиты видны два акта инверсии: первый происходит при $T = 6$, а второй – при $T = 14$. Эти моменты времени соответствуют повторному прохождению системой фокальных точек 2 : 2-орбиты, лежащих вблизи нижней левой точки поворота. Следствием нарушения периодичности D-функций оказывается появление в интервале от $T = 6$ до $T = 10$ и от $T = 13$ до $T = 15$ светлых сегментов в траектории. Во всех этих аспектах очевидно повторение рассмотренного ранее сценария изменений, происходящих с бифуркационными 1 : 1- и 2 : 2- орбитами.

Бифуркации удвоения 4 : 4 ⇒ 8 : 8

Рассмотрение каскада бифуркаций удвоения, происходящих с 1 : 1-орбитой, мы закончим бифуркацией 4 : 4 ⇒ 8 : 8, которая происходит при энергии $E = 0.023856$ а. е. Функции $D_I(T; n)$ для материнской 4 : 4-орбиты представлены на рис. 11, из которого следует, что в момент бифуркации, наряду с касанием $D_I(T; n)$ нуля в точке $T = 2.5$, происходит касание и в точке $T = 0$. Касание нуля при $T = 2.5$ структурно устойчиво, поскольку его положение мало меняется при изменении энергии. Назовем соответствующие фокальные точки устойчивыми. Положение же второго касания при $T = 0$ очень критично к вариации энергии, и поэтому естественно назвать соответствующую фокальную точку неустойчивой. Отметим, что в точке 4 : 4 ⇒ 8 : 8 бифуркации практически вся

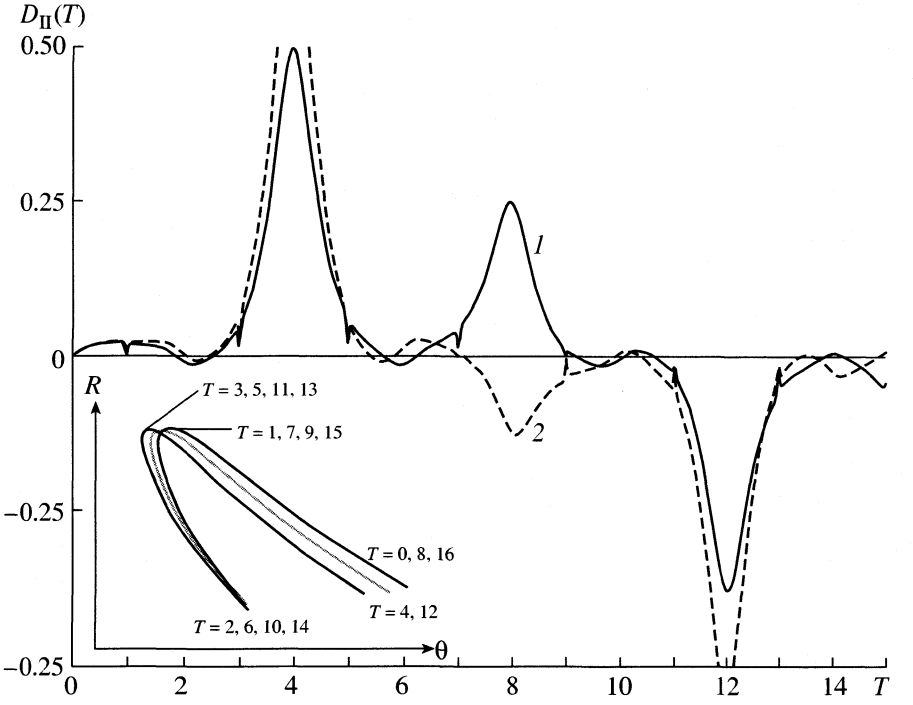


Рис. 10. Зависимости от времени функции $D_{II}(T)$ для материнской 2 : 2- (*1*) и дочерней 4 : 4- (*2*) орбит при энергии E = = 0.02380 а. е., лежащей выше точки бифуркации 2 : 2 ⇒ 4 : 4. На вставке изображены 4 : 4- и 2 : 2-орбиты, причем нечетным значениям времени T соответствует прохождение верхней точки поворота, а четным – прохождение нижних точек поворота 4 : 4-орбиты.

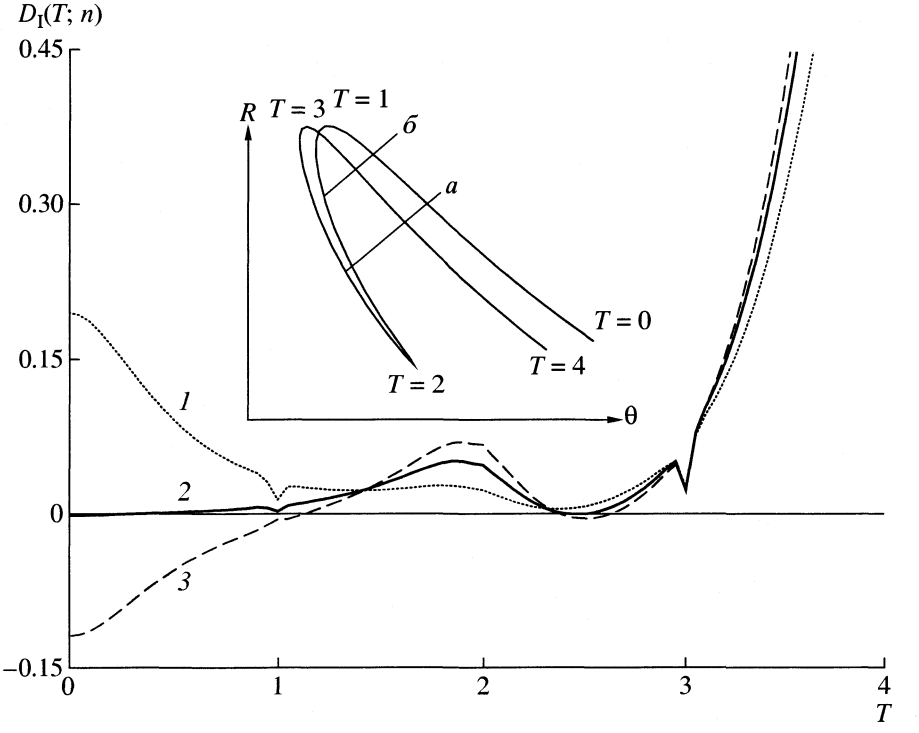


Рис. 11. Функции $D_I(T; n)$ материнской 4 : 4-орбиты ниже точки бифуркации при энергии E = 0.02380 а. е. (*1*); в точке бифуркации 4 : 4 ⇒ 8 : 8 при энергии E = 0.023856 а. е. (*2*); выше точки бифуркации при энергии E = 0.02390 а. е. (*3*). На вставке изображена 4 : 4-орбита и отмечены положения двух рожденных при бифуркации фокальных точек стабильной (*а*) и нестабильной (*б*).

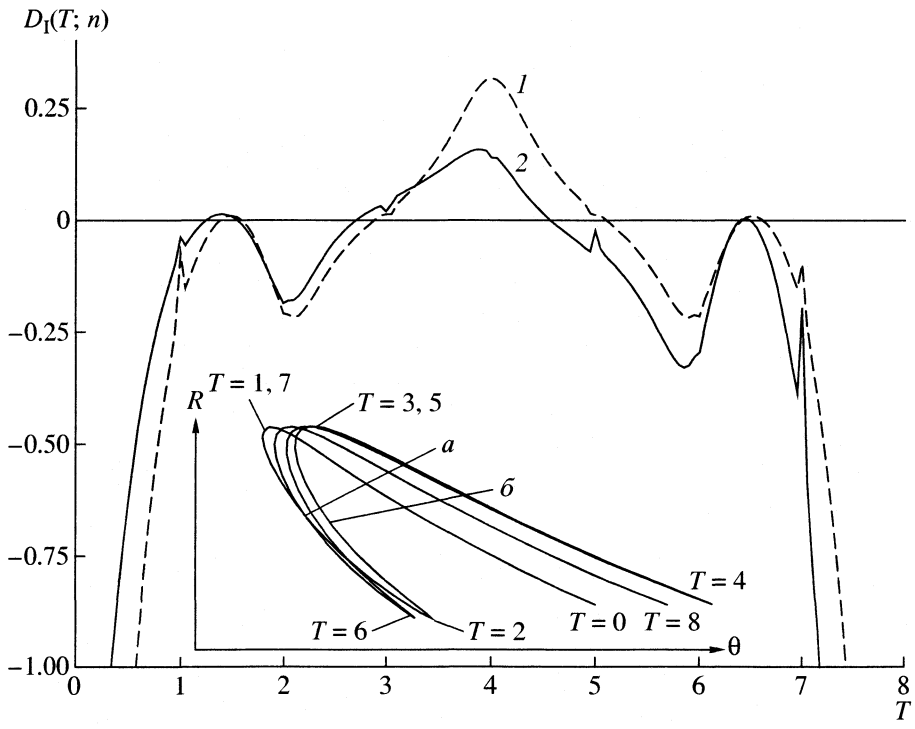


Рис. 12. Функции $D_I(T; n)$ для второго повторения ($n = 2$) материнской 4 : 4-орбиты (*1*); для первого повторения ($n = 1$) дочерней 8 : 8-орбиты выше точки бифуркации при энергии $E = 0.02395$ а. е. (*2*). На вставке изображены 8 : 8-орбита с отнесением времен прохождения верхних и нижних точек поворота и положения, рожденные при бифуркации 4 : 4 ⇒ 8 : 8 фокальных точек: двух стабильных (*а*) касательных при $T = 1.5$ и $T = 6.5$ и двух нестабильных (*б*) трансверсальных при $T = 2.5$ и $T = 4.5$.

материнская орбита дает большой вклад в амплитуду волновой функции.

На рис. 12 приведены функции $D_I(T; n)$ для дочерней 8 : 8-орбиты, момент времени $T = 4$ соответствует той точке на 8 : 8-орбите, которая лежит рядом с неустойчивой фокальной точкой 4 : 4-орбиты (ей соответствует $T = 0$ на рис. 11). Как и следовало ожидать, функция $D_I(T; n)$ для 8 : 8-орбиты почти симметрична относительно перпендикуляра, проходящего через $T = 4$ (время прохождения неустойчивой фокальной точки 4 : 4-орбиты). Влияние касательной фокальной точки материнской 4 : 4-орбиты выражается на зависимости $D_I(T; n)$ для дочерней 8 : 8-орбиты в появлении двух устойчивых касательных фокальных точек при $T = 1.5$ и $T = 6.5$. В свою очередь, из неустойчивой фокальной точки материнской 4 : 4-орбиты возникают две трансверсальные фокальные точки при $T = 2.5$ и $T = 4.5$ соответственно.

Таким образом, как и при бифуркации 2 : 2 ⇒ ⇒ 4 : 4, можно считать, что фокальные точки в каком-то смысле передаются по наследству от материнских орбит к дочерним. Как уже отмечалось, трансверсальные фокальные точки типичны для гиперболических орбит, которым свойственны в целом бóльшие значения D функций и, следовательно, бóльша расходимость потока. Здесь же на рис. 12 по всей длине орбиты за исключением ее концевых точек мы наблюдаем довольно малую амплитуду функции $D_I(T; n)$. Неожиданным может показаться и тот факт, что в точке $T = 4$, симметрично лежащей между двумя трансверсальными фокальными точками, амплитуда тоже мала. Такое явление можно объяснить эффектом взаимодействия соседних фокальных точек, характеризуемых разными знаками наклона $D_I(T; n)$. Как отмечалось ранее, функция $D_I(T; n)$ по существу определяет характеристики расходимости потока в фазовом пространстве, который, выйдя из определенной точки на орбите и сделав полный оборот вдоль орбиты, возвращается в исходную точку. При этом, если рассмотреть сегменты 8 : 8-орбиты вблизи трансверсальных фокальных точек при $T = 2.5$ и $T = 4.5$, то для точек, лежащих правее фокальной точки при $T = 2.5$, следует ожидать сильное расхождение $D_I(T; n)$ (производная $D_I(T; n)$ положительна и большая по величине).

Однако этого не происходит, наоборот, поток в значительной степени фокусируется еще до достижения $T = 4$. Можно полагать, что в силу детерминизма и непрерывности классического движения поток заранее "знает", что в интервале от $T = 2.5$ до $T = 4.5$ у него мало свободы, поскольку он должен полностью сфокусироваться в фокальной точке при $T = 4.5$. Ранее такой эффект наблюдался для касательных сопряженных точек. Ока-

зывается, что трансверсальные фокальные точки дочерних орбит, возникающие из неустойчивых фокальных точек материнских орбит, в этом смысле похожи на пары касательных фокальных и сопряженных точек. Другими словами, дефокусировка потока в первой фокальной точке компенсируется фокусировкой в соседней точке. Такая взаимная игра эффектов фокусировки–дефокусировки на соседних фокальных точках, является особенностью динамики вблизи бифуркационных орбит и служит общей причиной появления ярких сегментов на нестабильных бифуркационных траекториях, которые должны бы быть темными и давать вклад только в бесструктурный темный фон для плотности волновых функций.

Другие типы бифуркаций

Все приведенные выше выводы о специфике локализации квантовой плотности при бифуркациях удвоения периода остаются справедливыми и для других типов бифуркации. В частности для бифуркаций седло–узел, превращающих нестабильные орбиты в стабильные [1, 3, 8], можно сделать аналогичный вывод. Задолго до бифуркации в нестабильной орбите появляются элементы стабильности, вызванные изменением характера сопряженных точек и их взаимного расположения на орбите. Происходит перегруппировка трансверсальных сопряженных точек, приводящая к образованию пар касательных сопряженных точек. В результате тонкой взаимной игры эффектов фокусировки–дефокусировки на вновь образованных касательных сопряженных точках на орбите появляются сегменты траекторий, характеризуемые малыми значениям функции D, что соответствует появлению в данной области конфигурационного пространства сегмента траектории с большой амплитудой волновой функции. Таким образом, в соответствии с описанным ранее сценарием, на карте волновой функции, в целом характеризуемой бесструктурным темным фоном, образованном вкладом множества нестабильных орбит с очень малыми значениями амплитуд волновой функции, появляется яркая полоса, соответствующая тому сегменту нестабильной пребифуркационной орбиты, где появляются первые признаки (в смысле поведения D-функции) стабильной орбиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при бифуркациях удвоения рождаются столь важные для локализации фокальные и сопряженные точки. В результате тонкой взаимной игры эффектов фокусировки–дефокусировки на вновь образованных фокальных и сопряженных точках на орбите появляются сегменты траекторий с высокой концентрацией классической плотности в их окрестности или, что то же самое, сегменты траектории с большой амплитудой волновой функции. Процесс рождения и превращения фокальных и сопряженных точек в каскаде бифуркаций происходит по вполне определенным правилам: фрактальность классической механики проявляется в том, что фокусирующие свойства материнской орбиты (наличие у нее фокальной точки) передаются, как бы по наследству, к дочерней орбите в виде так называемой префокальной точки, которая тоже обладает достаточной фокусирующей способностью и при бифуркации удвоения более высокого порядка превращается в фокальную точку. Относительно происходящих при бифуркациях изменениях геометрии фокальных и сопряженных точек можно считать, что вдоль цепи бифуркаций фокальные точки смещаются сначала с верхней каустики на нижнюю, а затем снова на верхнюю, параллельно изменяя фокусирующие свойства окружающего их пространства и, следовательно, изменяя картину распределения классической плотности, столь важную для эффекта квантовой локализации.

Каскад бифуркаций удвоения способен последовательно изменять фокусирующую способность нижней и верхней каустик, превращая фокусирующую каустику в дефокусирующую и наоборот. Как следствие резонансная компонента (стоячая волна в области бифуркации) для различных собственных состояний в интервале энергий, где происходят бифуркации, может иметь различную топологию.

Указанная выше специфика локализации классической и квантовой плотности для бифуркаций удвоения периода имеет место и для бифуркаций седло–узел, превращающих нестабильные орбиты в стабильные [1, 3, 8]. Можно сделать общий вывод о том, что, независимо от периода орбиты и типа происходящей с ней бифуркации, все указанные выше выводы о специфике аккумуляции квантовой плотности вдоль периодических орбит остаются неизменными. Другими словами, квантовое проявление бифуркаций носит универсальный характер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33279).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zembekov A.A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 8842.
2. *Zembekov A.A.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 7163.
3. *Zembekov A.A.* // Ibid. 1992. V. 45. P. 7036.
4. *Sachrajda A.S., Ketzmernick R., Gould C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1948.
5. *Fromhold T.M., Wilkinson P.B., Hayden R.K. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 155312.

6. *Takagaki Y., Ploog R.Y.* // Ibid. 2000. V. 61. P. 4457.
7. *Luna-Acosta G.A., Mendes-Bermudes G.A., Izrailev F.M.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 36206.
8. *Zembekov A.A., Borondo F., Benito R.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 7934.
9. *Borondo F., Benito R.M., Zembekov A.A.* // Ibid. 1996. V. 105. P. 5068.
10. *Gutzwiller M.C.* // J. Math. Phys. 1971. V. 12. P. 343.
11. *Zembekov A.A.* // Chem. Phys. Reports. 2001. V. 19. P. 1783.
12. *Mehlig B., Mueller K., Eckhardt B.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 5272.
13. *Einstein A.* // Verh. Deutch. Phys. Ges. 1917. V. 19. P. 82.
14. *Brillouin M.L.* // J. de Phys. (Ser. 6). 1926. V. 7. P. 353.
15. *Keller J.B.* // Ann. Phys. (N. Y.). 1958. V. 4. P. 180.
16. *Maslov V.P., Fedoriuk N.V.* Semiclassical Approximation in Quantum Mechanics. Reidel. Dordrect, 1981.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 744–753

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 53.03+537.533.2+546.29–14

ЭНЕРГИИ ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2004 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

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

Интерпретированы результаты экспериментов с захватом электронов в конденсированных средах инертных газов и появлением в них избыточных электронов. Использовано представление о локализованном состоянии избыточного электрона в среде и показано, что его энергия является суммой энергии E_r связанного (на короткое время) состояния электрона с атомом и энергии электронной поляризации E_p атомов среды зарядом локализованного электрона. Получена формула, выражающая E_p через плотность среды и электронную поляризуемость атомов. Установлено, что параметр V_0, определяемый экспериментально как разность работ выхода электрона из электрода в среду и вакуум, представляет энергию локализованного состояния электрона в среде. Из соотношения $V_0 \cong \cong E_r + E_p$ по известным значениям V_0 и вычисленным энергиям E_p определены величины E_r для атомов инертных газов.

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА С АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ, НЕ ИМЕЮЩИМИ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ

В литературе крайне редко обсуждается вопрос о короткоживущих состояниях, возникающих после прилипания электрона к атому или молекуле, когда эти атомы и молекулы не имеют сродства к электрону. Само существование таких состояний было большой неожиданностью для квантовой теории. Впервые подобное состояние было обнаружено в 1963 г. в экспериментах по прохождению пучка электронов через газ атомов гелия [1]. При энергиях электронов ~19.4 эВ в развертке тока упруго рассеянных электронов наблюдался резкий провал с шириной ~0.1 эВ и относительной амплитудой ~14%. Обнаруженная аномалия свидетельствовала о существовании связанного короткоживущего состояния He^-. Через 10 лет в большом обзоре Шульц [2] подробно обсудил представление о связанном состоянии атома с электроном, которое имеет определенную энергию E_r (относительно энергии атома, $E_r > 0$) и конечное время жизни τ_r. Такое состояние он предложил называть "резонансом". В книге Месси [3] эти состояния называются "автоотрывными".

Согласно классификации Шульца, все резонансы с наименьшими энергиями, которые наблюдались в экспериментах с рассеянием электронов на атомах инертных газов, являлись состояниями аниона, образованными на основе однократно возбужденного состояния атома. Их энергии были относительно велики (7–20 эВ). Исследовать рассеяние электронов с небольшими энергиями (~1 эВ) практически невозможно. Поэтому методами рассеяния электронов найти резонансы в области небольших энергий не удается. Мы полагаем, что существование резонансов с небольшими энергиями (~1 эВ) на основе невозбужденных состояний атомов и молекул *без сродства к электрону* является важным элементом при создании теоретических представлений о процессах с участием электрона в молекулярных средах и в конденсированных фазах атомов инертных газов. Представление о резонансах использовано в настоящей работе. Сначала напомним, как эти представления были использованы при решении проблемы сольватированных электронов в воде.

ИЗБЫТОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ВОДЕ

В работе [4] была развита теория избыточных электронов в воде. Предполагалось, что избыточный электрон может находиться на молекуле воды в течение короткого времени. Тем самым было использовано представление о резонансе на основе невозбужденного состояния молекулы воды. Энергия этого резонанса $E_r(H_2O)$ (связанного состояния молекулы воды с электроном) была оценена нами из квантового расчета: $0 < E_r(H_2O) \le 0.3$ эВ (относительно энергии основного состояния H_2O).

Важным элементом нашей теории сольватированных электронов было представление о том, что избыточные электроны в воде описываются плотностью $\rho_e(E)$ распределения по энергиям E, которую имеет электрон, находящийся в воде на одной из молекул. (Фактически E – энергия всех молекул воды с лишним электроном, находящимся на одной из молекул. В теории описывается не отдельный электрон, а рассматривается характеристика (плотность) всех избыточных электро-

нов.) Была развита дискретная модель воды, состоящей из молекул воды с электронной поляризуемостью и постоянным дипольным моментом. Из-за наличия постоянных дипольных моментов у молекул вода (как жидкость) электростатически неоднородна, так как для любой мгновенной конфигурации постоянных диполей локальные электростатические потенциалы на молекулах различаются. В итоге плотность распределения молекул воды по энергиям E, которые имел бы на этих молекулах пробный единичный заряд, имеет вид [4, 5]:

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\exp\{-(E - E_p - E_r)^2/2\sigma^2\}, \quad (1)$$

где вклад электронной поляризации всех молекул жидкости в электростатическую энергию электрона, локализованного на некоторой молекуле, $E_p = -1.32$ эВ и $\sigma = 0.6$ эВ. (параметр σ, пропорциональный величине μ постоянного дипольного момента молекулы воды: $\sigma \cong k\mu$, k – размерная константа).

Функция (1) имеет максимум при

$$E = E_{max} = E_r + E_p. \quad (2)$$

Оценить E_r из анализа экспериментальных данных для воды не удалось, и поэтому мы при первом изложении теории [4] полагали эту величину равной нулю.

Если избыточные электроны мгновенно появляются в воде (после очень короткого лазерного импульса), то в первое мгновение распределение электронов по энергиям $\rho_e^0(E)$ определяется плотностью (1):

$$\rho_e^0(E) \cong \rho(E). \quad (3)$$

Из формулы (1) видно, что в воде существует много молекул с разными энергиями для электрона, которые он бы имел, если бы оказался на этих молекулах. Распределение (3) не является оптимальным для избыточных электронов. Поэтому электроны сразу после своего появления начинают "перепрыгивать" на более выгодные по энергиям молекулы, так что плотность распределения электронов по энергиям зависит от времени t: $\rho_e^t(E) \neq \rho_e^0(E)$. Это является причиной сильного изменения спектра поглощения воды в интервале времени от 0 до 2 пс. Поглощение света в воде с избыточными электронами объясняется тем, что при поглощении квантов $\hbar\omega$ происходят переходы избыточных электронов между молекулами, локальные потенциалы которых отличаются на величину $\hbar\omega$. Спектр поглощения воды с избыточными электронами выражен в [4] через функции $\rho_e^t(E)$ и $\rho(E)$. Через 2 пс после появления избыточных электронов в воде спектр поглощения практически не изменяется. С этого момента плотность распределения $\rho_e^t(E)$ ($t \geq 2$ пс), по-видимому, не изменяется в течение того времени, пока в воде сохраняются избыточные электроны, т.е. ~1.1 мс [4, 6]. Максимум распределения $\rho_e^t(E)$ ($t \geq$ ≥ 2 пс), по-видимому, расположен при $E = E_{max} - 3\sigma \cong -3.1$ эВ. Такое положение максимума согласуется с энергией связи или энергией вертикального отрыва (E_v) сольватированного электрона, которая найдена экспериментально (3.3 эВ, см. [7, 8] и литературу там).

Время пребывания τ каждого электрона на молекуле воды ограничено; оно определяется временем жизни резонанса τ_r и процессами перескока электрона с молекулы на молекулу. Время τ не может быть больше 10 пс (времени дебаевской релаксации в воде). В противном случае окружающие анион H_2O^- молекулы успеют изменить свою ориентацию и увеличить энергию связи электрона так, что она значительно превысит экспериментальное значение $E_v = 3.3$ эВ.

В дополнение к результатам [4], приведем независимую оценку τ из анализа экспериментального спектра ЭПР для сольватированных электронов в воде. Известно соотношение для ширины линии δH анион-радикала в жидкости в том случае, когда электрон быстро (с некоторым характерным временем τ) перескакивает с молекулы на молекулу, так что за время измерения он успевает побывать на многих молекулах, которые находятся в разных локальных полях [9]:

$$\delta H \approx \tau(\Delta H)^2, \quad (4)$$

где ΔH – ширина спектра сверхтонкой структуры аниона (молекулы с одним лишним электроном), а τ – среднее время перескока электрона между молекулами или среднее время пребывания электрона на молекуле в жидкости. Применим (4) для оценки δH в случае сольватированного электрона в воде. Из соотношения $\hbar\omega = 2\beta H$, где $\beta = 9.273 \times$ $\times 10^{-21}$ эрг/Э, находим время T, которое эквивалентно $\Delta H = 1$ Э: $T^{-1} = 2.81 \times 10^6$ с$^{-1}$. Пусть $\Delta H \cong 100$ Э и $\tau \cong 10$ пс, тогда $\delta H = \tau(\Delta H)^2 \simeq (100\text{ Э})(100 \times 2.81 \times$ $\times 10^6 \times 10^{-11}) = 0.28$ Э.

Экспериментальное значение $\delta H_{exp} \leq 0.5$ Э [6] находится в хорошем согласии с нашей оценкой и подтверждает гипотезу [4] о блуждающем в воде избыточном электроне со средним временем пребывания на одной молекуле воды, которое меньше времени дебаевской релаксации: $\tau < 10$ пс.

В рамках дискретной модели вещества мы вычислили также пороговую энергию фотонов, при которой в воде появляются сольватированные электроны: $\hbar\omega_{th} \cong 6.5$ эВ [4]. Тем самым получено объяснение известного экспериментального значения для порога: $\hbar\omega_{th}^{exp} \cong 6.5$ эВ [6]. Вычисленный нами спектр поглощения воды с избыточны-

ми электронами в первое мгновение их появления ($t = 0$) имеет вид [4]:

$$\alpha(\hbar\omega) = F\omega^{-1}\exp[-(\hbar\omega)^2/4\sigma^2]. \quad (5)$$

Вычисленный спектр (5) соответствует экспериментальному [10] при $t = 0$ пс в виде сильно убывающей экспоненты в области от 1 до 3 эВ. Такой нетипичный по форме спектр поглощения для "первого мгновения" не объяснен ни в одной из существующих теорий сольватированного электрона в жидкостях. Почти количественное воспроизведение основных экспериментальных зависимостей для сольватированного электрона в воде и общий характер исходных положений теории, развитой в [4], и позволяют использовать основные положения и результаты этой теории в настоящей работе при рассмотрении избыточных электронов в конденсированных средах инертных газов.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Конденсированные среды (или просто *среды*), которыми мы интересуемся, состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками и с отрицательным сродством к электрону. В некотором смысле рассматриваемые системы очень просты. Однако физические свойства этих систем с лишними электронами обычно рассматривались с помощью слишком простых моделей, которые не учитывают наличия автоотрывных состояний у анионов или резонансов. Простые модели рассматривают избыточный электрон и среду как две различные сущности. В действительности электрон всегда помнит о своей тождественности с другими электронами среды. Электроны, попадающие в среду, могут: 1) испытывать соударения с атомами, уменьшать свою энергию и покидать среду; 2) на короткое время присоединяться к электронам некоторого атома, образуя автоотрывные состояния аниона или резонансы, если энергии электронов имеют определенные значения. Электроны из автоотрывных состояний одних атомов могут попасть на другие атомы, в автоотрывные состояния их анионов, или покинуть среду.

Подчеркнем, что все электроны (с энергиями меньше энергий возбуждения атомов) отталкиваются от атомов среды. Только часть электронов с *некоторыми энергиями* может "застрять" в среде в локальных состояниях, связанных с наличием у анионов резонансов с определенной энергией. Именно эти электроны мы называем избыточными электронами среды. Если на среду в течение некоторого времени падает поток электронов, то сквозь нее могут проходить электроны, которые не связываются со средой. При определенных условиях эксперимента они могут вносить вклад в измеряемый ток или, потеряв часть своей энергии, превратиться в избыточные электроны среды.

Не следует представлять процессы с "проходящими сквозь среду" электронами в деталях (точнее, с *ненаблюдаемыми* деталями), так как подобные представления являются, как правило, классическими, а электрон – квантовая частица: у него нет траектории, нет координаты, зависящей от времени; нет "потенциала взаимодействия электрона с атомом" (вместо такого потенциала есть соответствующий оператор); электроны не находятся и не летают между атомами. Покидая среду (или влетая в нее), электроны не преодолевают поверхность раздела среды с вакуумом как некий потенциальный барьер определенной энергии и т.д. При интерпретации экспериментов следует не использовать подобные понятия, а поступать в соответствии с квантовой механикой. В квантовой механике принято задавать начальное состояние системы с электроном и конечное состояние, а затем вычислять вероятность перехода из одного состояния в другое. Никаких деталей "движения" электрона из одного состояния в другое просто не существует. В настоящей работе мы постараемся не использовать классические представления об электроне в среде, которые характерны для *простых моделей* типа популярной модели избыточного электрона, локализованного в пузырьке в жидком гелии [11].

Сначала мы рассмотрим локализованное состояние избыточного электрона в среде, волновую функцию этого состояния и энергию. Далее получим общую формулу для энергии E_p электронной поляризации среды зарядом, локализованном на некотором атоме. Затем обсудим эксперименты по измерению работы выхода электрона в конденсированную среду инертных газов и установим связь параметра V_0 с энергией локальных состояний избыточных электронов среды. Это позволит определить значения $E_т$ для пяти атомов инертных газов. И, наконец, мы проинтерпретируем результаты некоторых экспериментов с захватом электронов в каплях жидкого гелия.

Локализованное состояние среды с избыточным электроном, его волновая функция и энергия

Сначала напишем волновую функцию электронов для среды без лишнего электрона. Все электроны в среде принадлежат своим атомам, так что полная волновая функция электронов среды Ψ_{tot} является произведением волновых функций ψ_k отдельных атомов, каждый из которых содержит M электронов:

$$\Psi_{tot} = \prod_k \psi_k(r_1, r_2, \ldots, r_M), \quad (6)$$

где r_i обозначает координату (пространственную и спиновую) i-го электрона. Волновую функцию такого типа впервые написал Френкель [12]. Это *точная* волновая функция, когда атомы далеко друг от друга, и *приближенная* волновая функция для атомов в кристалле или жидкости. Степень приближения выясняется в процессе работы с такой функцией.

Когда в среду попадает электрон и остается там в качестве избыточного электрона, он присоединяется к электронам одного из атомов, образуя автоотрывное состояние его аниона. Волновая функция электронов среды с электроном, локализованном на j-м атоме, имеет вид:

$$\Psi_{\text{tot}}^{(-)} = \\ = \psi_j^{(-)}(r_1, r_2, \ldots, r_M, r_{M+1}) \prod_{k \neq j} \psi_k(r_1, r_2, \ldots, r_M) \quad (7)$$

или в краткой записи

$$\Psi_j^{(-)} = \psi_j^{(-)} \prod_{k \neq j} \psi_k. \quad (8)$$

Волновая функция

$$\psi_j^{(-)}(r_1, r_2, \ldots, r_M, r_{M+1}) = \psi_j^{(-)} \quad (9)$$

является волновой функцией резонанса аниона с энергией E_r и временем жизни τ_r. В принципе следовало бы написать более сложные, чем (7) или (8), формулы, так как избыточных электронов в среде много. Ради простоты записи мы ограничимся формулами (7) и (8) с одним избыточным электроном, тем более, что предполагается малая концентрация избыточных электронов в среде. Конкретный вид волновой функции (9) нам здесь не потребуется. Это такая же локализованная функция как атомная функция ψ_k, только для другого числа электронов. Проблема вычисления функций (9) обсуждается в [3].

Вследствие большого числа соседних атомов, на которые может перепрыгнуть избыточный электрон из автоотрывного состояния аниона, время жизни этого электрона в среде τ_m многократно возрастает: $\tau_m \gg \tau_r$. Энергия среды с избыточным электроном увеличивается на E_r и уменьшается на величину энергии электронной поляризации $E_p(j)$ атомов среды. Таким образом, локализованное состояние среды с избыточным электроном на j-м атоме характеризуется определенным расположением атомов в окрестности аниона j в некоторый момент времени t и энергией

$$E_{\text{loc}}(j) = E_r + E_p(j). \quad (10)$$

Так как $E_r > 0$ и $E_p(j) < 0$, то знак $E_{\text{loc}}(j)$ зависит от величины слагаемых в (10).

В настоящей работе нас будут интересовать энергии локализованных состояний избыточных электронов в *начальный* момент их появления в среде ($t = 0$), когда присутствие заряда еще не повлияло на расположение атомов около избыточного электрона, т.е. *до процессов сольватации*. В этот момент энергии поляризации $E_p(j)$ и энергии локализованных состояний $E_{\text{loc}}(j)$ определяются начальным расположением атомов среды.

Энергии электронной поляризации среды локализованным избыточным электроном

Вычисления локальных потенциалов на атомах проводились с помощью ЭВМ для кластеров из N атомов в модели дискретной среды с точечными зарядами и точечными индуцированными диполями. Уравнения для индуцированных дипольных моментов **d** и выражение для электростатической энергии E_p атомов, находящихся во внешнем поле **F**, имеют следующий вид [5, 13]:

$$\mathbf{d} = \alpha\mathbf{F} - \alpha\mathbf{M}\mathbf{d}, \quad (11)$$

$$E_p = -(1/2)\mathbf{F}\mathbf{d}. \quad (12)$$

Здесь **d** – $3N$-вектор индуцированных дипольных моментов на атомах: $\mathbf{d} = (d_{x1}, d_{y1}, d_{z1}, \ldots, d_{xi}, d_{yj}, d_{zj}, \ldots)$; **F** – $3N$-вектор внешних электрических полей на атомах. Локальное электрическое поле F_{vi} ($v = x, y, z$) на атоме i создается зарядом электрона, который помещен на тот атом, на котором вычисляется локальный потенциал или электростатическая энергия E_p кластера с электроном. Далее, **M** – тензор взаимодействия дипольных моментов:

$$M_{ij} = [R_{ij}^2\mathbf{I} - \mathbf{R}_{ij} \times \mathbf{R}_{ij}]/R_{ij}^5, \\ M_{ij} = M_{ji}, \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \quad R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}|, \quad i \neq j. \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots \mathbf{R}_i, \ldots \mathbf{R}_N)$ – $3N$-вектор координат атомов, **I** – единичная $3N \times 3N$ матрица. Значения **d** находятся из уравнений (11), которые решаются методом итераций. Энергия E_p вычисляется по формуле (12).

Расчет энергии поляризации среды с зарядом на атоме, или локального потенциала. Мы рассмотрели два варианта оценки энергии поляризации $E_p(j)$ среды с электроном на j-м атоме. В первом варианте все атомы располагаются в узлах гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки с координатами $\mathbf{R}_k$. Выбор ГЦК-решетки удобен во многих отношениях [8], а величина $E_p(j)$ слабо зависит от типа решетки. Постоянная a ГЦК-решетки связана с плотностью жидкости ρ простым соотношением:

$$a^3 = 40M_A/6.0221\rho, \quad (14)$$

где M_A – массовое число атома, ρ выражено в г/см^3; a – в Å. Основные параметры, которые характеризуют различные среды и атомы, из которых они состоят, приведены в табл. 1.

Во втором варианте атомы имеют координаты $\mathbf{R}_k + \delta\mathbf{R}_k$, где $\delta\mathbf{R}_k$ – вектор, направление которого

Таблица 1. Характеристики атомов и конденсированных сред, построенных из них

Атом	M_A	α	R_0	d	ρ
He	4.0039	1.3834	1.278	2.18	0.145
Ne	20.179	2.68	1.60	4.50, 3.60	1.507, 1.207
Ar	39.948	11.08	1.92	2.49, 2.11	1.65, 1.401
Kr	83.8	16.74	1.98	2.23, 1.55	3.1, 2.155
Xe	131.29	27.06	2.18	1.56, 1.37	3.4, 2.987

Обозначения: M_A – массовое число атома, α – электронная поляризуемость атома, а. е.; R_0 – ван-дер-ваальсов радиус атома, Å; d – атомная плотность вещества, 10^{22}/см^3; ρ – плотность вещества, г/см^3.

выбирается *случайным образом*, а длина выбирается *случайным образом* из интервала (0, Δ): $0 < |\delta\mathbf{R}_k| < \Delta$. Параметр Δ определяется из уравнения

$$a/\sqrt{2} - 2\Delta = 2R_0, \qquad (15)$$

где $a/\sqrt{2}$ – расстояние между центрами ближайших атомов в ГЦК-решетке, $2R_0$ – минимальное допустимое расстояние между центрами атомов. В качестве R_0 выбран ван-дер-ваальсов радиус атома.

В рассматриваемых вариантах атомы в среднем равномерно заполняют объем среды; конфигурации атомов не оптимальны по полной энергии кластера, которая вообще не рассматривается; соотношение (15) не позволяет атомам при случайном задании их координат чрезмерно сближаться.

Расчеты энергии E_p проведены для двух случаев. В первом случае заряд располагался на центральном атоме шара, состоящего из N атомов (соответствующая энергия обозначена $E_B(N)$). Во втором случае заряд располагался на центральном атоме экваториальной плоскости шара, у которого удалены все атомы выше этой плоскости (энергия $E_S(N)$, где N – суммарное число атомов в полусфере и в экваториальной плоскости). При $N \longrightarrow \infty$ эти два случая отвечают ситуации с электроном, который локализован в объеме среды и на ее поверхности соответственно.

Расчет энергии поляризации для жидкого гелия. Электронная поляризуемость атома гелия α = 1.383 а. е. Параметр ГЦК-решетки a = = 10.73556 а. е. соответствует (по формуле (14)) средней плотности ρ = 0.145 г/см^3. Для энергии электронной поляризации (эВ) при $N > 30$ получили зависимость

$$E_B(N) = -0.1388 + 0.1748/N^{1/3}, \qquad (16)$$

$$E_S(N) = -0.0879 + 0.0819/N^{1/3}. \qquad (17)$$

При расчетах по второму варианту (с беспорядком в расположении атомов внутри каждой ячейки) параметр Δ = 1.39 а. е., при этом $E_B(1061)$ = = –0.1233 (дисперсия $\sigma_2 = 0.0047$), $E_S(580) = -0.07937$ (дисперсия $\sigma_2 = 0.00398$). Мы вычислили значения $E_B(1061)$ и $E_S(580)$ по первому варианту с помощью формул (16) и (17) и нашли, что они практически совпадают со средними значениями, полученными во втором варианте. Поэтому для вычисления средних локальных потенциалов можно использовать первый вариант (атомы расположены в узлах ГЦК-решетки). Предельные значения $E_B(N)$ и $E_S(N)$ при $N \longrightarrow \infty$ обозначим E_B и E_S соответственно. В результате средний локальный потенциал на атоме внутри жидкого гелия $E_B = -0.14$ эВ (см. формулу (16)) и на поверхности жидкости (при той же плотности!) $E_S = -0.09$ эВ (см. формулу (17)).

Общие формулы для средней энергии поляризации среды с зарядом на атоме. Мы провели расчеты для конденсированных сред, состоящих из атомов Ne, Ar, Kr, Xe, по схеме, описанной в предыдущем разделе для жидкого гелия. Полученные значения E_B и E_S приведены в табл. 2. Величина дисперсии для всех сред примерно одинакова (σ ≈ 0.01 эВ). В результате оказалось, что энергии E локальных состояний для атомов *внутри среды* характеризуются очень узким распределением с плотностью:

$$\rho_{med}(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\exp\{-(E - E_B - E_r)^2/2\sigma^2\}, \qquad (18)$$
$$\sigma \approx 0.01 \text{ эВ}.$$

В случае воды ширина распределения по энергиям локальных состояний (формула (1)) на два порядка больше; она обусловлена хаотическими ориентациями постоянных дипольных моментов. В формуле (18) величина параметра σ определяется неоднородностями локальных потенциалов на атомах вследствие неупорядоченного расположения атомов в жидкости или твердом веществе. Мы полагаем, что вклад в σ от ширины резонанса мал: $\sigma_r \cong \hbar/\tau_r < 0.01$ эВ.

Получим общие формулы, которые выражают значения средних локальных потенциалов на

Таблица 2. Характеристики конденсированных сред и энергии нестабильных связанных состояний электрона с атомом ($E_г$, эВ)

Атом	d	$-E_B$	$-E_S$	V_0	$E_г$
He	2.18	0.14	0.09	+1.3 [23, 24]	1.44
				+1.25 [27]	1.39
				+1.29 [28]	1.43
Ne	4.50	0.64	0.42		
	3.60	0.49	0.32	+0.67 [15]	1.16
Ar	2.49	1.05	0.73	−0.6 [21, 22]	0.45
	2.11	0.87	0.60	−0.20 [15]	0.67
Kr	2.23	1.26	0.91	−0.33 [21]	0.54
	1.55	0.85	0.59	−0.40 [15]	0.45
Xe	1.56	1.22	0.90		
	1.37	1.08	0.77	−0.67 [15]	0.41

Обозначения: E_B – средний локальный потенциал атома внутри среды, эВ; E_S – средний локальный потенциал атома на поверхности среды, эВ; V_0 – энергия, необходимая для переноса электрона из вакуума в среду, эВ.

атомах внутри среды (E_B) и на ее поверхности (E_S) через плотность и электронную поляризуемость атомов. Решение уравнения (11) запишем в следующем виде:

$$\mathbf{d} = \alpha(\mathbf{I} + \alpha\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}.$$

Тогда из (12) имеем

$$E_p = -(\alpha/2)\mathbf{F}(\mathbf{I} + \alpha\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}.$$

Введем "безразмерные" величины $\mathbf{f} = a^2\mathbf{F}$ и $\mathbf{m} = a^3\mathbf{M}$. Тогда

$$\begin{aligned} E_p &= -(\alpha/2a^4)\mathbf{f}(\mathbf{I} + \alpha/a^3\mathbf{m})^{-1}\mathbf{f} = \\ &= -(x/2a)[\mathbf{ff} - x\mathbf{fmf} + x^2\mathbf{fm}^2\mathbf{f} - x^3\mathbf{fm}^3\mathbf{f} + \\ &\quad + x^4\mathbf{fm}^4\mathbf{f} - x^5\mathbf{fm}^5\mathbf{f} + \ldots] = \hat{E}(x)x/a \end{aligned} \qquad (19)$$

или

$$E_p = \hat{E}(x)x/a, \qquad (20)$$

где $\hat{E}(x)$ – некоторая универсальная функция от безразмерного параметра $x = \alpha/a^3$ (определяется разложением (19), которое можно использовать для вычисления $\hat{E}(x)$). Напомним, что рассматривается кластер в виде шара из атомов, которые расположены в узлах ГЦК-решетки. В этом случае **f** и **m** в формулах (19) и (20) имеют определенные значения.

Найдем $\hat{E}(x)$ другим способом. Рассмотрим полученные ранее и приведенные в табл. 2 величины E_B как значения универсальной функции $\hat{E}_B(x)$ (см. формулу (20)) для разных параметров x из интервала $0 < x < 0.016$. В этом интервале функцию $\hat{E}_B(x)$ зададим в виде

$$\hat{E}_B(x) = C_1/(1 + xC_2). \qquad (21)$$

Параметры C_1 и C_2 определим по методу наименьших квадратов из условия, что с помощью формулы (20) вычисляются известные значения E_B (см. табл. 2) для средних локальных потенциалов на атомах внутри среды. Мы нашли, что $C_1 = -1377.5$ и $C_2 = 29.99$. Заметим, что параметрический вид функции (21) обусловлен матричным представлением этой функции в (19). Общую формулу для средних локальных потенциалов на атомах внутри среды запишем в следующем виде (в эВ):

$$E_B(\alpha, d) = -0.0367\alpha d^{4/3}/(1 + 0.0111\alpha d), \qquad (22)$$

где введена атомная плотность (количество атомов в единице объема):

$$d = 400/a^3. \qquad (23)$$

В формулах (22) и (23) атомная плотность d выражена в единицах 10^{22}/см^3, постоянная ГЦК-решетки a – в Å, атомная поляризуемость α – в а. е.

Формула для локальных потенциалов (эВ) на атомах на поверхности среды получается аналогично и имеет вид

$$E_S(\alpha, d) = -0.0228\alpha d^{4/3}/(1 + 0.0059\alpha d). \qquad (24)$$

Можно проверить, что формулы (22)–(24) с большой точностью воспроизводят значения E_B и E_S из табл. 2.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ЗАХВАТОМ ЭЛЕКТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Фотоэмиссия электронов в среду из металлического электрода. Интерпретация параметра V_0 и определение величин E_r для атомов редких газов

Избыточные электроны в среде могут появиться после фотоэмиссии электронов из металлического электрода. Фотоэмиссия электронов используется в экспериментах по определению работы выхода электрона из металлического электрода в вакуум ϕ_{vac} и в среду ϕ_{med} (см. [14–22] и литературу там). Эти две величины отличаются на энергию, необходимую для переноса электрона из вакуума в среду (V_0)

$$V_0 = \phi_{med} - \phi_{vac}. \quad (25)$$

Поскольку электрон в среде может оказаться только в локализованном состоянии, которое было рассмотрено выше, то энергия, необходимая для переноса электрона из вакуума в среду (V_0), должна приближенно равняться энергии некоторого локализованного состояния (10):

$$V_0 \cong E_r + E_p(j). \quad j \in (J_{el}). \quad (26)$$

Здесь атомы j принадлежат некоторой группе атомов (J_{el}) вещества. Мы не будем рассматривать детали процесса фотоинжекции и приэлектродные явления (их учет может изменить оценки на 0.1–0.2 эВ), пренебрежем присутствием электрода и будем считать, что электроны локализуются на атомах внутри среды. В результате для оценок вместо (26) мы будем пользоваться формулой:

$$V_0 \cong E_r + E_B. \quad (27)$$

В литературе параметр V_0 называется наименьшей энергией распространенного, т.е. *нелокализованного*, состояния избыточного электрона. Другими словами, V_0 обычно считается энергией зоны проводимости (отсчитанной от энергии электрона в вакууме) [23, 24]. Однако в средах, электроны которых описаны волновыми функциями типа (7), нет делокализованных состояний электронов, не применимо описание с помощью зон как в простых металлах. Вместо этого в рассматриваемых средах имеется множество локализованных состояний с волновыми функциями (8) или (9). Их энергии лежат в *узком интервале значений*, которые характеризуются распределением с плотностью (18). Электроны в этих локализованных состояниях будут участвовать в процессах переноса электрона по прыжковому механизму:

$$\Psi_j^{(-)} \longrightarrow \Psi_k^{(-)} + \hbar\omega, \quad \hbar\omega = E_{loc}(j) - E_{loc}(k). \quad (28)$$

Таким образом, действительно имеется очень узкий интервал энергий *локализованных состояний*, между которыми происходят прыжки избыточных электронов при электропроводности; V_0 является средней энергией локализованных состояний. Процессы с испусканием фотона типа (28) происходят в первые мгновения после появления избыточных электронов в средах, когда электроны стремятся в места с меньшей энергией. В работе [4] был рассчитан спектр спонтанного излучения $dI(\omega)/d\omega$ избыточных электронов в воде для начального момента времени. При электропроводности процессы (28) происходят под влиянием электрического поля.

В экспериментах по определению ϕ_{med} и ϕ_{vac} измеряется ток, обусловленный транспортом зарядов между металлическим электродом (эмиттером) и коллектором. Обработка экспериментальных данных и определение ϕ_{med} и ϕ_{vac} проводятся по методике Фаулера [15–17] или другими методами [14, 17–22]. Особенность электродных методов определения V_0 (с помощью формулы (25)) состоит в том, что электроны инжектируются в жидкость в том же направлении, в котором измеряется ток. Когда между эмиттером и коллектором находится вакуум, ток во внешней цепи возникает вследствие квантовых скачков электронов из эмиттера на коллектор. Если плотность вещества между электродами велика, то вероятность прямых переходов электрона из эмиттера на коллектор пренебрежимо мала. В этом случае ток будет переноситься избыточными электронами, попавшими в среду, и только в этом случае справедливы формулы (26) и (27) (с точностью до поправок на приэлектродные явления). Методики определения значений ϕ_{med} не различают, какая часть тока связана с избыточными электронами в среде, а какая обусловлена прямыми переходами между электродами. При уменьшении плотности вещества между электродами часть тока от электронов, проходящих сквозь среду, увеличивается, измеряемая эффективная величина ϕ_{med} приближается к ϕ_{vac}, а параметр V_0, в согласии с (25), должен стремиться к нулю. Это и наблюдается экспериментально (см., например, [17]). Поэтому при определении E_r по формулам (27) мы будем использовать величины V_0, полученные в экспериментах с *плотными* жидкими или твердыми фазами.

В табл. 1 и 2 приведены плотности жидких и твердых сред и экспериментальные значения V_0, полученные при фотоинжекции электронов в соответствующие среды. С помощью формулы (27) были вычислены значения E_r для каждого атома

(см. табл. 2). Рассмотрим округленные значения E_r для атомов редких газов:

$$E_r(\text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}) = \\ = 1.4, 1.2, 0.6, 0.45, 0.40 \text{ эВ}. \quad (29)$$

Монотонное убывание E_r в ряду (29) естественно, так как с ростом числа электронов в атоме должна расти способность атома удерживать лишний электрон. Такая закономерность наблюдается, например, для атомов второй группы Периодической системы элементов: Mg, Ca, Sr, Ba. Анион Mg^- существует только короткое время в виде резонанса. Энергии сродства к электрону E_A для Ca, Sr, Ba равны [25]:

$$E_A(\text{Ca, Sr, Ba}) = 0.0193, 0.041, 0.108 \text{ эВ}, \quad (30)$$

Рост E_A в последовательности (30) и уменьшение E_r в ряду (29) – качественно правильные зависимости и косвенно свидетельствуют о разумности найденных нами значений E_r для атомов редких газов.

Эксперименты с захватом электронов в каплях жидкого гелия

В обзоре Нортби [26] рассмотрено много результатов экспериментальных работ, в которых изучались процессы с захватом электронов каплями жидкого гелия. С помощью развитой выше теории мы проинтерпретируем некоторые из них [27, 28].

Схема эксперимента в работах [27, 28] была примерно одной и той же: пучок капель жидкого гелия контролируемого размера с небольшой скоростью (~200 м/с) пересекал пучок электронов и попадал на детектор. Определялось количество капель с электроном в зависимости от средней энергии $\langle E_e \rangle$ электронов в пучке. В [27] пучки электронов имели симметричное распределение $f(|E_e - \langle E_e \rangle|)$ по энергиям электронов E_e с максимумом при $E_e = \langle E_e \rangle$; полная ширина на половине высоты $\delta E_{1/2}$ была чуть меньше 1 эВ. В [28] использовались пучки электронов с $\delta E_{1/2} \approx 0.25$ эВ. В методе скрещенных пучков [26–28] процессы образования избыточных электронов и их регистрации разделены по времени и пространству.

Если на среду падают электроны с энергией E_e, то с отличной от нуля вероятностью они могут стать избыточными электронами при условии (см. формулу (18)):

$$E_e \cong E_r + E_B \quad (31)$$

или при

$$E_e > E_r + E_B. \quad (32)$$

В случае (32) капля вещества должна быть достаточно большой для того, чтобы электрон мог уменьшить свою энергию в процессах рассеяния и радиационного торможения и при выполнении условия (31) иметь ненулевую вероятность остаться в капле в качестве избыточного электрона. Из этих соображений понятно также, почему величина V_0 – (формула (27)) барьер для электронов, попадающих в жидкий гелий и остающихся там (см. [28] и литературу там). Для электронов, которые проходят сквозь каплю и не остаются в ней, разумеется, никакого барьера нет. Преобладающая часть электронов будет рассеиваться на атомах гелия внутри капли и, не задерживаясь, покинет ее. Это полностью согласуется с известным утверждением о том, что преобладающее взаимодействие электрона и атома гелия является сильно отталкивательным и короткодействующим.

Таким образом, в очень маленьких каплях жидкого гелия для прилипания электрона к капле должно выполняться условие (31), а в больших каплях – (31) и (32). Это позволяет понять результаты экспериментов с электронами небольших энергий [27, 28].

Прежде всего объясним, почему в распределении по размерам заряженных капель, или ионов He_N^-, обнаружен порог ($N_{min} \cong 2 \times 10^5$ [27], $N_{min} \cong$ $\cong 0.75 \times 10^5$ [28]): не зарегистрированы ионы He_N^- с $N < N_{min}$. Радиус минимальной капли ~130 Å. Появление порога N_{min} обусловлено двумя причинами. Во-первых, малой вероятностью "прилипания" электрона к атому гелия даже при выполнении условия (31). При заданной интенсивности электронного пучка и некоторого размера капли $N < N_{min}$ количество атомов, мимо которых проходят электроны, по-видимому, недостаточно для реализации (с малой вероятностью) "прилипания" электрона к атому гелия и образования одного резонансного состояния He^-. Во-вторых, у избыточного электрона в капле должно быть большое число соседних атомов, на которые он может перескакивать из автоотрывного состояния одного аниона на другой атом. Только в этом случае время жизни такого электрона в среде τ_m многократно возрастет ($\tau_m \gg \tau_r$), и капля с лишним электроном долетит до детектора, не потеряв его в пути. Чтобы преодолеть ~0.2 м до детектора [27, 28], капле требуется ~10^{-3} с. Время жизни резонансного состояния He^-, по-видимому, гораздо меньше. Чтобы сохранить электрон в капле в течение 10^{-3} с, требуется достаточно большая капля, в которой $\tau_m \sim 10^{-3}$ с.

Теперь объясним экспериментальную зависимость количества I_m зарегистрированных заряженных капель с "магическим" (минимальным) размером $He_{N_{min}}^-$, от средней энергии $\langle E_e \rangle$ электронов в пучке [27] (объяснение в [27] основано на полуклассической модели электрона в пузырьке [11]).

В маленьких каплях жидкого гелия для прилипания электрона к капле его энергия E_e должна удовлетворять условию (31), которое следует из формулы (18). Проведем более строгое рассмотрение этого вопроса. Пусть на капли минимального ("магического") размера в течение некоторого времени (время прохождения капли сквозь электронный пучок) падает пучок электронов со средней энергией $\langle E_e \rangle$ и распределением $f(|E_e - \langle E_e \rangle|)$. Количество электронов в пучке с энергией E пропорционально $f(|E - E_e\rangle|)$. Количество локальных состояний в капле с энергией E пропорционально $\rho_{med}(E)$ (формула (18)). Вероятность того, что электроны с энергией E "останутся" в капле, пропорциональна произведению $f(|E - \langle E_e \rangle|)\rho_{med}(E)$. Суммируя эти вероятности по всем E, приходим к выражению для количества зарегистрированных заряженных капель в виде интеграла по E:

$$I_m(\langle E_e \rangle) \sim \int dE f(|E - \langle E_e \rangle|)\rho_{med}(E) \cong$$
$$\cong \int dE f(|E - \langle E_e \rangle|)\delta(E - E_B - E_r) = \quad (33)$$
$$= f(|\langle E_e \rangle - E_B - E_r|).$$

Здесь использовано, что $\rho_{med}(E)$ с большой точностью является δ-функцией. В согласии с (33), экспериментальная зависимость $I_m(\langle E_e \rangle)$ из [27] с большой точностью представляет функцию распределения электронов пучка $f(|\langle E_e \rangle - E_B - E_r|)$. Максимум $I_m(\langle E_e \rangle)$, являясь максимумом функции $f(|\langle E_e \rangle - E_B - E_r|)$, расположен при

$$\langle E_e \rangle = E_B + E_r.$$

Положение этого максимума при $\langle E_e \rangle = 1.25$ эВ [27] приводит к оценке $E_r = 1.39$ эВ (см. табл. 2). Полная ширина на половине высоты экспериментальной зависимости $I_m(\langle E_e \rangle)$ из [27] равна $\delta E_{1/2} \cong$ $\cong 0.85$ эВ, т.е. меньше 1 эВ, как и ожидалось для полной ширины на половине высоты для электронного пучка в [27]. Это подтверждает наши ожидания, что вклад в ширину распределения (18) от ширины резонанса очень мал. В противном случае $\rho_{med}(E)$ в отличие от δ-функции, имела бы заметную ширину, а $\delta E_{1/2}$ для $I_m(\langle E_e \rangle)$ была бы заметно больше, чем $\delta E_{1/2}$ для распределения электронов в пучке.

Отметим, что порог прилипания электрона к капле жидкого гелия, согласно [28], равен $1.29 \pm$ ± 0.05 эВ. По нашему мнению, это является современной оценкой величины V_0, для которой впервые была получена оценка $V_0 = 1.3 \pm 0.2$ эВ [23] методом фотоэмиссии электронов из металлического электрода.

В работе [28] обнаружено, что в больших каплях $\delta E_{1/2}$ для $I_m(\langle E_e \rangle)$ пропорциональна радиусу капли:

$$\delta E_{1/2} \approx \text{const} \times N^{1/3}. \quad (34)$$

После прохождения пучка электронов с энергиями $\langle E_e \rangle = 12$ эВ фиксировались ионы He_N^- с $N = 9.2 \times 10^6$.

Зависимость (34) качественно понятна. Потери энергии электрона в среде в процессах рассеяния и радиационного торможения пропорциональны пути, на котором эти потери происходят. Поэтому чем бóльшую энергию должен потерять электрон, тем больше должен быть размер капли. Подробное рассмотрение этих вопросов выходит за пределы данной работы.

Таким образом, нами показана плодотворность идеи о существовании в конденсированных средах инертных газов локализованных состояний избыточных электронов. Избыточные электроны на очень короткое время присоединяются к электронам атома и образуют (в течение этого времени) стационарное состояние. Такие состояния, характеризующиеся временем жизни и энергией, называются автоотрывными состояниями или резонансами. С помощью теории, развитой на основе этой идеи, удалось интерпретировать большое количество экспериментальных данных для избыточных электронов в жидких и твердых средах инертных газов.

Авторы благодарят Г.М. Жидомирова за обсуждение механизма обменного сужения спектра ЭПР сольватированных электронов.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schulz G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 104.
2. *Schulz G.J* // Revs. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 378.
3. *Месси Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
4. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
5. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
6. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
7. *Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3980.
8. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
9. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
10. *Migus A., Gauduel Y., Martin J.L., Antonetti A.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1559.
11. *Rosenblit M., Jortner J.* // Ibid. 1995. V. 75. P. 4079.
12. *Frenkel J.* // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 17.
13. *Stampfli P.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6024.
14. *Broomall J.R., Johnson W.D., Onn D.G.* // Phys. Rev. B. 14. 1976. V. 14. P. 2819.

15. *Tauchert W., Jungblut H., Schmidt W.F.* // Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 1860.
16. *Fowler R.G.* // Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 45.
17. *Reininger R., Asaf U., Steinberger I.T., Basak S.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 4426.
18. *Onn D.G., Silver M.* // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 295.
19. *W. von Zdrojewski, Rabe J.G., Schmidt W.F.* // Z. Naturforsch. 1980. B. 35A. P. 672.
20. *Reininger R., Asaf U., Steinberger I.T.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 287.
21. *Halpern B., Lekner J., Rice S.A., Gomer R.* // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 351.
22. *Gomer R.* // Australian J. Phys. 1960. V. 13. P. 391.
23. *Sommer W.T.* // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 271.
24. *Plenkiewicz B., Plenkiewicz P., Jay-Gerin J.P.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 163. № 6. P. 542.
25. *Berkovits D., Ghelberg S., Heber O., Paul M.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1997. V. 123. № 1. P. 515.
26. *Northby J.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 22. P. 10065.
27. *Jiang T., Kim C., Northby J.A.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 700.
28. *Henne U., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 9327.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 754–759

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ УРАНА(IV) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $HClO_4$

© 2004 г. С. В. Лотник*, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков****

**Башкирский государственный аграрный университет, Уфа*

***Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии*

E-mail: chemlum@ufanet.ru

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Обнаружен редкий пример ярко выраженного влияния гетерогенной гибели радикалов на поверхности стекла на кинетические и хемилюминесцентные параметры жидкофазной радикально-цепной реакции окисления U(IV) молекулярным кислородом. Установлено, что величина кинетического изотопного эффекта (k_H/k_D) и отношение выходов хемилюминесценции в обычных и дейтерированных растворах зависят от наличия стекла (шарики с R = 1 мм) в исследуемой системе: тефлоновый реактор, содержащий U(IV) и O_2 в 0.01–0.001 моль/л растворе хлорной кислоты. Получено, что в растворе, не содержащем стекла величина k_H/k_D = 3.8, при наличии стекла в реакторе – k_H/k_D = 1.5. Отмечено, что в условиях контакта раствора со стеклом вдвое увеличивается изотопный эффект, связанный с изменением выхода хемилюминесценции: $\eta_{D,\,ст}/\eta_{H,\,ст}$ = 10.4, в то время как в отсутствие стекла η_D/η_H = 5. Предположено, что обнаруженный эффект влияния стекла на протекание хемилюминесцентной реакции окисления U(IV) кислородом обусловлен увеличением доли радикалов $^{\bullet}OH$ и $HO_2^{\bullet}$, гибнущих при контакте с поверхностью твердого тела. Сильное влияние поверхности стекла на величину η_D/η_H объяснено тем, что вероятность гетерогенной гибели $^{\bullet}OD$ и $DO_2^{\bullet}$ меньше, чем соответственно у радикалов $^{\bullet}OH$ и $HO_2^{\bullet}$.

Поверхность раздела жидкой и твердой фаз обычно мало влияет на скорость химической реакции, протекающей в растворе, но в ряде случаев может обладать каталитическими или ингибирующими свойствами. Известно немало примеров значительного увеличения скорости хемилюминесцентных реакций и, следовательно, яркости свечения в результате каталитического действия поверхности твердого тела. Так, при контакте раствора озона в H_2SO_4 с поверхностью стеклянного реакционного сосуда интенсивность хемилюминесценции (ХЛ) значительно возрастает [1], увеличивается в присутствии измельченного стекла и яркость свечения, сопровождающего гидролиз XeF_2 в водных кислых растворах [2]. Свежеобразованная поверхность кристаллогидратов серной кислоты ($H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$) проявляет каталитические свойства в отношении низкотемпературной реакции окисления U(IV) дифторидом ксенона в водных растворах H_2SO_4 [3]. В указанных примерах на поверхности твердого тела из сравнительно малоактивных молекул образуются радикалы, реакции с участием которых и сопровождаются ХЛ. Напротив, процессы гетерогенной гибели радикалов на поверхности раздела: жидкость–твердое тело должны приводить к уменьшению скорости радикально-цепной реакции и, соответственно, к угнетению ХЛ. Действительно, при исследовании взаимодействия U(IV) и O_2 в водных растворах $HClO_4$ нами обнаружен редкий пример ярко выраженного влияния гетерогенной гибели радикалов на поверхности стекла на кинетические и хемилюминесцентные параметры жидкофазной радикально-цепной реакции. Изучение реакции окисления урана(IV) кислородом в обычных и дейтерозамещенных растворах хлорной кислоты показало, что величина кинетического изотопного эффекта и отношение выходов хемилюминесценции (η_D/η_H) зависят от наличия стекла в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование, применяемое для регистрации ХЛ, методики синтеза и очистки используемых в работе соединений и приготовления их растворов описаны ранее [4]. В экспериментах по изучению влияния стекла на кинетические и хемилюминесцентные параметры реакции окисления U(IV) кислородом воздуха использовали тонкостенный цилиндрический (внутренний диаметр 38 мм) политетрафторэтиленовый (тефлон Ф-4D) реактор,

в который заливали 10 мл бидистиллированной H_2O или D_2O и помещали определенное число (200, 400, 800, 1600, 3400) стеклянных шариков (R = 1 мм), затем вводили 0.01 мл (2.7–2.8) × 10^{-2} моль/л $U(ClO_4)_4$ в 1 моль/л $HClO_4$ и быстро перемешивали содержимое реакционного сосуда. В работе использовали дважды перегнанную D_2O со степенью дейтерирования 99.8–99.9% и удельной электропроводностью при 298 K 1×10^{-6} $ом^{-1}$ $см^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании литературных данных [5] и результатов собственных исследований можно предложить радикально-цепной механизм окисления U(IV) кислородом, включающий следующие реакции (молекулы воды и ионы водорода, приведенные в левой части уравнений – в избытке, поэтому константы k – би-, а не тримолекулярные, и значения k здесь даны в л/(моль с))

$$UOH^{3+} + O_2 + H_2O \longrightarrow UO_2^+ + HO_2^{\cdot} + 2H^+, \quad k_1 = 10 \qquad (1)$$

$$UO_2^+ + O_2 + H^+ \longrightarrow UO_2^{2+} + HO_2^{\cdot}, \quad k_2 = 31 \qquad (2)$$

$$UOH^{3+} + HO_2^{\cdot} + H_2O \longrightarrow UO_2^+ + H_2O_2 + 2H^+, \qquad (3)$$

$$UO_2^+ + HO_2^{\cdot} + H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + H_2O_2 + OH^-, \quad 5 \times 10^5 < k_4 < 5 \times 10^7 \qquad (4)$$

$$UOH^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow UO_2^+ + OH + 2H^+, \quad k_5 = 11 \qquad (5)$$

$$UO_2^+ + H_2O_2 \longrightarrow UO_2^{2+} + {}^{\cdot}OH + H_2O, \quad k_6 = 1.7 \qquad (6)$$

$$UOH^{3+} + {}^{\cdot}OH \longrightarrow UO_2^+ + 2H^+, \quad k_7 = 8 \times 10^8 \qquad (7)$$

$$UO_2^+ + {}^{\cdot}OH + H \longrightarrow UO_2^{2+} + H_2O, \quad k_8 = 10^9 \qquad (8)$$

$$UO_2^+ + UO_2^+ + 4H^+ \longrightarrow UO_2^{2+} + U^{4+} + H_2O, \qquad (9)$$

$$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2, \qquad (10)$$

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2, \qquad (11)$$

$$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2. \qquad (12)$$

В реакциях инициирования (1), (2), (5) образуются ионы UO_2^+ и радикалы $HO_2^{\cdot}$, ${}^{\cdot}OH$, участвующие в процессах развития цепи (3), (6), (7). Замена протия на дейтерий в водных растворах хлорной кислоты сопровождается изменением кинетических и хемилюминесцентных параметров реакции окисления U(IV) кислородом. Так, время достижения максимальной интенсивности ХЛ (t_{max}) в дейтерозамещенном растворе 0.01 моль/л хлорной кислоты увеличивается втрое, в три раза возрастает и максимальная яркость свечения (рис. 1, кривые *1* и *2*).

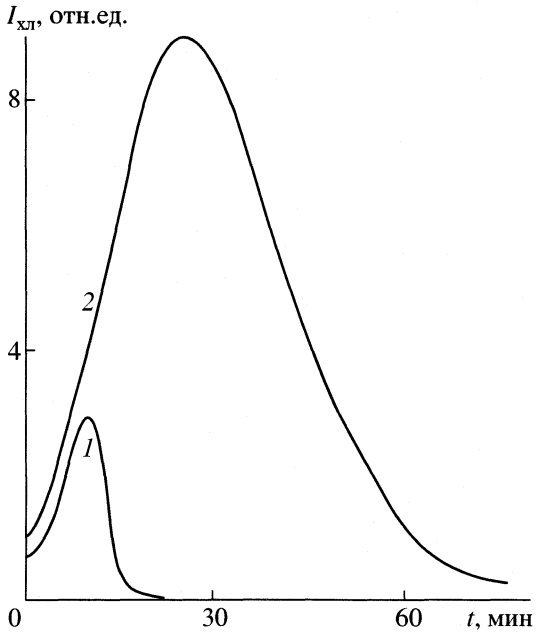


Рис. 1. Зависимости от времени интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей окисление U(IV) кислородом в растворе 0.01 моль/л: *1* – $HClO_4$, *2* – $DClO_4$, при T = 313 K, $[U(IV)]_0 = 10^{-6}$ моль/л. Стеклянный реактор.

Данные о константе скорости (k), максимальной интенсивности свечения (I), светосумме (S) и выходе ХЛ (η), полученные в стеклянном реакторе при различных значениях температуры раствора и концентрациях U(IV) и кислоты, приведены в табл. 1. Здесь же представлены и относительные значения перечисленных параметров. В реакции окисления U(IV) кислородом замена протия на дейтерий приводит к росту и $I_{хл}$, и $\eta_{хл}$, поэтому в табл. 1 и 2 для относительных значений хемилюминесцентных параметров в числителе указана величина, полученная в дейтерированном растворе. Величина кинетического изотопного эффекта (КИЭ = k_H/k_D) максимальна (k_H/k_D = 2.1) в 0.01 моль/л растворе кислоты при $[U(IV)]_0 = 10^{-4}$ моль/л. Константы скорости реакции получены на ее начальной стадии, когда в растворе происходит накопление UO_2^+ и H_2O_2. Величины I_D/I_H коррелируют с η_D/η_H: и те, и другие возрастают при уменьшении как концентрации кислоты в растворе, так и $[U(IV)]_0$.

Обращает на себя внимание очень большое значение η_D/η_H = 12.3, полученное в растворе с малой (10^{-6} моль/л) концентрацией U(IV). Именно этот случай представлен на рис. 1. Нет ничего необычного в том, что и яркость свечения, и выход хемилюминесценции больше в дейтерированных растворах, поскольку в таких изотопнозамещенных средах больше выход излучения ($\eta_{изл}$) эмит-

Таблица 1. Значения константы скорости реакции (k_H и k_D, л/(моль с)), максимальной интенсивности хемилюминесценции (I_H и I_D, фотон/с), светосуммы (S_H и S_D, фотон) и выхода хемилюминесценции (η_H и η_D) и их отношения, полученные при различных концентрациях U(IV) (c_U, моль/л) и хлорной кислоты ($c_к$, моль/л) в H_2O и D_2O соответственно. Стеклянный реактор

Параметр	$c_к = 0.1$	$c_к = 0.01$		$c_к = 0.001$
	$c_U = 10^{-4}$		$c_U = 10^{-6}$	$c_U = 10^{-5}$
	$T = 313$ K		$T = 298$ K	
	$HClO_4$			
k_H	19.5	106.5	12	24.6
$I_H \times 10^7$	1.1	4	0.051	4.96
$S_H \times 10^{10}$	2.4	3.3	0.027	0.46
$\eta_H \times 10^8$	3.6	5	4	6.9
	$DClO_4$			
k_D	11.3	50.6	9	16.2
$I_D \times 10^7$	3.1	9.15	0.15	17.3
$S_D \times 10^{10}$	11.4	12.4	0.33	2.39
$\eta_D \times 10^8$	17.2	18.7	49.4	36
	Относительные значения			
k_H/k_D	1.7	2.1	1.3	1.52
I_D/I_H	2.8	2.25	3	3.47
η_D/η_H	4.75	3.75	12.3	5.2

тера – иона уранила в электронно-возбужденном состоянии (то, что эмиттером исследованной ХЛ является – $(UO_2^{2+})^*$, следует из совпадения спектральных областей хемилюминесценции и фотолюминесценции иона уранила). Однако оценки, проведенные нами на базе литературных и собственных данных, дают значения $\eta_{изл}(D)/\eta_{изл}(H) \approx 1.4$ в 0.1–0.02 моль/л $HClO_4$ [6]. Следовательно, нужно допустить, что в дейтерозамещенных растворах больше выход возбуждения ($\eta_{возб}$) UO_2^{2+}, образующегося при окислении U(IV) кислородом (поскольку $\eta_{хл} = \eta_{возб}\eta_{изл}$).

Нами установлено, что ион уранила является катализатором хемилюминесцентной реакции окисления урана(IV) кислородом. В то же время известно, что UO_2^{2+} способен адсорбироваться на стекле. Чтобы уменьшить возможное влияние на исследуемую реакцию трудноудалимого с поверхности стеклянного реактора уранила, мы провели серию опытов в реакционном сосуде, изготовленном из политетрафторэтилена. Кинетические кривые, полученные при использовании тефлонового реактора, отличаются от соответствующих зависимостей интенсивности ХЛ от времени, записанных в условиях контакта раствора со стеклом, наличием более протяженных экспоненциальных участков как на восходящих, так и на ниспадающих ветвях (рис. 2, кривые *1* и *2*). Следует отметить, что на рис. 2 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, то есть зависимости логарифма интенсивности ХЛ от времени.

Эффект дейтерирования растворителя проявляется и в различной кинетике затухания ХЛ, регистрируемой при повторном введении U(IV) в раствор, в котором до этого полностью завершилось окисление кислородом первой порции U(IV) (рис. 2, кривые *3* и *4*). В $HClO_4$ интенсивность свечения увеличивается в 56 раз, а в $DClO_4$ – в 150 раз по сравнению с начальной яркостью свечения, наблюдаемого при окислении первой порции U(IV). При этом величина η_D возрастает в 3 раза, а η_H – только в 1.2 раза. Можно допустить, что при повторном введении U(IV) в раствор, в последнем протекают параллельно две хемилюминесцентные реакции окисления U(IV) кислородом и пероксидом водорода, накопившимся при взаимодействии O_2 и первой порции U(IV).

Наблюдаемые зависимости интенсивности ХЛ от времени (рис. 2, кривые *3* и *4*) представляют собой сумму двух кинетических кривых: экспоненциальной, характерной для реакции U(IV) с H_2O_2 и колоколообразной, присущей взаимодействию U(IV) и O_2. Форма результирующей кинетической кривой определяется отношением скоростей соответствующих реакций в растворах $HClO_4$ и $DClO_4$. Данные о k_H и k_D, I_H и I_D, S_H и S_D, η_H и η_D, полученные при проведении реакции в тефлоновом реакторе, представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что КИЭ возрастает от 2.1 до 5 (см. первую и вторую колонки слева) при уменьшении $[U(IV)]_0$ на порядок, увеличивается отношение k_H/k_D и при увеличении температуры. Изотопный эффект, связанный с большим выходом ХЛ в дейтерированных растворах (η_D/η_H), также зависит от $[U(IV)]_0$ и температуры. Однако, если при уменьшении $[U(IV)]_0$ наблюдается рост η_D/η_H (подобно КИЭ), то при понижении температуры величина η_D/η_H не уменьшается, как в случае КИЭ, а наоборот, возрастает. Так, при снижении температуры на 10 K, величина η_D/η_H увеличивается от 5.1 до 6.7. Еще больший рост значения η_D/η_H от 4.4 до 9.2 наблюдается при одновременном уменьшении и температуры, и концентрации хлорной кислоты.

Сравним теперь данные, представленные в табл. 1 и 2. Для растворов 0.01 моль/л хлорной кислоты, содержащих $[U(IV)]_0 = 10^{-4}$ моль/л материал стенок реактора практически не сказывается на величинах КИЭ и η_D/η_H: 2.1 и 3.6 при использовании тефлонового сосуда, 2.1 и 3.75 – в стеклянном реакторе. Если же концентрации кислоты и U(IV) уменьшить на порядок, то обнаруживается существенное различие в значениях КИЭ и η_D/η_H: 3.8 и 9.2 (тефлон), 1.5 и 5.2 (стекло). Мы полагаем,

что при уменьшении начальной концентрации U(IV) роль химических процессов, протекающих на границе раздела жидкость–поверхность реактора, увеличивается, а относительный вклад химических реакций в объеме раствора уменьшается.

Более наглядные данные о влиянии гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела жидкой и твердой фаз на кинетические и хемилюминесцентные параметры исследуемой реакции можно получить вводя в тефлоновый реактор стекло с известной, достаточно большой площадью поверхности, например, стеклянные шарики. На рис. 3 показаны кинетические кривые, полученные в тефлоновом реакторе, не содержащем стекла (кривые *1* и *2*), и в заполненном шариками (кривые *3* и *4*). Легко заметить, что в присутствии стекла происходит изменение и кинетических, и хемилюминесцентных параметров реакции в растворах как $DClO_4$ (кривые *1*, *3*), так и $HClO_4$ (кривые *2*, *4*). Уменьшается время достижения максимальной интенсивности свечения, уменьшается константа скорости реакции на ниспадающем участке кинетической кривой, снижаются значения I_{max} и η. В условиях контакта раствора со стеклом вдвое увеличивается изотопный эффект, связанный с изменением η: $\eta_{D,ст}/\eta_{H,ст} = 10.4$, в то время как в растворе, не содержащем шариков, $\eta_D/\eta_H = 5$.

Еще больший эффект дейтерирования растворителя наблюдается при концентрации кислоты 0.001 моль/л и температуре раствора $T = 293$ K. Даже при частичном заполнении реактора стеклянными шариками (1300 штук, $S_{стекла} = 160$ см^2) значение $\eta_{D,ст}/\eta_{H,ст}$ достигает 29.5, а в растворе без стекла $\eta_D/\eta_H = 5.1$.

Интересным образом изменяется кинетика реакции в зависимости от степени заполнения реактора с раствором стеклянными шариками (рис. 4, кривые *1*–*6*). Особенностью кинетики реакции в случае, когда одна часть раствора находится в межшаровом пространстве, а другая в свободном от стекла слое, является наличие перегиба на зависимости интенсивности ХЛ от времени (рис. 4, кривые *2*–*5*). Можно предположить, что в отсутствие перемешивания раствора, как механического, так и в результате конвекции (опыты проводили при температуре окружающей среды), колоколообразная часть кинетической кривой от начала реакции до перегиба обусловлена протеканием реакции в покрывающем шарики слое раствора, а более медленный спад интенсивности свечения связан с процессами, протекающими в межшаровом пространстве. Предельные варианты – реактор не содержит стекла и весь раствор заключен в пространстве между шариками – представлены соответственно кривыми *1* и *6* на рис. 4. Имеет место экспоненциальное уменьшение t_{max} и η при увеличении площади поверхности стекла от 0 до 100 см^2 (рис. 5, кривые *1* и *2*). В присутствии 1600 шариков ($S_{стекла} \sim 200$ см^2) величина I_{max} снижается в 20 раз (от 10^8 до 5×10^6 фотон/с), t_{max} – на порядок (от 10 до 1 мин), а η – в 32 раза (от 2.8×10^{-7} до 8.9×10^{-9}).

Таблица 2. Значения константы скорости реакции (k_H и k_D, л/моль с), максимальной интенсивности хемилюминесценции (I_H и I_D, фотон/с), светосуммы (S_H и S_D, фотон) и выхода хемилюминесценции (η_H и η_D) и их отношения, полученные при различных концентрациях U(IV) (c_U, моль/л) и хлорной кислоты ($c_к$, моль/л) в H_2O и D_2O соответственно. Тефлоновый реактор

Параметр	$c_к = 0.01$		$c_к = 0.001$		
	$c_U = 10^{-4}$	$c_U = 10^{-5}$	$c_U = 2.7 \times 10^{-5}$		$c_U = 10^{-5}$
	$T = 313$ K		$T = 283$ K	$T = 293$ K	$T = 298$ K
	$HClO_4$				
k_H	81	54	42	112	53
$I_H \times 10^7$	21.1	0.8	2.5	9.6	1.5
$S_H \times 10^{10}$	17.2	0.4	2.5	2.9	0.9
$\eta_H \times 10^8$	26	6	15	16	13.3
	$DClO_4$				
k_D	38	10.9	19	46	13.9
$I_D \times 10^7$	52.8	1.4	11.4	27.4	10.4
$S_D \times 10^{10}$	61.3	2.74	18.6	14.8	7.9
$\eta_D \times 10^8$	92.5	26	100	82	120
	Относительные значения				
k_H/k_D	2.1	5	2.2	2.4	3.8
I_D/I_H	2.4	1.8	4.55	2.86	7
η_D/η_H	3.6	4.4	6.7	5.1	9.2

Какова же природа обнаруженных эффектов? Нами получены данные, косвенно подтверждающие участие радикалов HO_2 и OH в цепном процессе окисления U(IV) кислородом. Концентрация радикалов OH и HO_2 в растворах обычно мала и принято считать, что как процессы рекомбинации радикалов в объеме раствора (реакции (10)–(12)), так и их гетерогенная гибель на стенках реактора не оказывают заметного влияния на кинетику жидкофазной радикально-цепной реакции. Однако, в случаях, когда поверхность реактора по отношению к его объему не слишком мала, а вероятность гибели радикалов за одно столкновение с поверхностью твердого тела (γ) достаточно велика, гетерогенные процессы обрыва цепи могут сказаться на кинетике жидкофазной реакции.

Мы полагаем, что обнаруженный эффект влияния стекла на протекание хемилюминесцентной стадии окисления U(IV) кислородом обусловлен значительным увеличением доли радикалов OH и HO_2, гибнущих при контакте с поверхностью твердого тела. Вероятность гибели радикалов HO_2 и OH, попадающих на поверхность тефлона или

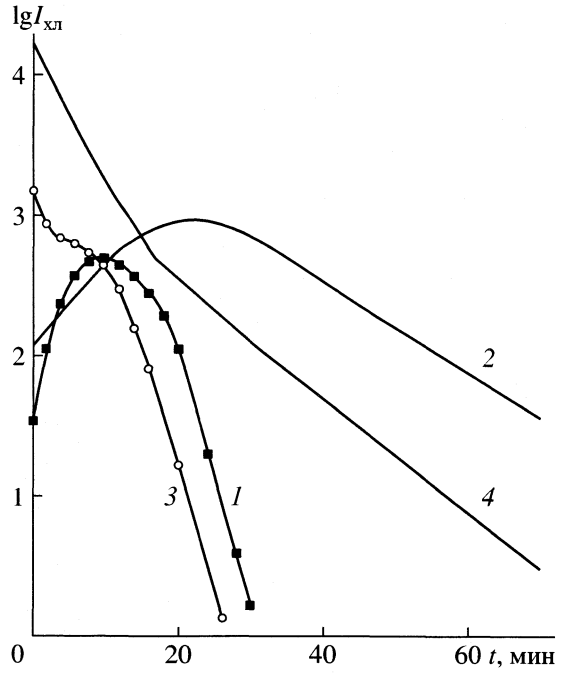


Рис. 2. Кинетика хемилюминесценции при взаимодействии U(IV) и O_2: *1*, *2* – при введении 10^{-5} моль/л $U(ClO_4)_4$ в раствор 0.01 моль/л $HClO_4$ и $DClO_4$ соответственно; *3*, *4* – при повторном введении 10^{-5} моль/л U(IV) в соответствующие растворы $HClO_4$ и $DClO_4$ спустя 2 ч после завершения реакции при T = 313 K, $[U(IV)]_0 = 10^{-5}$ моль/л; $[O_2] = 2.16 \times 10^{-4}$ моль/л. Тефлоновый реактор.

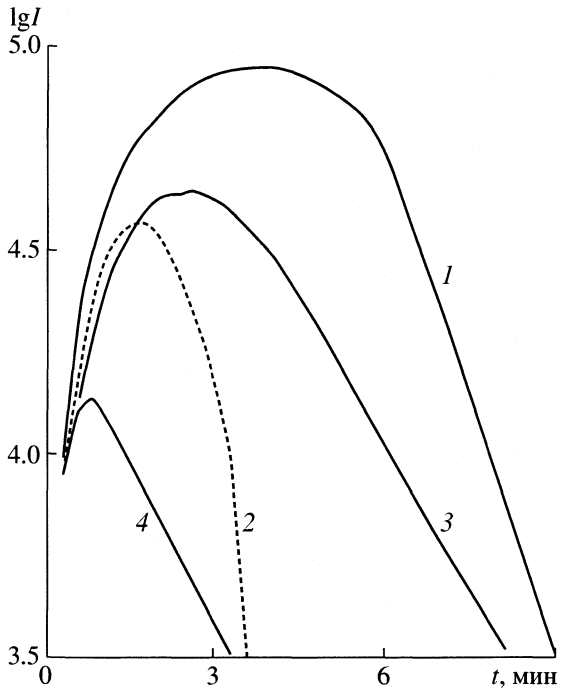


Рис. 3. Кинетика хемилюминесценции, сопровождающей окисление U(IV) кислородом в растворе: *1* – $DClO_4$, *2* – $HClO_4$, *3* – $DClO_4$, содержащей стекло, *4* – $HClO_4$, содержащей стекло; $[U(IV)]_0 = 2.7 \times 10^{-5}$ моль/л, $[DClO_4] = [HClO_4] = 0.003$ моль/л, T = 313 K. Тефлоновый реактор, 3400 стеклянных шариков (R = 1 мм).

кварца при температуре 300 K из газовой фазы, экспериментально определена авторами [7, 8]. Так, $\gamma^{HO}_{2тефлон} = (1.2–2.4) \times 10^{-4}$; $\gamma^{HO}_{2кварц} = (5.7–11.4) \times$ $\times 10^{-4}$ [7], а $\gamma^{OH}_{тефлон} = (1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$; $\gamma^{OH}_{кварц} = (10 \pm$ $\pm 3) \times 10^{-3}$ [8]. Из приведенных значений γ следует, что вероятность гибели при столкновении с поверхностью кварца радикалов HO_2 в 5 раз, а радикалов OH в 10 раз больше, чем при их взаимодействии с поверхностью тефлона. Можно допустить, что значения γ не слишком сильно изменяются при переходе от газовой фазы к раствору 0.001 моль/л $HClO_4$, а вероятность гибели радикалов на стекле не меньше, чем на поверхности кварца. В наших опытах площадь поверхности тефлонового реактора, омываемого раствором, меняется от 22 до 37 $см^2$, а суммарная площадь стекла от 25 до 430 $см^2$. Следовательно, в присутствии стекла количество радикалов, гибнущих на поверхности твердого тела, увеличивается на один–два порядка, что, очевидно, сказывается на эффективности процессов развития цепи и в целом на кинетике реакции.

Значительное уменьшение η в присутствии стекла в растворе, содержащем U(IV) и O_2, может быть обусловлено существенным перераспределением излучательного и безызлучательного путей реакции в пользу последнего. Действительно, вероятность гибели радикалов OH на поверхности кварца по крайней мере в 10 раз больше, чем радикалов HO_2 (см. значения $\gamma^{OH}_{кварц}$ и $\gamma^{HO}_{2кварц}$ приведенные выше). Следовательно, относительный вклад темновых, идущих с участием радикалов HO_2, реакций в общий процесс окисления U(IV) до UO_2^+ будет большим, чем хемилюминесцентная стадия – перенос электрона от UO_2^+ к радикалу OH – реакция (8). Неодинаковая вероятность гетерогенной гибели радикалов OH и HO_2 может изменить относительный вклад элементарных стадий в суммарный редокс – процесс таким образом, что накопления UO_2^+ и H_2O_2 в растворе происходить не будет. Монотонный спад интенсивности ХЛ, наблюдаемый при протекании реакции в небольших пространственных областях, ограниченных поверхностью стеклянных шариков (рис. 4, кривая *б*), можно объяснить именно с таких позиций. Используя в качестве акцептора радикалов Ag^+, были подобраны условия, при которых реализуется именно моноэкспоненциальный спад интенсивности ХЛ при окислении U(IV) кислородом.

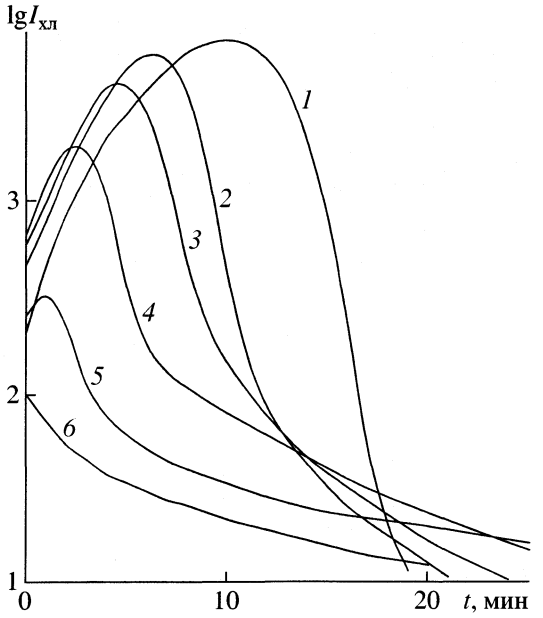


Рис. 4. Зависимости от времени интенсивности хемилюминесценции при взаимодействии U(IV) и O_2 в присутствии стеклянных шариков, суммарная площадь поверхности ($S_{стекла}$), которых равна (см^2): *1* – 0, 2 – 25, *3* – 50, *4* – 100, *5* – 200, *6* – 430; $[HClO_4]$ = = 0.001 моль/л, $[U(IV)]_0 = 2.8 \times 10^{-5}$ моль/л, $[O_2] = 2.4 \times \times 10^{-4}$ моль/л, T = 291 K. Тефлоновый реактор.

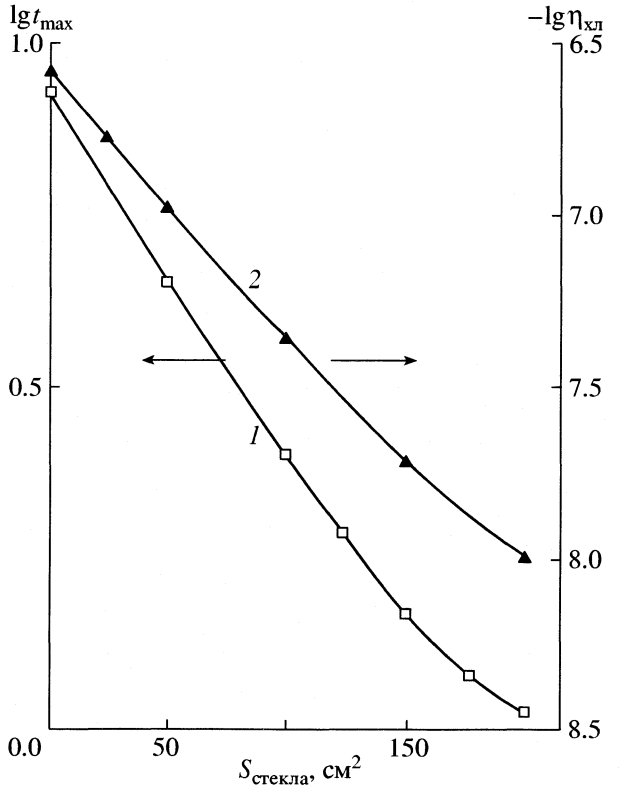


Рис. 5. Зависимости от площади поверхности стекла ($S_{стекла}$), омываемого раствором: времени достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции при взаимодействии U(IV) и O_2 (t_{max}) (*1*) и выхода хемилюминесценции (η) (*2*); $[HClO_4]$ = 0.001 моль/л, $[U(IV)]_0 = 2.8 \times 10^{-5}$, $[O_2] = 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л, T = 291 K. Тефлоновый реактор.

Обнаруженное сильное влияние поверхности стекла на (η_D/η_H) объясняется видимо тем, что вероятность гетерогенной гибели OD и DO_2 меньше, чем соответственно у радикалов OH и HO_2. А существенно больший выход хемилюминесценции, сопровождающей реакцию окисления U(IV) молекулярным кислородом в дейтерированных растворах, связан в значительной степени с возрастанием выхода возбуждения иона уранила.

Таким образом, высокая чувствительность хемилюминесцентного метода позволила получить новые данные о кинетике и механизме реакции окисления U(IV) кислородом при концентрациях реагентов на несколько порядков меньших, чем в системах, исследованных ранее методами титриметрии и спектрофотометрии. Обнаружен эффект ярко выраженного ингибирующего влияния гетерогенной гибели радикалов на кинетические и хемилюминесцентные параметры реакции окисления U(IV) кислородом. С использованием дейтерозамещенных растворов получены данные, косвенно свидетельствующие о различной вероятности гибели на поверхности стекла радикалов OH и HO_2 и их соответствующих дейтерированных аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32406) и ведущих научных школ (код проекта № НШ-591.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казаков В.П.* Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и *d*-элементов. М.: Наука, 1980. 176 с.
2. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 2. С. 50.
3. *Лотник С.В., Казаков В.П.* Низкотемпературная хемилюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
4. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П.* // Докл. АН. 1997. Т. 355. № 5. С. 648.
5. *Колтунов В.С.* Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
6. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 3. С. 208.
7. *Розенштейн В.Б., Гершензон Ю.М., Ильин С.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 536.
8. *Гершензон Ю.М., Иванов А.В., Кучерявый С.И., Розенштейн В.Б.* // Там же. 1986. Т. 27. № 5. С. 1069.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 4, с. 760–767

МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА "СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА"

УДК 539.543.422+541

СОСТАВЫ ЭКСТРАКТОВ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА

© 2004 г. А. Г. Рябенко, В. И. Козловский, А. П. Моравский, А. А. Рябенко, П. В. Фурсиков

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка

E-mail aryabenk@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Проанализированы данные 193 экспериментов по синтезу фуллеренов в электродуговом реакторе, охватывающие практически весь диапазон возможных условий синтеза. Исследовано влияние давления гелия и скорости испарения графита на состав толуольного экстракта получающихся саж. По результатам статистического анализа электронных спектров этих экстрактов сделан вывод, что в изменениях этих спектров доминирует одна тенденция, которая коррелирует с ростом числа столкновений в реакционной зоне. Установлено, что эта трансформация спектров в 14 раз превышает все остальные изменения. В результате масс-спектрального анализа крайних в этой тенденции образцов получено, что эта трансформация спектров связана с увеличением содержания сверхтяжелых (масса более 1200 а.е.) фуллеренов в экстрактах; при этом соотношение между концентрациями C_{60}, C_{76}, C_{78} и C_{84} остается с точностью до 7% неизменным. Отмечено, что данные результаты свидетельствуют в пользу роста углеродных кластеров через слипание "горячих" частиц с последующим "отстрелом" малого осколка.

Испарение графита в электрической дуге в настоящее время является наиболее эффективным методом получения фуллеренов. Для объяснения процесса их образования предлагаются различные модели. Надежной основой для проверки этих теоретических представлений могут послужить количественные данные о суммарном и относительном значениях выхода фуллеренов при различных условиях испарения графита.

Ранее нами был проведен статистический анализ спектров толуольных экстрактов фуллереновых саж, полученных в электродуговом реакторе [1]. Применение анализа главных компонент и разновидности линейного дискриминантного анализа позволило установить, что относительное содержание C_{60}/C_{70} сохраняется постоянным во всем диапазоне условий синтеза, в то время как суммарный выход фуллеренов меняется от 2% до 23% [1]. Относительное содержание более тяжелых фуллеренов в то время не могло быть определено, поскольку не были известны их точные спектры. В последнее время в литературе появились полные данные по спектрам всех изомеров C_{76}, C_{78}, C_{84} [2–4], что позволяет применить статистический анализ для определения их содержания в этих экстрактах.

В настоящей работе были проанализированы данные 193 экспериментов по синтезу фуллеренов в электродуговом реакторе, охватывающие практически весь диапазон условий электродугового синтеза. Исследовано влияние давления гелия, силы тока, скорости испарения графита и величины межэлектродного расстояния на процентный состав растворимой в толуоле фракции посредством анализа спектров этих экстрактов в видимом и УФ-диапазоне. Применение статистического анализа, а именно, анализа главных компонент, к этому набору спектров дает основание утверждать, что в их изменениях доминирует одна тенденция, которая коррелирует с ростом числа столкновений в реакционной зоне. Масс-спектральный анализ крайних образцов в этой тенденции показал, что эта трансформация спектров вызвана увеличением содержания сверхтяжелых (масса более 1200 а.е.) фуллеренов в экстрактах при росте давления в реакторе, и, так же, при росте скорости испарения графита. При этом соотношение между концентрациями C_{60}, C_{76}, C_{78} и C_{84} остается практически неизменным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллеренсодержащую сажу получали испарением графита в дуге постоянного тока в атмосфере гелия так, как это описано в [5]. Выход фуллеренов определяли как отношение веса сухого толуольного экстракта к весу всей собранной сажи. Давление гелия в разных сериях опытов менялось от 30 до 2000 Торр. Поддерживаемый постоянным в каждом опыте ток дуги варьировался в разных сериях экспериментов от 55 до 100 А. В каждой серии с постоянным током и давлением гелия изменялась скорость подачи графитового электрода в дугу, что приводило к изменению скорости испарения графита в процессе синтеза. Выход фуллеренов при разных условиях синтеза изме-

нялся от 2.2% до 24%, что свидетельствует о существенном изменении процесса синтеза в данном наборе экспериментов.

Спектры толуольных экстрактов саж записывались на двух лучевом спектрофотометре Specord-M40 UV-VIS в диапазоне от 14000 до 34000 $см^{-1}$. Каждый спектр представляет собой набор из 190 чисел – оптических плотностей экстракта p^i на 190 длинах волн. Статистической обработке подверглись 43 спектра серии с током дуги в 65 А. Данный ток оказался оптимальным и в этой серии получен наибольший выход фуллеренов из всей совокупности опытов (22.8%), при этом минимальный выход составил 4.5%. Остальные условия синтеза (давление гелия и скорость подачи электрода) изменялись в максимально допустимых пределах.

По давлению гелия проведено шесть серий экспериментов: при давлениях 75, 100, 500, 1000, 1500, 2000 Торр. В каждой серии менялась скорость подачи электрода. Максимальный диапазон изменения скорости был осуществлен при 500 Торр, от 0.8 до 8 мм/мин. При статистической обработке все спектры нормировались к единичной площади под спектром: $\Sigma_i p_j^i = 1$. Кроме того, из всех спектров вычитался средний спектр, тем самым начало координат получаемых изображений в сингулярном базисе переносилось в центр тяжести всей совокупности спектров.

Совокупность из статистически обрабатываемых разностных спектров составляет матрицу данных, размером 43×190. Программа обработки матрицы написана Рябенко А.А., она производит сингулярное разложение этой матрицы данных по QR алгоритму [6], т.е. вычисляет сингулярные векторы $\xi_1\ \xi_2\ \xi_3$ ... и сингулярные значения $\sigma_1\ \sigma_2\ \sigma_3$ ... в порядке убывания последних, а затем строит трехмерные изображения экспериментальных спектров в проекциях на первые три сингулярные вектора (первые три главные компоненты изменчивости спектров). Такие рисунки (обычно двумерные) в англоязычной литературе называются "score plot". Для облегчения визуального восприятия трехмерного пространственного расположения точек, изображение в полноэкранном режиме может быть повернуто в любом направлении и на любой угол, любой участок может быть неограниченно увеличен. Эти графические возможности выгодно отличают данную программу от коммерческой программы Unscrambler. Кроме того, существенным преимуществом используемой программы является возможность подключения второй матрицы данных, в которую можно записать спектры чистых веществ, которые программа поместит в виде точек в том же самом трехмерном пространстве.

Полученная таким образом картина взаимного расположения точек-спектров экспериментальных экстрактов и точек-спектров чистых веществ позволяет понять, можно ли описать данное расположение экспериментальных точек изменением концентраций этих чистых веществ в экстрактах. Программа определяет так же количество физически значимых компонент в данном наборе спектров по RSD-F-алгоритму [7], т.е. определяет число факторов, которые не могут быть представлены как случайные отклонения с нормальным распределением. Этот критерий дает оценку сверху числа физически присутствующих факторов в данном наборе образцов [7]. Статистический анализ дал основание полагать, что только один фактор является определяющим в наблюдаемой изменчивости спектров. Он позволил объективно выявить те экстракты, в которых этот самый существенный физический фактор различался максимальным образом. Затем эти два образца были исследованы масс-спектрально.

Масс-спектры записывались на времяпролетном масс-спектрометре с лазерной десорбцией оригинальной конструкции [8]. Разрешение прибора – 10000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все данные по условиям проведения и полному выходу фуллеренов в последних 43 опытах приведены в таблице. В ней данные упорядочены по сериям с одинаковым давлением гелия, а в каждой серии по скорости подачи электрода, что соответствует скорости испарения графита. Давление менялось от 75 до 2000 Торр, а скорость подачи графитового электрода при давлении 500 Торр менялась в 10 раз.

На рис. 1а представлены восемь спектров экстрактов, которые иллюстрируют наблюдаемый диапазон изменчивости по всей совокупности спектров. Для наглядности максимумы спектров совмещены. Визуально видимое изменение формы состоит в том, что относительная высота максимума на 29000 $см^{-1}$ меняется по сравнению с участками справа и слева относительно максимума. Если у спектра провал справа от максимума поднимается, то также поднимается и весь участок слева от максимума. Самые глубокие провалы наблюдаются для спектра 169 опыта, а самые мелкие для 165. Именно между этими образцами при статистической обработке оказалось максимальное расстояние в сингулярном базисе. Эти видимые изменения спектров отмечались нами и ранее, но до применения статистической обработки ошибочно объяснялись изменением содержания C_{70} в экстрактах.

На рис. 1б представлен результат статистической обработки 43 спектров экстрактов полученных при токе 65 А – вычислены проекции экспериментальных спектров на первые три сингуляр-

Условия синтеза и выход фуллеренов

№	*l*	*x*	*v*	*A*
		p = 75 Торр		
160		20.0	2.5	–0.009
159	2.0	21.0	2.8	0.156
158	1.3	22.0	5.2	0.016
156	0.0	20.0	5.9	0.072
157	1.8	21.0	6.3	0.216
		p = 100 Торр		
149	2.1	17.6	3.5	–0.089
150	1.4	22.1	4.5	0.458
151	1.9	19.5	4.5	0.279
152	0.0	22.8	4.5	0.456
152*	0.0	19.9	4.5	0.400
154	7.6	22.4	5.4	0.551
155	0.0	21.6	5.9	0.474
153	0.0	21.0	6.7	0.541
		p = 500 Торр		
169	11.0	13.0	0.8	–0.610
174	10.0	12.4	0.8	–0.571
173	10.8	13.9	0.8	–0.418
172	11.5	21.0	1.0	–0.110
171	10.0	21.5	1.2	–0.160
170	6.0	22.0	1.4	–0.016
168	7.1	22.8	1.7	0.230
167	4.7	15.1	2.2	0.089
162	1.6	14.3	2.5	0.746
164	0.8	6.7	5.0	1.160
163	0.5	5.7	5.1	1.123
165	1.3	6.0	7.0	1.461
166	0.0	5.8	8.0	1.373
		p = 1000 Торр		
176	6.0	19.0	1.3	0.443
175	1.0	11.0	3.8	1.002
		p = 1500 Торр		
178	4.2	19.0	1.4	0.519
177	0.5	9.5	3.8	1.083
		p = 2000 Торр		
181	4.3	19.4	1.0	0.733
180	4.0	18.8	1.4	0.879
192	2.1	10.5	1.4	1.106
190	0.7	15.8	1.7	0.877
191	0.7	18.0	2.0	1.141
183	1.2	17.0	2.0	0.720
184	0.7	15.9	2.2	1.037
185	1.1	14.0	2.6	0.769
186	0.6	12.0	2.8	0.835
187	0.4	10.7	3.4	1.291
179	0.4	9.7	4.0	1.523
188	0.7	7.1	5.5	1.466
189	0.4	4.5	8.0	1.230

Обозначения: № – номер опыта, p – давление гелия, l – щель, мм; x – выход фуллеренов, мас. %; v – скорость подачи, мм/мин; A – первая оценка; зведочкой обозначен повтор опыта.

ных вектора матрицы данных и в соответствии с полученными координатами в этом трехмерном базисе размещены соответствующие точки. Каждый спектр на рис. 1б представлен точкой, положение которой (удаление от начала координат) определяется степенью его отличия от среднего спектра. Разные направления отклонения отражают разные типы трансформаций спектров. Ось *1* соответствует первому сингулярному вектору матрицы данных (первой главной и самой большой компоненте трансформации), ось *2* – второму, ось *3* – третьему. Плоскость *1–2* обозначена на рис. 1б сеткой.

То, что точки, изображающие экспериментальные спектры экстрактов, располагаются вблизи оси *1* говорит о том, что вычитая и прибавляя первый сингулярный вектор к среднему спектру можно получить хорошее приближение экспериментальных спектров (такой спектр даст точку, точно лежащую на оси *1*). Поэтому значение первой координаты точки-спектра можно рассматривать как первое приближение этого экспериментального спектра относительно среднего в сингулярном базисе. Это направление изменений формы экспериментальных спектров (вдоль оси *1*) является преобладающим.

Разброс точек-спектров вдоль этого направления соответствует визуально отмечаемой трансформации спектров на рис. 1а – для уже упоминаемого опыта 169 проекция на ось *1* минимальна (–0.610) а для 165 максимальна (1.461). Разброс точек вдоль других направлений (оси *2* и *3*) на много меньше. Количественно этот факт описывается величинами сингулярных значений, которые автоматически получаются при математической обработке данных. Для данной матрицы данных получен следующий (в порядке убывания) набор сингулярных значений:

$$\sigma_1 = 0.03705, \quad \sigma_2 = 0.00264, \quad \sigma_3 = 0.00245,$$

$$\sigma_4 = 0.00128, \quad \sigma_5 = 0.00071, \quad \sigma_6 = 0.00064.$$

Остальные, еще меньшие значения, не выходят за рамки случайных погрешностей. Квадраты этих величин равны суммам квадратов отклонений экспериментальных точек-спектров от начала координат вдоль соответствующих сингулярных векторов. Таким образом, разброс точек вдоль первого сингулярного вектора σ_1 (вдоль доминирующей тенденции) в 14 раз больше разброса точек вдоль второго σ_2, т.е. уклонений точек от доминирующей тенденции в плоскости *1–2*. Уклонение их по вертикали (σ_3) еще меньше. Это свидетельствует о том, что существует некоторая компонента в экстрактах, изменение относительной концентрации которой обуславливает большую часть изменений в форме спектров. На рис. 1 приведены точки, соответствующие спектрам чистых C_{60} и C_{70}. Видно, что увеличением концентра-

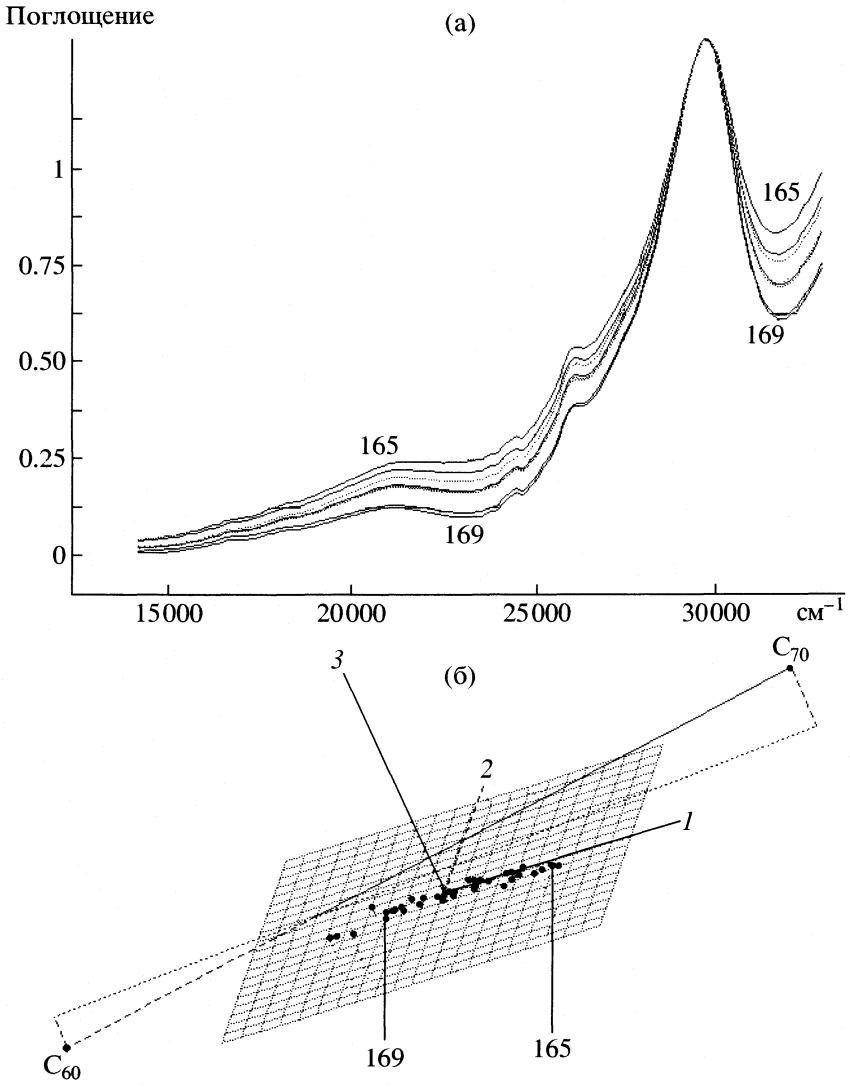


Рис. 1. Спектры толуольных экстрактов саж электродугового реактора, полученных в разных условиях (а). Качественное различие состоит в изменении относительной высоты главного пика. Сингулярное представление (score plot) спектров экстрактов 43 опытов, условия проведения которых представлены в табл. 1 (б). Цифрами обозначены направления первых трех сингулярных векторов. Плоскость векторов *1* и *2* отмечена сеткой. Точка, изображающая спектр чистого C_{70} в этих координатах располагается выше этой плоскости, спектр C_{60} – ниже. Линия, соединяющая C_{60} и C_{70} сплошная, когда она расположена выше плоскости *1–2*, пунктирная – когда ниже. Ее проекция на плоскость *1–2* обозначена точками.

ции C_{70} нельзя объяснить эту тенденцию – прямая, соединяющая точки C_{60} и C_{70} не пересекается с осью *1*, точка C_{70} располагается выше плоскости *1–2*, а C_{60} ниже ее.

В этом базисе сингулярных векторов все точки-спектры смесей чистых C_{60} + C_{70} должны строго лежать на прямой, соединяющей точки чистых C_{60} и C_{70}, добавка к экстракту другого вещества должна отклонять точку-спектр этой смеси от этой прямой. Таким образом, самые левые на рис. 1б экспериментальные точки-спектры, которые ближе всего к точке пересечения плоскости *1–2* и отрезка C_{60}–C_{70}, соответствуют экстрактам, в составе которых меньше всего этой примеси, которая (рис. 1) и обуславливает главную трансформацию спектров. Среди них находится спектр экстракта опыта 169 (координата данной точки по первой оси –0.61) в этом экстракте относительное содержание C_{60} + C_{70} максимально, а количество примеси минимально. Соответственно больше всего примеси в экстрактах, точки-спектры которых имеют максимальные значения координаты по оси *1*. Одна из самых правых точек соответствует экстракту опыта 165, ее координата 1.461.

Рис. 2 иллюстрирует связь между координатой точки-спектра вдоль оси *1* и скоростью подачи

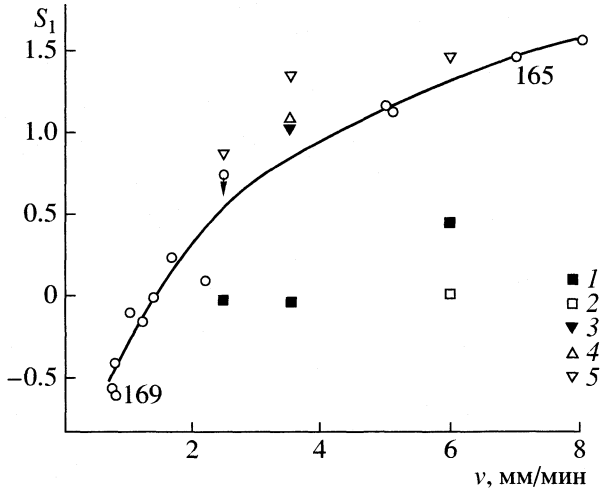


Рис. 2. Зависимость величины проекции спектра экстракта на первый сингулярный вектор (S_1) от скорости подачи графитового электрода в эксперименте (v). Кружки соответствуют опытам при 500 Торр гелия, сплошная линия моделирует полученную зависимость полиномом четвертой степени; *1* – опыты при 100, *2* – 75, *3* – 1000, *4* – 1500, *5* – 2000 Торр.

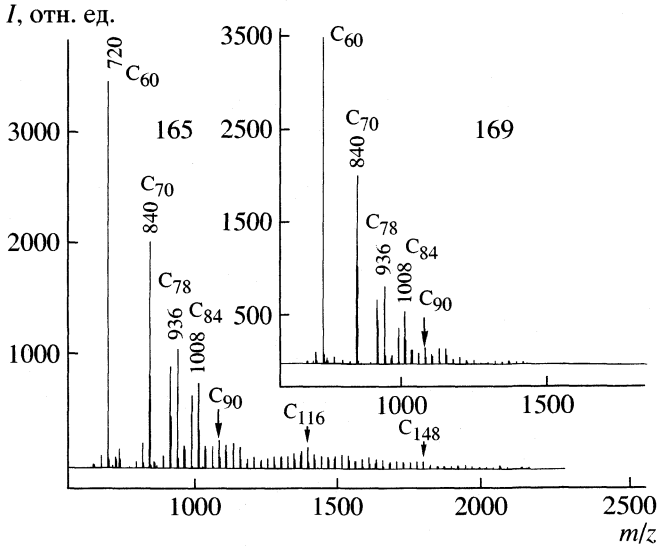


Рис. 3. Масс-спектр образца № 165, полученного при большой скорости подачи испаряемого электрода (7 мм/мин), на врезке справа масс-спектр образца № 169, получен при малой скорость подачи (0.8 мм/мин). Оба образца получены при давлении гелия в реакторе 500 Торр; *I* – ионный ток.

электрода в соответствующем опыте. По оси абсцисс отложена скорость подачи электрода, по оси ординат отложена величина проекции спектра на первый сингулярный вектор (или координата точки-спектра по оси *1*). Кружки соответствуют опытам с давлением гелия 500 Торр. Сплошная линия соответствует полиному 4 степени, наиболее близко моделирующему эту зависимость (получен по методу наименьших квадратов). Видно, что с ростом скорости подачи электрода растет содержание этой примеси. Разброс точек в области подач 2.2 и 2.5 мм/мин возможно связан с неустойчивостью горения дуги при этих подачах – небольшое ускорение подачи привело к сильному уменьшению щели.

Скорость испарения графита в дуге прямо связана со скоростью подачи электрода. При увеличении подачи растет скорость истечения углеродного пара из межэлектродной щели и, соответственно, должно расти и давление этого пара в месте истечения.

Рис. 2 иллюстрирует также влияние давления гелия на первую координату. На нем представлены точки, отвечающие разным давлениям гелия для нескольких фиксированных подач, а именно со скоростями 2.5, 3.5 и 6 мм/мин. Видно, что большему давлению гелия отвечает большая величина первой координаты, т.е. большее содержание примеси в экстракте. Следует отметить, что увеличение давления гелия должно затруднять расширение углеродного пара, истекающего из межэлектродного зазора, следовательно тоже приводит к увеличению давления этого пара в месте истечения.

В заключение следует отметить, что эксперименты, в которых был получен высокий выход фуллеренов, изображаются точками вблизи начала координат. Полный выход во всех сериях падает по мере удаления точки от него (таблица).

Результат масс-спектрального анализа экстрактов двух статистически крайних опытов (169 и 165) представлен на рис. 3. В масс-спектре образца 165 (рис. 3) присутствует на много больше пиков с массой более 1152 (C_{96}). Таким образом ясно, что наблюдаемая доминирующая тенденция в трансформации спектров экстрактов связана с увеличением содержания в них сверхтяжелых фуллеренов (C_{98}–C_{178}). Следует отметить, что в относительных высотах пиков масс-спектров наблюдаются следующие тенденции: быстрое падение пиков в ряду C_{60}, C_{70}, C_{78}, C_{84}, C_{90}, которое примерно одинаково в обоих образцах, на хвосте этой серии пики образуют уже непрерывную серию с шагом 24 а. м., в которой есть две заметные ступеньки – интенсивность пика C_{98} резко падает по сравнению с пиком C_{96} (это тоже можно наблюдать на масс-спектрах обоих образцов), и еще одна ступенька – пик C_{150} заметно меньше пика C_{148}.

Как уже отмечалось, увеличение скорости подачи электрода и увеличение давления гелия при прочих равных условиях приводят к увеличению давление углеродного пара вблизи дуги. Понятно, что это должно приводить к увеличению числа столкновений частиц в зоне активного роста углеродных кластеров и, в результате, к увеличению средней массы кластеров. Как показывают масс-спектры именно так и происходит.

Однако из приведенных масс-спектров не видно разницы в относительном содержании C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78} и C_{84} в экстрактах данных образцов. Для статистической оценки этих изменений спектры всех изомеров этих фуллеренов изображались в координатах вычисленных главных компонент. Результат этого приведен на рис. 4. Приведены две проекции полученного трехмерного изображения, на котором точки, соответствующие чистым веществам, для наглядности соединены линиями (рис. 4). Из четырех известных изомеров C_{84} на рис. 4 представлены одной точкой только два преобладающих изомера симметрии D_2 и D_{2d}(II) [3], эта точка соответствует их смеси в равных долях.

На плоскости *2–3* (рис. 4) отчетливо видно, что ни одна из точек чистых фуллеренов не лежит на прямой *1* (изображение этой плоскости увеличено). Кроме того, все точки спектров чистых фуллеренов (C_{76}, C_{78} и C_{84}) оказались слева от оси *1* и главным образом ниже оси *2*, а экспериментальные спектры экстрактов группируются вокруг оси *1*. Во всей совокупности экспериментальных точек не наблюдается никакого систематического отклонения от прямой *1* в сторону какой либо точки чистого фуллерена, что должно быть при росте его относительного содержания. Таким образом, нет никаких проявлений систематического увеличения концентрации C_{70}, C_{76}, C_{78} и C_{84} при увеличении давления или при увеличении скорости испарения графита – т.е. при увеличении числа столкновений в зоне рекомбинации углеродных кластеров. Отклонения точек, которые безусловно вызваны небольшими изменениями концентраций этих фуллеренов, носят чисто случайный характер. Более того, эти отклонения уменьшаются по мере увеличения числа столкновений. Следует отметить так же, что согласно RSD-F-критерию, во всей совокупности спектров присутствует не более шести физических факторов, которые влияют на трансформацию спектров. При этом, как это уже отмечалось, число шесть является оценкой сверху, в число физических факторов могут быть включены различные типы дрейфа нуля прибора [7].

Следовательно, все отклонения формы спектров от среднего спектра вызваны изменениями концентраций не отдельных фуллеренов, а неких совокупностей веществ. Если бы концентрации индивидуальных веществ менялись бы независимо, то сингулярное разложение матрицы спектров выявило бы как минимум 18 реальных физических факторов – было бы столько же физических факторов, сколько присутствует веществ в экстрактах. Действительно, из масс-спектров видно, что в 169 образце 13 существенных пиков, а в образце 165 их более 40. Следует учесть так же, что спектры изомеров C_{78} и C_{84} различаются, т.е. спектрально различающихся веществ в экстрактах еще на пять больше.

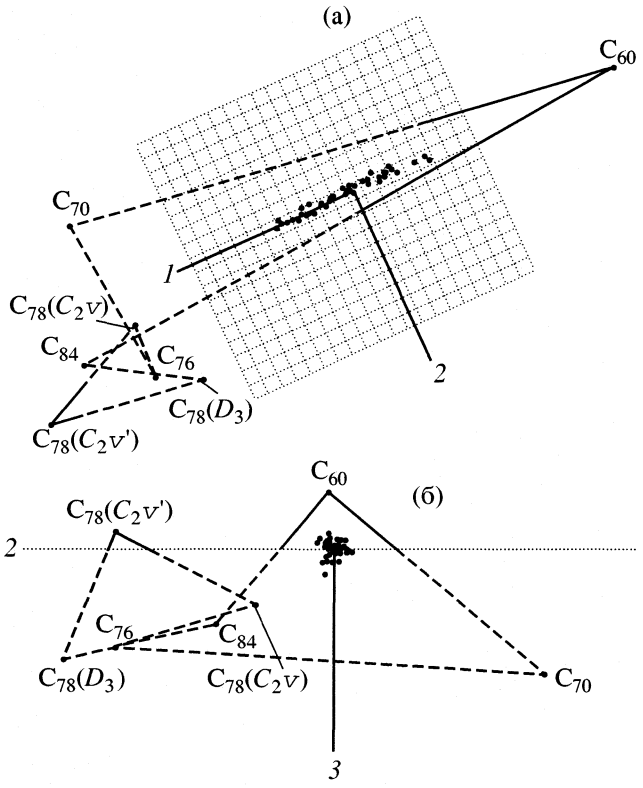


Рис. 4. Двумерные изображения спектров экстрактов и спектров чистых C_{76}, C_{78} (разных изомеров) и C_{84} (средний спектр двух наиболее часто образующихся изомеров) в сингулярном базисе (score plots). Для наглядности точки чистых фуллеренов соединены линиями; а – плоскость *1–2* (ось *3* направлена от наблюдателя), б – увеличенное изображение плоскости *2–3* со стороны точки-спектра C_{60}.

Таким образом, из статистического анализа следует, что в экстрактах концентрации фуллеренов зафиксированы по группам и могут меняться только относительные веса этих групп. Всего таких групп не более шести, и первая, изменение относительного содержания которой вызывают самые существенные изменения в спектрах, согласно масс-спектральным данным, включает в себя сверхтяжелые фуллерены. Изменения относительного содержания остальных пяти групп не велики, и как это следует из отношения сингулярных чисел, самое большое из этих изменений в 14 раз меньшие, чем изменения содержания сверхтяжелых фуллеренов. Если принять, что содержание группы сверхтяжелых меняется от 0 до 100%, что, конечно, является оценкой сверху, то тогда изменение концентрации второй группы фуллеренов, меняющейся больше всего из остальных пяти, следует оценивать как не превышающее 7%. Поэтому относительное содержание C_{76}, C_{78} и C_{84} в данном наборе экстрактов не может меняться более чем на 7%.

Механизм образования и роста фуллеренов до настоящего времени во многом остается непонятным. В частности до настоящего времени не была понятна роль неравновесного возбуждения как промежуточных продуктов, так и самих фуллеренов в процессе роста углеродных кластеров. В [9] высказано предположение, что рост уже образовавшихся, но еще "горячих" фуллеренов может идти не посредством последовательного присоединения малых кластеров (C_2 или C_3), а через их слипание с последующим развалом димера на разные осколки. Проведенные в [9] масс-спектральные исследования, которые позволяют моделировать момент образования "горячих" фуллеренов C_{60} и C_{70} в электродуговом реакторе, показали, что испаряемые лазером фуллерены C_{60} и C_{70} скорее слипаются, нежели присоединяют частицу C_2. Это подтверждается квантово-химическим моделированием, из которого следует, что присоединение C_2 к фуллерену C_{60} происходит в два этапа, на первом образуется структура типа "шар с вилкой" а затем C_2 уже полностью встраивается в каркас фуллерена, и этот второй этап требует преодоления большого активационного барьера, величина которого сравнима с энергией обратного развала [10]. Аналогичные наши исследования реакций "горячих" C_{76}, C_{78}, и C_{84} показали, что с ростом массы фуллерена возрастает вероятность образования димера и одновременно растет вероятность быстрого его развала с образованием самых устойчивых фуллеренов C_{60} и C_{70}. Однако все эти исследования реакций возбужденных фуллеренов свидетельствовали только о том, что механизм роста через образование димеров возможен, но не доказывали, что он является основным каналом роста фуллеренов в электродуговом реакторе, поскольку не было ясно, с какой эффективностью идет "охлаждение" промежуточных кластеров в электродуговом реакторе в столкновениях с атомами гелия.

Из результатов настоящей работы следует, что в электродуговом реакторе с ростом давления гелия и с ростом давления в расширяющейся струе углеродного пара растет содержание сверхтяжелых фуллеренов в продуктах. При этом, что примечательно, не растет содержание фуллеренов в диапазоне от C_{70} до C_{96}. Это аналогично тому, что в продуктах конденсации углеродного пара много продуктов с массами от 24 до 300 а.е., и с массами от 720 до 1500 а.е., но практически нет продуктов с массами от 360 до 720 а.е.. Этот провал в распределении углеродных кластеров по размерам (360–720) обсуждался в [11], в которой авторы пришли к выводу, что такое распределение кластеров по массам невозможно объяснить механизмом их роста через последовательное присоединение только малых кластеров (C_2 или C_3). Все эти факты хорошо объясняются механизмом роста через слипание горячих кластеров. Основные положения этого механизма сводятся к следующему.

1. На первом этапе образуются сильно колебательно возбужденные линейные цепочки из атомов углерода.

2. В столкновениях с атомами гелия валентные колебания этих кластеров преобразуются в деформационные, что приводит в замыканию концов и образованию углеродных колец.

3. В дальнейшем из колец аналогичным образом образуются сферические структуры.

4. Все промежуточные частицы имеют существенный избыток внутренней энергии, полное колебательно-поступательное равновесие не достигается, и эта избыточная энергия облегчает внутреннюю перестройку структуры для образования правильных фуллеренов.

5. Сброс избыточной энергии осуществляется главным образом не в столкновениях с атомами гелия, а при выбросе различных осколков из промежуточных возбужденных частиц. Роль гелия сводится к преобразованию валентных колебаний в деформационные на начальных стадиях роста.

6. Развал возбужденных сферических кластеров происходит преимущественно по двум каналам, с выбросом частиц C_2, который может быть многократным, и с более предпочтительным развалом на примерно равные половины, при этом образование самых прочных фуллеренов C_{60} и C_{70} идет с максимальной вероятностью. Этот второй канал приводит к установлению динамического равновесия между концентрациями C_{60} и C_{70} C_{76}, C_{78}, и C_{84}.

7. Рост кластеров с массой более 720 происходит главным образом через слипание больших "горячих" частиц с последующим выбросом нескольких частиц C_2 для стабилизации.

Настоящая работа свидетельствует в пользу того, что электродуговом синтезе этот механизм реально работает. В частности, в масс-спектре образца 165 отчетливо прослеживается тенденция удвоения массы – максимум второй волны пиков (C_{98}–C_{148}) соответствует C_{116}, что можно объяснить реакцией слипания двух C_{60} (которых больше всего), с выбросом двух молекул C_2. Наблюдаемые ступеньки в распределении масс (C_{96}–C_{98} и C_{148}–C_{150}) можно объяснить изменением механизма образования – C_{96} образуется посредством быстрого обмена массой между фуллеренами, например $2C_{78} = C_{60} + C_{96}$, а C_{98} преимущественно через стабилизацию сильно возбужденного кластера C_{120} с выбросом 11 молекул C_2.

Авторы выражают благодарность Вернеру Энсу, Кену Стендингу и Александру Лободе за помощь в проведении масс-спектральных измерений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32933).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моравский А.П., Рябенко А.А., Рябенко А.Г., Фурсиков П.В.*// Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 12. С. 1310.
2. *Bensasson R.V., Dienvenue E., Janot J.-M. et al.* // Chem. Phys. Letters. 1998. V. 283. P. 221.
3. *Dennis T.J.S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998. P. 619.
4. *Bauernschmitt R., Ahlrich R., Hennrich F.H., Kappes M.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 5052.
5. *Moravsky A.P., Fursikov P.V., Kachapina L.M. et al.* // Fullerenes. Resent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. 1995. V. 2. P. 156.
6. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1986.
7. *Рябенко А.Г., Рябенко А.А., Фурсиков П.В.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 342.
8. *Loboda A.V., Krutchinski A.N., Bromirsky M. et al.* // Rapid Comm. in Mass Spectrom. 2000. V. 14. № 12. P. 1047.
9. *Рябенко А.Г., Мурадян В.Е., Есипов С.Е. и др.* // Масс-спектральные исследования реакций возбужденных фуллеренов. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: БГУ, 2000.
10. *Budyka M.F., Zyubina T.S., Ryabenko A.G.* // International J. of Quantum Chemistry. 2002. V. 88. P. 652.
11. *Shi Y., Gao Z., Zhu Q., Kong F.* // Carbon. 1997. V. 35. № 6. P. 767.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C. В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах) и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом, E-mail и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.