ISSN 0044-4537
Том 79, Номер 9
Сентябрь 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



http://www.malk.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 9 2005 Сентябрь

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.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция), Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды), Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2005 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2005 г.

Вниманию читателей
В 2005 году "Журналу физической химии" – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 9, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Индуцированная адсорбция газов на металлах и оксидах-полупроводниках
И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский 1543

Новые углеродные сорбенты – продукты термодеструкции и пиролиза сверхсшитых полистиролов
А. В. Пастухов, Н. Н. Алексиенко, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков, А. М. Волощук 1551

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовый переход на границе расплав–пар в системе Ga–Bi
И. Г. Мехдиев 1561

Термодинамические свойства биотита
Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова 1569

Термическая диссоциация $YbMnO_3$
Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков 1573

Влияние толщины пленок меди в слоистых структурах Cu/W–Ta–N, Cu/C и C/Cu/C на температуру процесса плавления–диспергирования
Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев 1578

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитические свойства компонентов полупроводниковой системы InSb–CdTe
И. А. Кировская, Е. В. Миронова 1586

Расчет интермедиатов и переходных состояний в реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода
Л. В. Серебренников 1593

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Особенности температурной зависимости коэффициента диффузии водного раствора $CoCl_2$ в мембранах из пористого стекла
В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Т. М. Буркат, Ш. Р. Кун 1598

Структурные свойства концентрированных водных растворов иодида лития при высоких температурах и давлениях по данным метода интегральных уравнений
М. В. Федотова, В. Н. Тростин 1602

Термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах алифатических α-аминокислот
О. Ю. Зеленин 1609

Влияние поверхностно-активных веществ на устойчивость комплекса иод–иодид–амилоза
А. В. Владимиров, Т. В. Волкова 1615

Локальное электрическое поле, флуктуации диэлектрической проницаемости и рассеяние света в неупорядоченных конденсированных системах
В. А. Дуров 1618

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электрический потенциал на фронте кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов
А. В. Шавлов 1626

Квантово-химические расчеты спектроскопических и геометрических параметров перфторуглеродов C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n}
Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник 1631

Структура тензора химического потенциала для двухфазной упругой среды в динамических условиях
М. А. Гузев 1639

Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды
А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, В. Н. Чуканов 1644

Образование летучих малых кластеров в системе жидкий литий–аргон
Г. К. Моисеев 1649

Исследование стеклования аргона методом молекулярной динамики
Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Н. Парфенов 1653

Строение димера и тетрамера триметилацетата натрия в газовой фазе
Е. А. Киселева, Д. В. Беседин, Ю. М. Коренев 1658

Двухатомная молекула в сферической полости
В. В. Бобриков, В. И. Пупышев 1662

Факторы, определяющие морфологию поверхности $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ при дегидратации
А. А. Матвиенко, С. А. Чижик, А. А. Сидельников 1668

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Электронные свойства поверхности шунгита, активированного угля и графита после различных воздействий по данным экзоэмиссии
И. В. Крылова 1673

Аппроксимирующие уравнения сорбционного равновесия паров воды с композитным сорбентом "$CaCl_2$ в силикагеле"
М. М. Токарев, Б. Н. Окунев, М. С. Сафонов, Л. И. Хейфец, Ю. И. Аристов 1680

Аммиак в структуре цеолита как центр адсорбции молекул
Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов 1684

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая концепция идеального каскада в газожидкостной хроматографии
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1693

Влияние строения амидов и гидразидов цинхониновых кислот на их удерживание в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ
С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, А. В. Воронков, М. Н. Земцова, Ю. А. Воронкова, Е. Н. Семенистая 1699

Экстракция в условиях сильного центробежного поля
Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев 1705

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические свойства и ориентационная упорядоченность 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов
В. А. Бурмистров, А. В. Завьялов, И. В. Новиков, С. А. Кувшинова, В. В. Александрийский 1709

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Микроплазменные процессы на границе раздела жидкость/жидкость
В. А. Мамаева, А. И. Мамаев 1713

Уравнения для расчета изотермической сжимаемости жидких *н*-спиртов (C_2–C_8)
В. П. Королев 1717

Синтез наноструктур оксида алюминия на поверхности кремния методом химического вакуумного осаждения из нитрата алюминия
Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. М. Матюк, В. К. Потапов 1721

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение сорбции бензола и его гомологов методом пьезокварцевого микровзвешивания
Я. И. Коренман, А. А. Киселев 1724

ХРОНИКА

Геннадий Федорович Воронин (К 70-летию со дня рождения) 1727

Сдано в набор 18.03.2005 г. Подписано к печати 07.07.2005 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.2 Бум. л. 12.0
Тираж 347 экз. Зак. 566

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. 79, No. 9, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

ON THE 75TH ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

Induced Adsorption of Gases on Metals and Oxide Semiconductors
I. I. Mikhalenko and V. D. Yagodovskii 1543

New Carbonaceous Sorbents: Products of the Thermodestruction and Pyrolysis of Supercrosslinked Polystyrenes
A. V. Pastukhov, N. N. Aleksienko, M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, and A. M. Voloshchuk 1551

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Phase Transition at the Melt–Vapor Interface in the Ga–Bi System
I. G. Mekhdiev 1561

Thermodynamic Properties of Biotite
L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, and L. V. Mel'chakova 1569

Thermal Dissociation of $YbMnO_3$
L. B. Vedmid', V. F. Balakirev, A. M. Yankin, S. G. Titova, and Yu. V. Golikov 1573

Influence of the Thickness of Copper Films in Cu/W–Ta–N, Cu/C, and C/Cu/C Layered Structures on the Temperature of the Melting–Dispersion Process
D. G. Gromov, S. A. Gavrilov, and E. N. Redichev 1578

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Catalytic Properties of the Components of the InSb–CdTe Semiconductor System
I. A. Kirovskaya and E. V. Mironova 1586

Calculation of Intermediates and Transition States in the Reaction of Oxalyl Chloride with Hydrogen Peroxide
L. V. Serebrennikov 1593

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Specifics of the Temperature Dependence of the Diffusion Coefficient for a $CoCl_2$ Aqueous Solution in Porous-Glass Membranes
V. N. Pak, A. B. Nepomnyashchii, T. M. Burkat, and Sh. R. Coon 1598

Structural Properties of Concentrated Lithium Iodide Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressures as Determined Using the Method of Integral Equations
M. V. Fedotova and V. N. Trostin 1602

Thermodynamic Characteristics of Acid–Base Reactions in Aqueous Solutions of Aliphatic α-Amino Acids
O. Yu. Zelenin 1609

Effect of Surfactants on the Stability of a Iodine–Iodide–Amylose Complex
A. V. Vladimirov and T. V. Volkova 1615

Effect of Fluctuations of the Local Electric Field and Permittivity on Rayleigh Scattering of Light in Disordered Condensed Systems
V. A. Durov 1618

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Electric Potential at the Front of Crystallization of Water and Solutions: The Role of Protons and Orientational Defects
A. V. Shavlov 1626

Quantum-Chemical Calculations of the Spectroscopic and Geometrical Parameters of C_nF_{2n+2} and C_nF_{2n} Fluorocarbons
L. N. Ignat'eva and V. M. Buznik 1631

Structure of the Chemical Potential Tensor for a Two-Phase Elastic Medium under Dynamic Conditions
M. A. Guzev 1639

Absorption and Dissipation of Infrared Radiation by Atmospheric Water Clusters
A. E. Galashev, O. R. Rakhmanova, and V. N. Chukanov 1644

The Formation of Volatile Small Clusters in the Liquid Lithium–Argon System
G. K. Moiseev 1649

A Study of the Vitrification of Argon by the Molecular Dynamics Method
D. S. Sanditov, Sh. B. Tsydypov, and A. N. Parfenov 1653

The Structure of Sodium Trimethylacetate Dimer and Tetramer in the Gas Phase
E. A. Kiseleva, D. V. Besedin, and Yu. M. Korenev 1658

A Diatomic Molecule in a Spherical Cavity
V. V. Bobrikov and V. I. Pupyshev 1662

Factors Controlling the Morphology of the Surface of $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ during Its Dehydration
A. A. Matvienko, S. A. Chizhik, and A. A. Sidel'nikov 1668

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Electronic Properties of the Surface of Shungite, Activated Carbon, and Graphite Subjected to Various Treatments as Determined from Exoemission Data
I. V. Krylova 1673

Approximation Equations for Describing the Sorption Equilibrium between Water Vapor and a $CaCl_2$-in-Silica Gel Composite Sorbent
M. M. Tokarev, B. N. Okunev, M. S. Safonov, L. I. Kheifets, and Yu. I. Aristov 1680

Ammonia in the Zeolite Structure as a Site of Adsorption of Molecules
Ya. V. Tikhii, A. A. Kubasov, and N. F. Stepanov 1684

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Thermodynamic Concept of an Ideal Cascade in Gas–Liquid Chromatography
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 1693

Effect of the Structure of Amides and Hydrazides of Cinchoninic Acids on Their Retention under Conditions of Reversed-Phase HPLC
S. V. Kurbatova, O. G. Larionov, A. V. Voronkov, M. N. Zemtsova, Yu. A. Voronkova, and E. N. Semenistaya 1699

Extraction in a Strong Centrifugal Force Field
G. A. Abakumov and V. B. Fedoseev 1705

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dielectric Properties and Orientational Order of 4-(ω-Hydroxyalkoxy)-4'-Cyanobiphenyls
V. A. Burmistrov, A. V. Zav'yalov, I. V. Novikov, S. A. Kuvshinova, and V. V. Aleksandriiskii 1709

SHORT COMMUNICATIONS

Microplasma Processes at a Liquid/Liqiud Interface
V. A. Mamaeva and A. I. Mamaev 1713

Equations for Calculating the Isothermal Compressibility of Liquid *n*-Alcohols (C_2–C_8)
V. P. Korolev 1717

Synthesis of Alumina Nanostructures on a Silicon Surface by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition from Aluminum Nitrate
L. I. Trakhtenberg, G. N. Gerasimov, V. M. Matyuk, and V. K. Potapov 1721

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

A Study of the Sorption of Benzene and Its Homologues by the Piezoquartz Microweighing Method
Ya. I. Korenman and A. A. Kiselev 1724

CHRONICLE

Gennadii Fedorovich Voronin (On His 70th Birthday) 1727

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1543–1550

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

УДК 541.183

ИНДУЦИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛАХ И ОКСИДАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2005 г. И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 27.12.2004 г.

С использованием модели двухмерного электронного газа показано, что на поверхности металлов и полупроводников возможно увеличение обратимой адсорбции газов за счет изменения электронной плотности. На пленках, ультрадисперсных порошках и массивных металлах (Rh, Ni, Ta, Ag), на металлоподобной графитированной саже при адсорбции H_2, Ar, Kr, N_2, CO, CO_2 и $н$-C_6H_{14}, а также при адсорбции CO и CO_2 на порошке полупроводникового оксида Ta_2O_5 выявлены два эффекта: 1) рост количества адсорбата вследствие модифицирования состояния поверхности при частичном ее покрытии прочной адсорбцией (хемосорбцией); 2) индуцирование неоднородности поверхности в процессе обратимой адсорбции, вследствие чего уравнение изотермы адсорбции отличается от уравнения Генри.

В данной работе обобщены результаты изучения индуцированной адсорбции на металлах и полупроводниковых оксидах, обусловленной изменением поверхностной электронной плотности.

Металлы. Электронное состояние поверхности металла принято описывать с помощью модели желе, в которой электроны проводимости металла находятся в поле положительных атомных остовов, и часть из них располагается над поверхностью металла, образуя двухмерный газ [1, 2]. Ранее в работе [3] была проанализирована модель двумерного газа, состоящего из электронов металла и частиц адсорбата, взаимодействующих друг с другом. Это взаимодействие оценивали с помощью вычисления вириальных коэффициентов, которые характеризуют силы взаимодействия между электронами и частицами адсорбата; оказалось, что плотность электронов (n_e) может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от знака и величины потенциала парного взаимодействия между электроном и частицей адсорбата.

Если частица в адсорбированном состоянии приобретает положительный заряд или остается нейтральной, то величина n_e возрастает, причем ее рост может увеличиваться при степени покрытия поверхности 0.05–0.15 от монослоя на несколько десятков процентов. При достаточно высоком отрицательном заряде частицы адсорбата величина n_e, будет уменьшаться. Из рис. 1 видно, что в окрестности адсорбированных частиц происходит изменение электронной плотности, оценки расстояний L, на которых изменяется электронная плотность, проводились с помощью метода РМХ по Хофманну и по методу Томаса–Ферми [4]. Эти оценки дали значения в несколько межатомных расстояний.

В [5] показано, что частичная диффузия атомов адсорбата в объем металла уменьшает влияние адсорбата на электронную плотность. Как правило, преобладает рост электронной плотности (рис. 1а), поскольку даже при малом отрицательном заряде на адсорбированной частице величина n_e, будет возрастать. Увеличение двухмерной электронной плотности на поверхности адсорбента, свободной от предварительно адсор-

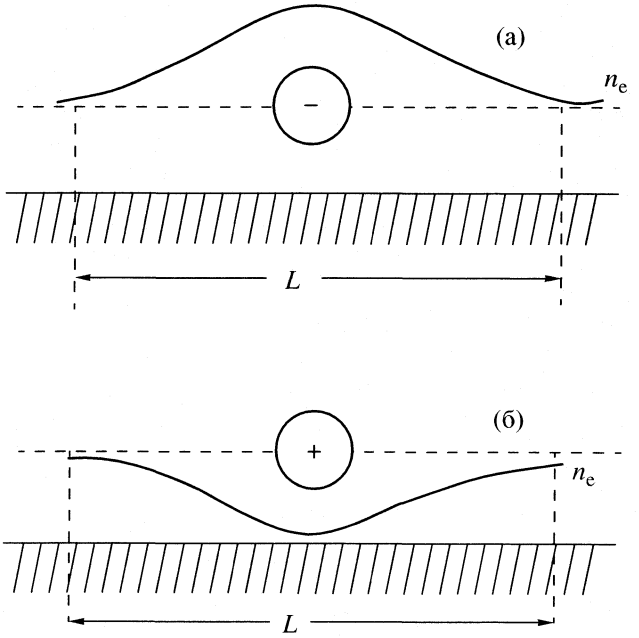


Рис. 1. Влияние положительно (а) и отрицательно заряженных (б) адсорбированных частиц на поверхностную электронную плотность металла n_e (расстояние адсорбат-металл, на котором происходит изменение $n_e = L/2 \sim 3$–5 Å).

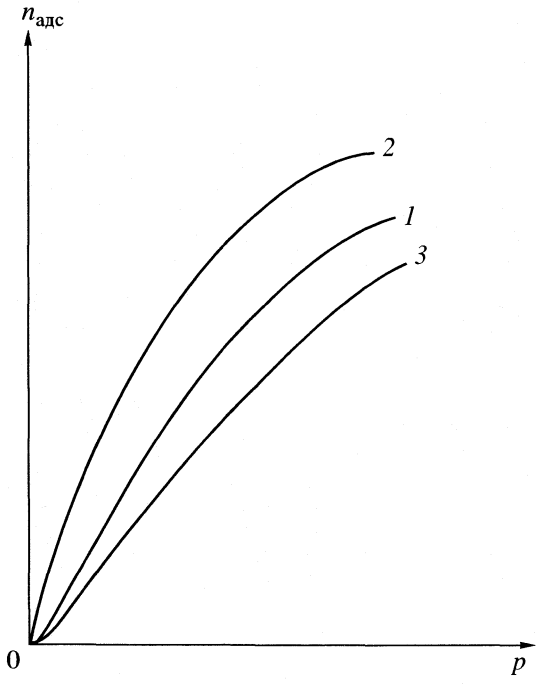


Рис. 2. Схематичное расположение изотерм обратимой адсорбции газов на Ni, Rh, Fe, Ta [4, 9–12]: *1* – исходная изотерма, *2* – после индуцирования адсорбции за счет роста n_e, *3* – после блокирования части поверхности в результате прочной адсорбции (хемосорбцией).

бированного вещества, должно вызвать рост адсорбционного потенциала этой части поверхности. Согласно [6], энергия связи молекулы (атома) адсорбата с поверхностью металла при физической адсорбции зависит от электронной плотности через частоту колебаний электронной плазмы металла (ω_p)

$$Q = -\frac{k_1\omega_p}{R^3(k_2 + k_3\omega_p)}, \qquad (1)$$

где $\omega_p = \left(\frac{4\pi n_v e^2}{m_e}\right)^{1/2}$, где n_v – объемная плотность электронов проводимости, m_e и e – масса и заряд электрона сответственно, R – расстояние атома адсорбата от поверхности металла. Величины k_1, k_2, k_3 – известные функции параметров металла. Формула (1) преобразуется в выражение, зависящее от поверхностной двухмерной плотности (n_e)

$$Q = -\frac{an_e^{3/4}}{R^3(b + cn_e^{3/4})}, \qquad (2)$$

где a, b, c – константы [7]. Результаты исследования изменения адсорбционного потенциала поверхности специально введенными добавками неметаллов и металлов описаны в [5].

Экспериментальные изотермы адсорбции на металлах были получены методом натекания через капилляр по методике [8]. Наблюдавшиеся эффекты можно представить в виде индуцированной адсорбции и индуцирования неоднородности поверхности при адсорбции.

Индуцированная адсорбция. При первом впуске вещества через капилляр некоторая его часть может адсорбироваться прочно и не удаляться откачкой при температуре опыта. Эта часть адсорбированного (хемосорбированного) вещества представляет собой модификатор, изменяющий величину n_e свободной части поверхности, одновременно уменьшается доля поверхности, доступная для адсорбата. Если преобладает рост n_e (и величины Q), то количество адсорбата увеличивается, что соответствует индуцированной адсорбции. Если преобладает блокирование поверхности или (что менее вероятно) уменьшается величина n_e, то количество адсорбированного вещества будет снижаться.

На рис. 2 показано в схематичном виде расположение изотерм адсорбции на поверхности металла, которые были построены в нескольких сериях опытов для разных металлов (Ni, Rh, Ta) в виде ультрадисперсных порошков, пленок, полученных испарением в вакууме, и массивных образцов [9–13]. В качестве примера на рис. 3 показаны изотермы адсорбции H_2 и CO на поверхности родиевой пленки и пленки состава Rh–Cu (30 ат. % от Rh) [10, 11]. Видно, что при 250 K на пленке Rh 25% водорода адсорбируется прочно, а на медно-родиевой пленке наблюдается индуцированная адсорбция, составляющая ~42% от исходной адсорбции. Адсорбция CO на обеих пленках при 333 K приводит к индуцированию адсорбции на 9.5% в случае медно-родиевой пленки и на ≈50% для пленки Rh. Более подробное исследование эффекта индуцирования было проведено на примере адсорбции *н*-гексана на массивном никеле (пеноникеле), характеристики которого приведены в [14]; опыты проводили с несколькими образцами в интервале от 233 до 323 K. В различных сериях опытов использовали как исходные образцы, так и образцы, подвергавшиеся отжигу: нагретый до 720–770 K образец медленно охлаждали до 295 K, а также закалке (быстрое за 1 мин) охлаждение до 77 K от тех же температур. Долю индуцированной ($\beta > 0$) или прочной ($\beta < 0$) адсорбции оценивали по формуле

$$\beta = \frac{N_3 - N_1}{N_1}100\%,$$

где N_1 – количество адсорбированного вещества в первом опыте, N_3 – в третьем опыте. Между опытами проводилась только откачка в течение 15 мин при температуре опыта. Изотермы второго и третьего опыта воспроизводились, следовательно, они соответствовали обратимой адсорбции. В качест-

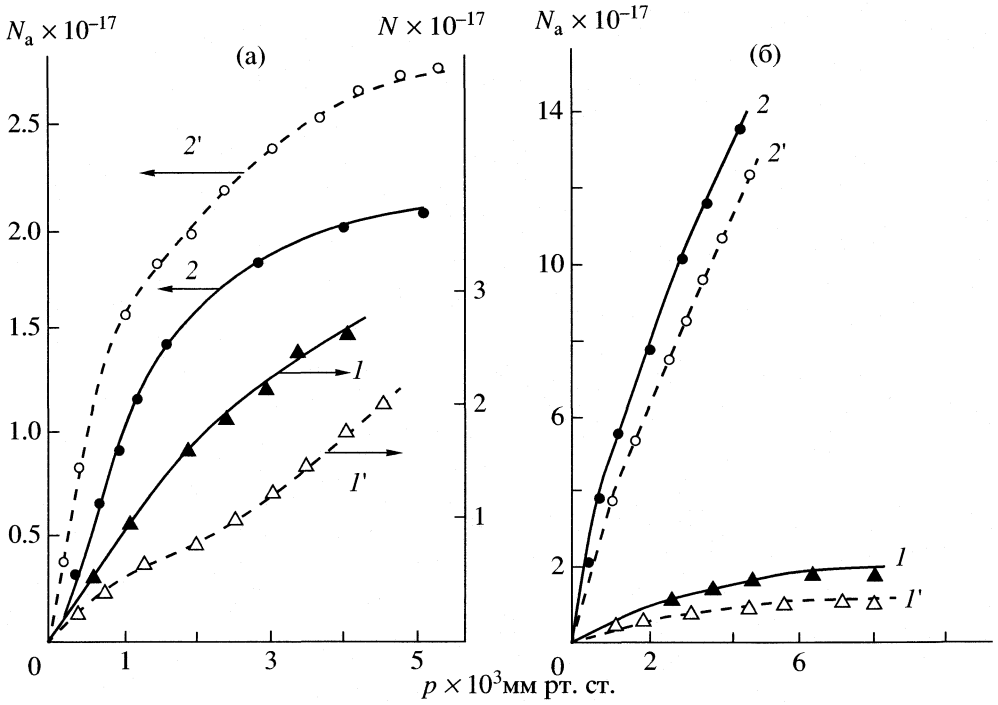


Рис. 3. Изотермы адсорбции H_2 (а) и CO (б) на пленках Rh (*1*, *1'*) и Rh–Cu (*2*, *2'*) [9, 10]; *1*, *2* – первый опыт, *1'*, *2'* – второй опыт.

ве примера в табл. 1 приведены значения величин β для трех серий опытов: адсорбция *н*-гексана в диапазоне 233–323 K на исходном образце, на образцах после отжига и закалки.

Из табл. 1 видно, что прочная адсорбция ($\beta < 0$) проявляется сравнительно редко. Индуцированная адсорбция ($\beta > 0$) изменяется с температурой незакономерно, однако средние ее значения для трех состояний образца близки – 20, 23 и 19% соответственно. При низких температурах величины β различаются для состояний I, II и III существенно. Следовательно, появление индуцированной адсорбции зависит от температуры адсорбции и состояния поверхности адсорбента, которое изменяется термообработками и введением добавок-модификаторов. Это также подтвердили результаты, полученные для химически инертного тантала.

В [12, 13] изучалась адсорбция H_2 и CO на Та-фольге, которая подвергалась термоградиентной обработке (закалке) в различных средах – в вакууме, водороде и в CO. На чистой поверхности тантала адсорбция H_2 существенно увеличивается в повторном опыте, как видно из сравнения кривых *1*, *1'* и *2*, *2'* на рис. 4а. Аналогичный результат получен для адсорбции CO (рис. 4б) при 293 K, однако при повышении температуры индуцированная адсорбция не наблюдается. Адсорбция CO также значительно изменяется после модифицирования хемосорбированным CO (обработка в CO при 673 K), после регенерации в H_2 и насыщения водородом. Эти обработки приводили к снижению как общей адсорбции CO, так и индуцированной адсорбции (табл. 2).

Продукты хемосорбции CO необратимо дезактивируют центры индуцированной адсорбции. Напротив, центры прочной адсорбции ($\beta < 0$) устойчивы к восстановительным обработкам (табл. 2).

Индуцирование неоднородности поверхности металла. При малой степени заполнения поверхности изотерма адсорбции на однородной поверхности описывается уравнением Генри, однако, если принять во внимание зависимость энергии связи молекулы адсорбата от поверхностной электронной плотности (2) и связь n_e со степенью заполнения поверхности, то по мере заполнения поверхности адсорбатом теплота адсорбции Q за счет изменения величины n_e будет изменяться. В [7] показано, что, используя зависимость Q от

Таблица 1. Процентное изменение адсорбции *н*-гексана на пеноникеле (β) при различных температурах для трех состояний адсорбента – исходного (I), после термообработки с последующим отжигом (II) и закалкой (III)

Состояние	233	243	253	263	273	283	293	303	313	323
	K									
I	14	21	–10	0	22	8	10	73	0	10
II	75	60	20	0	22	8	9	30	0	10
III	–7	–17	47	10	10	15	15	–	–	–

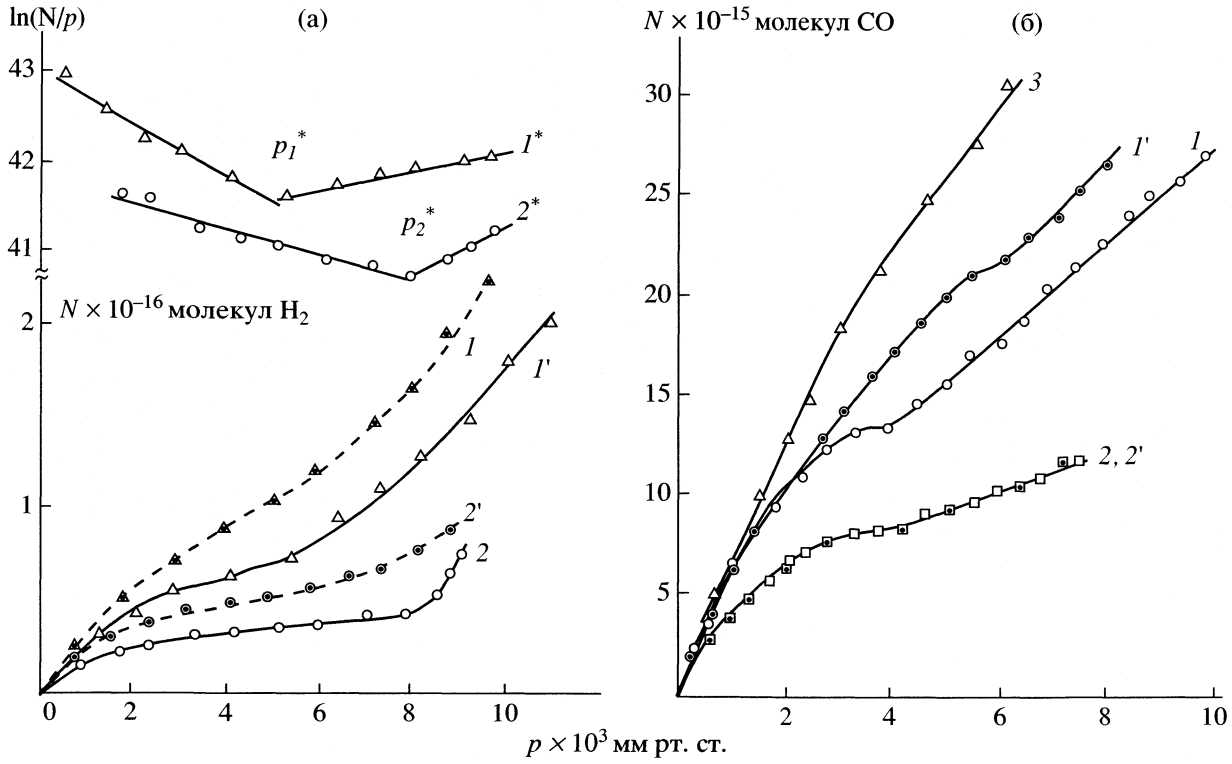


Рис. 4. Изотермы адсорбции H_2 на фольге тантала при 77 K (*1*, *1'*) и 273 K (*2*, *2'*) в первом опыте (сплошные линии *1'*, *2'*) и во втором (пунктиры – *1*, *2*); *1**, *2** – изотермы *1'*, *2'* в линейных координатах уравнения (4) – а; изотермы адсорбции CO на фольге тантала (*1*, *1'*, *2*, *2'*) и оксиде тантала (*3*) при 293 K (*1*, *1'*) и при 443 K (*2*, *2'*, *3*) – б.

n_e в виде (2),можно получить зависимость теплоты от равновесного давления p

$$Q(p) = Q_{p=0} + CY_1p, \qquad (3)$$

здесь Y_1 включает вириальный коэффициент B_{12}, описывающий взаимодействие в системе "частица адсорбата – электрон на поверхности металла", а сомножитель C явно выражен через $n_{e\,0}$ для металла, не содержащего адсорбата. Из формулы (3) вместо уравнения Генри получается уравнение изотермы адсорбции, в котором учитывается появление неоднородности вследствие изменения величины Q. В логарифмической форме указанное уравнение имеет вид

$$\ln(\theta/p) = A - Dp, \qquad (4)$$

где θ – степень заполнения поверхности, p – равновесное давление газа, A и D – константы. Отличие (4) от уравнения Генри – наличие второго члена в правой части. Коэффициент D прямо пропорционален вириальному коэффициенту B_{12}, который зависит от знака заряда адсорбата. Для нейтральных, имеющих положительный или малый отрицательный заряд атомов или молекул $B_{12} < 0$, и в этом случае изотерма будет вогнутой к оси θ, при значительном отрицательном заряде адсорбата $B_{12} > 0$ изотерма будет выпуклой. На рис. 5 показаны экспериментальные изотермы из [14, 15] и из [7], которые описываются уравнением (4); ряд примеров физической адсорбции на металлоподобной (обладающей электронами проводимости) графитированной саже (ГТС) водорода, азота, четыреххлористого углерода [16–22] можно описать с помощью (4). В качестве примера на рис. 6 приведены изотермы адсорбции N_2 при 77.6 K и He при 168.8 K из [19].

Таблица 2. Влияние состояния поверхности фольги Та на изменение адсорбции CO (долю индуцированной адсорбции β %) при двух температурах адсорбции и двух давлениях CO – 2.5×10^{-3} (p_1) и 5×10^{-3} (p_2) мм рт. ст.

T, K	A		B		C		D	
	p_1	p_2	p_1	p_2	p_1	p_2	p_1	p_2
293	5	25	0	9	0	0	0	0
393	38	25	–15	–10	–10	–11	0	–10

Обозначения: A – исходное состояние, B – после хемосорбции CO, C – после регенерации в H_2, D – после насыщения H_2.

В [12] при изучении адсорбции H_2 на танталовой фольге наблюдался более сложный случай: изотермы имели выпукло–вогнутую форму и в

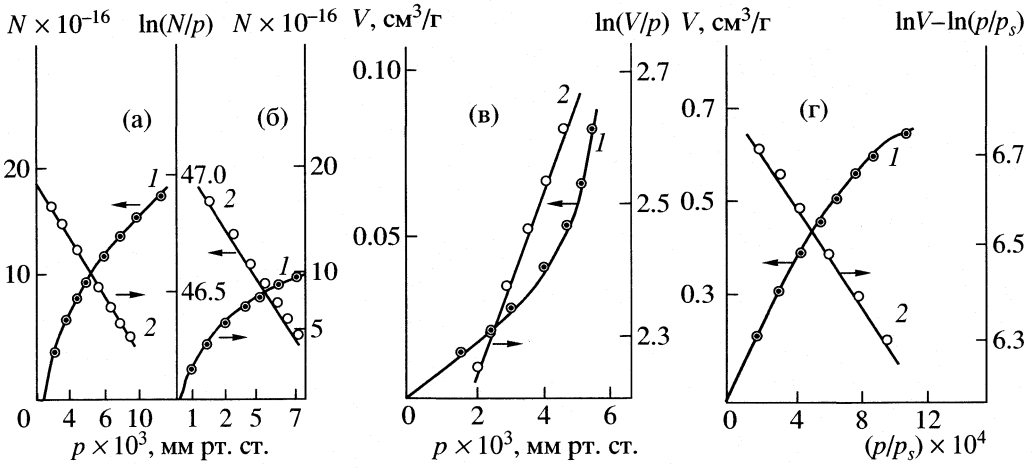


Рис. 5. Изотермы адсорбции криптона и аргона: а – Kr на порошке Cu при 77 K [15]; б – Kr на порошке Fe при 70 K [16]; в – Ar на пленке Pd при 77 K [7]; г – Ar на пленке Ag при 77 K [7].

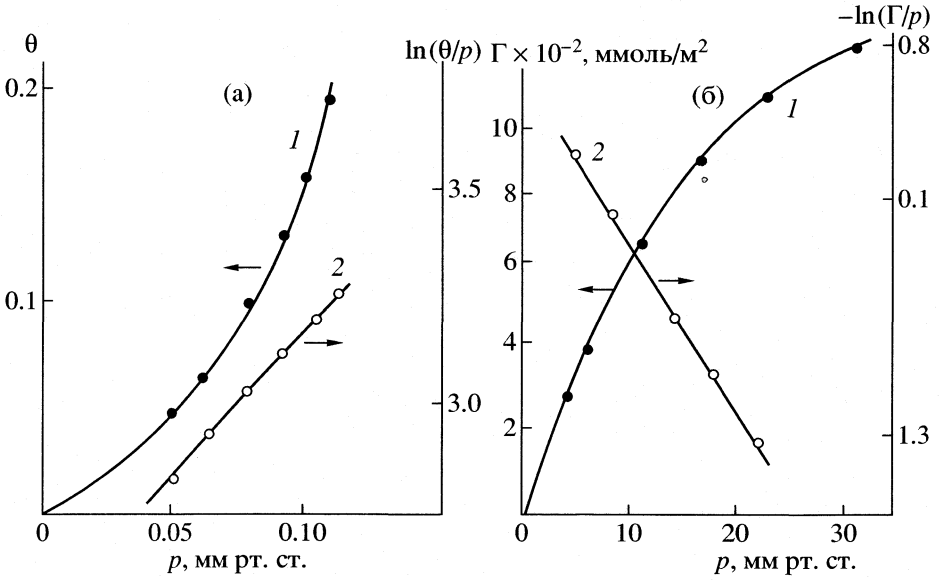


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота при 77 K (а) и гелия при 169 K (б) на графитированной саже (*1*) из работы [17]; прямые *2* – те же изотермы в координатах уравнения (4).

координатах уравнения (4) и (7) получались прямые линии с разными знаками наклона. В качестве примера на рис. 4а показаны изотермы адсорбции H_2 в координатах $\ln(N/p)$–p при 77 и 273 K имеющие излом (точки переключения p^*). Ниже точки p^* (при $p < p^*$) значение коэффициента $B_{12} > 0$, а при $p > p^*$ величина $B_{12} < 0$. Это можно объяснить тем, что при низких равновесных давлениях преобладают адсорбированные атомы $H^{-\delta}$, обладающие значительным отрицательным зарядом, а выше p^* часть водорода растворяется в приповерхностном слое и заряд на оставшихся адатомах водорода уменьшается, что, согласно [7], должно изменять знак B_{12} (т.е. $B_{12} < 0$).

Полупроводники. Представлялось интересным исследовать возможность проявления индуцированной адсорбции на поверхности полупроводниковых оксидов, поскольку полупроводники, как и металлы, содержат электроны проводимости, хотя их концентрация на несколько порядков ниже, чем у металлов.

Индуцированная адсорбция на поверхности полупроводников (теоретическое обсуждение).

Объемная концентрация электронов в зоне проводимости $n_V \sim 10^{11}$–10^{17} см$^{-3}$, а поверхностная $n_s \sim 10^9$–10^{13} см$^{-2}$, т.е. на 2–6 порядков меньше. Однако, это достаточно большие числа и поэтому можно считать, что понятие двухмерного электронного газа применимо и в случае полупровод-

Таблица 3. Величины адсорбции CO ($N \times 10^{-15}$ молекул CO) на Ta_2O_5 при 293 K в пяти последовательных опытах при двух давлениях

p_{CO}, мм рт. ст.	1	2	3	4	5
3×10^{-3}	12.5	14.5	14.5	18.5	18.5
6×10^{-3}	20	21	22	20	29

ников [23]. В монографии Ф.Ф. Волькенштейна [24] описано образование слабой и сильной хемосорбционной связи частиц адсорбата с поверхностью полупроводника. Показано, что электрон адсорбата может "размазываться" по поверхности с различной вероятностью, более высокой в случае слабой связи, поэтому частицы адсорбата можно считать модификаторами электронного состояния поверхности, как и в случае металла. Реальные полупроводниковые оксиды содержат примеси, и поэтому для них необходимо рассматривать электронные переходы с примесных уровней в зону проводимости. Энергетический интервал от донорного примесного уровня Ферми до дна зоны проводимости ε_s можно выразить через ширину запрещенной зоны U или $\varepsilon_s = \gamma U$, где $0 < \gamma < 0.5$.

Концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$n_{es} = A\exp(-\varepsilon_s/RT). \qquad (5)$$

Связь между теплотой адсорбции и концентрацией электронов на поверхности можно получить с использованием выражения (5), однако явный вид функции $Q = f(n_{es})$ не влияет на конечный результат, поэтому вывод уравнения изотермы адсорбции воспроизводит рассуждения, проведенные в [7] для металлов.

Зависимость n_{es} от равновесного давления сохраняет свой смысл и для полупроводников

$$n_{es} = Y_1 p + [Y_1 p + (n_{es0})^2]^{1/2}. \qquad (6)$$

После дифференцирования (6) по давлению и представления Q выражения (2) в виде ряда Маклорена с последующими преобразованиями получаем уравнение изотермы адсорбции, которое не отличается по математической форме от уравнения (4) для металлов. В этом выражении коэффициент D включает сомножитель C', в неявном виде зависящий от значения поверхностной электронной плотности до адсорбции (n_{es0}). Это обстоятельство не имеет существенного значения, поскольку *основной интерес представляет знак коэффициента* B_{12}, входящего в виде сомножителя в выражение для D и определяющего форму изотермы адсорбции.

Изотермы адсорбции на полупроводнике проанализируем на примере адсорбции оксидов углерода на пентаоксиде тантала.

Адсорбция CO и CO_2 на Ta_2O_5

Изотермы адсорбции CO имеют сходную форму с изотермами адсорбции на Ta-фольге (рис. 4б кривая *3*). Установлено, что модифицирование адсорбента – изменение состояния поверхности в серии последовательных (1–5) опытов (самомодифицирование) приводит к росту адсорбции CO (табл. 3).

Рост адсорбции CO объясняется, как и в случае металла, изменением электронной плотности поверхности полупроводникового оксида в окрестности хемосорбированных частиц.

На рис. 7а показаны изотермы адсорбции CO_2, при температурах ниже и выше комнатной, полученные в двух сериях опытов. На рис. 7б показаны их спрямление в координатах уравнений (4), (7). Изотермы первой серии, полученные в широком интервале давлений, имеют сложную *s*-образную форму с точкой перегиба (p^*) или плато (область Δp^*), лежащих в интервале давлений 0.2–1 Па. При низких давлениях ($p < p^*$) температура практически не влияет на адсорбцию, тогда как при высоких давлениях ($p > p^*$) адсорбция CO_2 снижается с ростом температуры. Как будет показано ниже, эти изотермы можно объяснить в рамках индуцированной адсорбции, появляющейся вследствие изменений в системе адсорбент–адсорбат. По этой же причине во второй серии (см. кривые *4*, *5* на рис. 7а) наблюдается существенный рост адсорбции, при этом форма изотерм в области низких равновесных давлений сохраняется. Во второй серии также отсутствует воспроизводимость изотерм в повторных опытах и имеет место индуцированная адсорбция. Изменение адсорбции CO_2 представлено в виде диаграмм на рис. 8. Доля индуцированной адсорбции CO_2 на Ta_2O_5 (положительные значения β) в первой серии опытов достигает 55%, но во второй серии не превышает 15%. В обоих случаях при повышении температуры адсорбции значения β сначала уменьшаются, а затем увеличиваются. Рост адсорбции инициируют хемосорбированные молекулы CO_2, которые химически модифицируют поверхность адсорбента.

Проанализируем форму изотерм адсорбции первой серии опытов. Адсорбцию после точки p^* в рамках обсуждаемой модели можно объяснить изменением знака второго вириального коэффициента B_{12} : $B_{12} > 0$ при $p < p^*$ и $B_{12} < 0$ при $p > p^*$. Изотермы сложной формы в координатах уравнения (4) имеют вид ломаных линий (рис. 8), по регрессионным коэффициентам которых можно определить изменения B_{12} и начальной теплоты

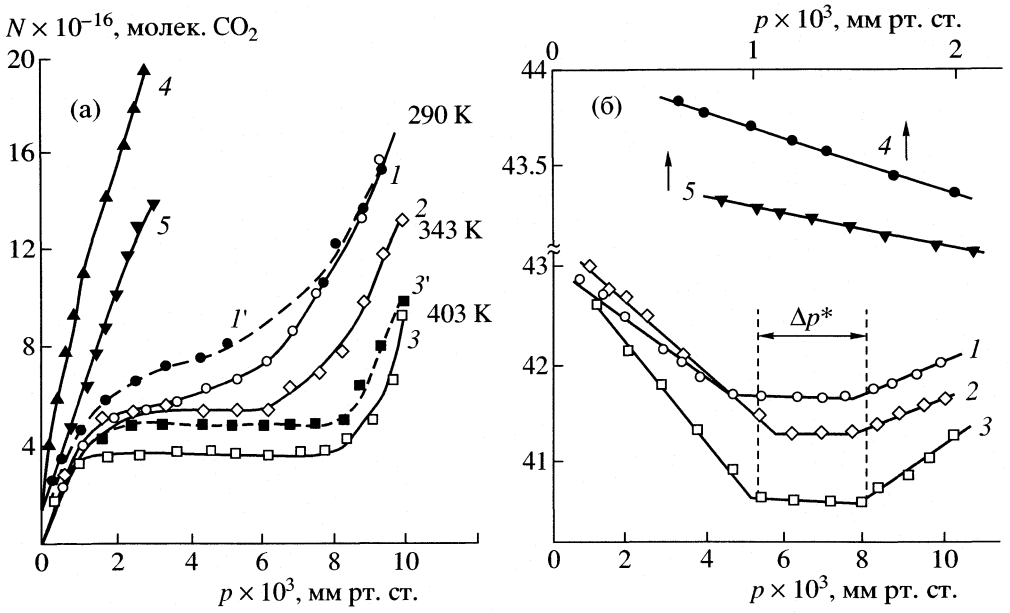


Рис. 7. Изотермы адсорбции CO_2 на Ta_2O_5 в первой (*1–3*) и второй (*4, 5*) сериях опытов при температурах адсорбции 290 (*1, 1'*), 303 (*4*), 343 (*2, 5*) и 403 (*3, 3'*), сплошные линии – первый опыт, пунктиры *1'*, *2'* – второй – а; изотермы, представленные в координатах уравнения (4), (7).

адсорбции Q_0 (табл. 4), поскольку уравнение (4) можно представить в виде

$$\ln\frac{N}{p} = A' - Dp = \left(\ln A' - \frac{Q_0}{RT}\right) - \left(B_{12}\frac{B_0}{B_{11}}\frac{C}{RT}\right)p. \quad (7)$$

В области низких давлений вириальный коэффициент $B_{12} > 0$ и адсорбированные молекулы CO_2 имеют отрицательный заряд в результате образования адсорбционного комплекса с кислородом решетки Ta_2O_5. При $p > p^*$ изменение знака B_{12} показывает, что отрицательный заряд на молекулах адсорбата уменьшается до нейтрального или слабо положительного. Изменение зарядового состояния молекулы CO_2 влияет на ее прочность связи с поверхностью, т.е. на теплоту адсорбции. Изменение Q_0 можно оценить из сравнения отрезков A', отсекаемых по оси ординат, поскольку они включают начальную теплоту адсорбции $\bar{Q}_0$ ($A' = A + \ln N_{max}$) в предположении, что предельная адсорбция N_{max} – постоянная величина. В табл. 4 приведены значения A и D, полученные во втором опыте (втором натекании) для начального участка изотерм ($p < p^* - 1$) и для области $p > p^* - 2$, а также их разности $\Delta Q_0 = RT(A_1 - A_2)$ и ΔD. В скобках указаны те же характеристики для первого опыта.

Значения ΔQ_0 повторных опытов близки друг к другу в отличие от значений ΔD (табл. 4). С увеличением температуры адсорбции отрицательные значения ΔQ_0 увеличиваются, что означает большее уменьшение начальной теплоты на центрах индуцированной адсорбции. Изменения ΔQ_0 в двух последовательных опытах (1) и (2) при одной и той же температуре очень небольшие и лежат в интервале от –0.7 до 2 кДж/моль. Значение D во втором опыте ниже, чем в первом, т.е. $\Delta D < 0$ (исключение составляет T = 343 K). Отрицатель-

Таблица 4. Изменение параметров уравнения (4) при адсорбции CO_2 на Ta_2O_5 в первой серии опытов: 1 – область $p < p^*$, 2 – $p > p^*$; $\Delta Q_0 = A_1 - A_2$, $\Delta D = D_1 - D_2$ при различных температурах адсорбции

Параметры	290 K	343 K	403 K	473 K
A (1, 2)	43.142, 44.488	43.39, 39.69	43.290, 38.51	43.23, 39.36
D (1, 2)	–278, 51	–496, 208	–437, 297	–401, 225
$-\Delta Q_0$, кДж/моль	4.0 (5.3)	10.5 (9.8)	16 (20)	15.2
$-\Delta D$	329 (444)	288 (215)	733 (902)	626
ΔD % (1, 2)	–17, –53	–18, –12	–13, –14	–2

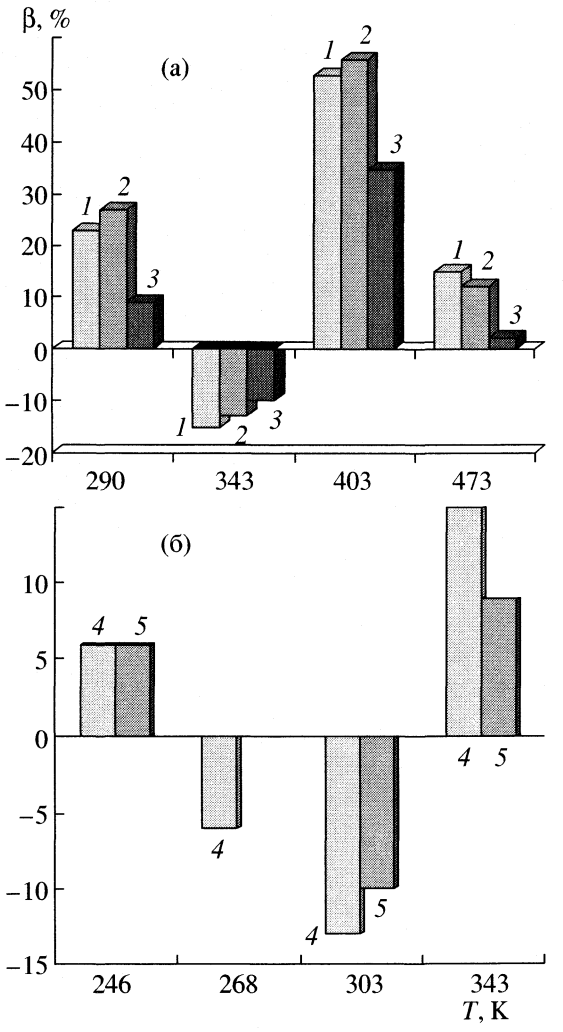


Рис. 8. Процентное изменение адсорбции в повторных опытах (β) первой (а) и второй (б) серий: *1* – $p < p^*$, *2* – p^*, *3* – $p > p^*$, *4* – $p_1 = 1 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., *5* – $p_2 = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

ные значения $\Delta D = (D^{(1)} - D^{(2)})/D^{(1)}$ уменьшаются с ростом температуры.

Таким образом, модель индуцированой адсорбции различных газов на металлах справедлива и для полупроводниковых адсорбентов. Увеличение адсорбции и изменение ее параметров наблюдается экспериментально как на металлах, так и на оксидах-полупроводниках. В обоих случаях полученные опытные данные можно объяснить изменением электронной плотности свободной части поверхности адсорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lang N.D., Kohn W.* // Phys. Rev. 1973. V. B7. P. 3541.
2. *Smith J.R., Ying S.C., Kohn W.* // Ibid. 1975. V. B11. P. 1483.
3. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
4. *Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Кинетика и катализ.1999. Т. 40. № 4. С. 590.
5. *Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 75. № 4. С. 600.
6. *Mavroyannis C.* // Mol. Phys. 1963. V. 6 . P.593.
7. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2485.
8. *Кавтарадзе Н.Н.* Дис. … канд. хим. наук. М.: Ин-т физ. химии АН СССР, 1956.
9. *Кужель Л.М., Черноус О.В., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2783.
10. *Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2031.
11. *Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 817.
12. *Братчикова И.Г., Михаленко И.И., Сапата О.-Л., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 717.
13. *Азиз А., Братчикова И.Г., Михаленко И.И.* // Там же. 1999. Т.73. № 12. С. 2265.
14. *Девочкин А.Н., Пестряков А.Н., Курина Л.Н.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 275.
15. *DeBoer J.H., Kasperema J.H., Vandongen R.H., Brokhoff J.C.P.* // J. Interface Sci. 1972. V. 38. № 1. P. 97.
16. *Haul R.A.W., Swart E.R.* // Z.Electrochem. 1957. B 61. № 3. S. 380.
17. *Genot B., Dubol X.Y.* // Chemie phys. et biolog. 1973. V. 1. P. 134.
18. *Constabans G., Singleton Y.H., Halsee G.D.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1354.
19. *Avgul N.N., Kiselev A.V.* // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.I. Walker. N.Y. 1970. V. 6. P. 102.
20. *Machin W.D., Koss S.* // Proc. Roy. Soc. 1962. V. A 265. P. 455.
21. *Авгуль Н.П., Киселев А.В., Лыгина И.А., Михайлова Е.А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. С. 769.
22. *Pierce C.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1955.
23. *Ашкрофт Н., Мерлин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 422.
24. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках. 1960. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. С. 187.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1551–1560

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

УДК 541.183:543.544

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ – ПРОДУКТЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И ПИРОЛИЗА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 2005 г. А. В. Пастухов*, Н. Н. Алексиенко*, М. П. Цюрупа*, В. А. Даванков*, А. М. Волощук**

Российская академия наук

* *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

** *Институт физической химии, Москва*

E-mail: past@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследованы процессы термической деструкции и пиролиза неионогенных сверхсшитых полистиролов и катионитов на их основе (с карбоксильными и сульфогруппами). Для сравнения изучен пиролиз стандартного макропористого стирол-дивинилбензольного сульфокатионита, а также полидивинилбензола и сополимера стирола с 10% дивинилбензола. Установлено, что в результате пиролиза в инертной среде сульфированных сверхсшитых полистиролов получаются углеродные материалы сферической грануляции с хорошими прочностными и сорбционными свойствами; в зависимости от условий пиролиза и типа исходного полимера новые углеродные сорбенты имеют внутреннюю удельную поверхность от 200 до 1500 $м^2/г$, кажущуюся плотность от 0.76 до 1.2 $г/см^3$, прочность при сжатии от 1 до 8 кг на гранулу, поглощение толуола от 0.2 до 1.0 мл/г. При изучении пористой структуры полученных сорбентов методом низкотемпературной сорбции азота показано, что некоторые из них по физическим характеристикам подобны известным молекулярным ситам и содержат ~0.2 $см^3/г$ микропор размером 0.2–0.3 нм при предельном объеме пор (W_s по азоту) 0.26–0.29 $см^3/г$; углеродный сорбент, полученный пиролизом в среде CO_2, имеет 0.5 $см^3/г$ микропор размером до 0.44 нм (W_s = 0.64 $см^3/г$) и максимально развитую поверхность (1500 $м^2/г$).

Сорбенты на основе углеродных материалов хорошо известны и давно нашли широкое применение в различных областях науки, промышленности и медицины. В первую очередь, это – многочисленная группа относительно недорогих активированных углей, обладающих широким спектром сорбционных свойств и производимых в крупных масштабах. Также хорошо известны сорбенты в форме углеродных волокон, получаемых пиролизом гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила и других полимеров, а также нефтяных и каменноугольных пеков. Указанные материалы обладают хорошими сорбционными свойствами, имея внутреннюю удельную поверхность до 2000 $м^2/г$. Основной недостаток – хрупкость, в результате при эксплуатации сорбентов либо при различных технологических операциях происходит их разрушение с появлением очень мелких частиц, загрязняющих очищаемые продукты.

В последнее время в России налажено производство хороших сорбционных материалов "Сибунит" (Институт катализа СО РАН) [1]. Эти материалы с удельной поверхностью не более 600 $м^2/г$ имеют в основном мезопоры от 40 до 140 нм (по информации производителя). Гранульные формы "Сибунита" получают методом спекания малых углеродных частиц. В связи с этим трудно ожидать от таких агломератных материалов хороших гидродинамических и механических прочностных свойств, столь важных при использовании сорбентов в жидкостной хроматографии.

Для жидкостной хроматографии и в циклических сорбционных процессах требуются материалы с одинаковыми частицами правильной сферической формы размером от нескольких микрон до миллиметров с хорошими прочностными свойствами, с регулируемым размером пор от 5 до 200 нм, химически, радиационно-, био- и термостойкие, биоинертные. Этим требованиям лучше всего отвечают карбонизаты гранульных полимеров. Например, известны карбонизаты сульфокатионитов на базе сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) – Amberlite XE-340 [2]. Предпринята попытка [3] получить подобные сорбенты также пиролизом непосредственно сополимера стирола с ДВБ с последующим окислением карбонизата. Однако сорбционные и физико-механические

свойства конечных продуктов в работе [3] описаны не были.

Получение углеродных сорбентов пиролизом сульфокатионитов на основе сополимера стирола с 8% ДВБ, насыщенных катионами различных металлов, описано в работе [4]. Показано, что средний диаметр микропор зависит от типа металла и составляет 0.38–0.45 нм. Такие карбонизаты являются композитами, так как содержат высокодисперсные сульфиды металлов или сами металлы. Суммарный объем микропор в этих углеродных сорбентах не превышает 0.2 $см^3/г$.

Гранулированные углеродные материалы получены пиролизом макропористого анионита – сополимера винилпиридина с 10% ДВБ [5, 6]. Они представляют собой азотсодержащие активные угли с большим количеством полярных групп на поверхности. Показано, что угли имеют в основном мезо- и макропоры. Содержание микропор в этих сорбентах, по-видимому, невелико, так как даже для активированных образцов внутренняя удельная поверхность не превышает 270 $м^2/г$. Кроме того, активированные материалы получаются при очень высокой степени обгара (burn-off) – до 75%, что неприемлемо для их промышленного производства.

Углеродные сорбенты получают также пиролизом термореактивных фенол-формальдегидных смол. Описанные в работе [7] карбонизаты являются в основном микропористыми сорбентами, при этом суммарный объем микропор достигает 0.3 $см^3/г$, судя по сорбции паров метанола или бензола. Основной недостаток этих сорбентов – неоднородность пор по размерам, так как поры образуются при газовыделении из непористых термореактивных исходных смол.

Мезопористые углеродные аэрогели получены пиролизом резорцинол-формальдегидных (РФ) аэрогелей [8]. Высушивание РФ-гелей в суперкритическом CO_2 позволило получить после их пиролиза хорошие углеродные сорбенты с удельной поверхностью до 1800 $м^2/г$, что указывает на присутствие значительного количества микропор. Вместе с тем сорбенты в основном являются мезопористыми с порами радиусом 4–10 нм. Подобные мезопористые углеродные сорбенты получены также пиролизом криогелей тех же полимеров [9, 10]. Мезопористая структура криогелей сохранилась после пиролиза, что привело к созданию эффективных сорбентов с удельной поверхностью до 1200 $м^2/г$, объемом микропор до 0.27 $см^3/г$, кажущейся плотностью до 0.2 $г/см^3$. Однако технология получения криогелей исходных полимеров (высушивание при низкой температуре от *трет*-бутанола) определяет высокую стоимость углеродных сорбентов.

Анализ литературы показывает, что к наиболее перспективным углеродным сорбентам, пригодным для многократного использования, ведет пиролиз полимеров в гранульной форме, причем морфология исходного материала влияет на пористую структуру конечных углеродных материалов – карбонизатов полимеров. В связи с этим для получения гранулированных карбонизатов полимеров нами была изучена возможность использования принципиально иного исходного сырья – сверхсшитых полистирольных сорбентов. Эти первые и пока единственные микропористые полимерные материалы выпускаются промышленностью в различных странах в масштабах тысяч тонн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали несколько типов сверхсшитых полистиролов (ССП), выпускаемых в промышленном масштабе фирмой Purolite Int. (Великобритания): неионогенные бипористые сорбенты (микропоры 2–3 нм и макропоры 100–150 нм) MN200 и MN202, микропористый сорбент MN270, ионообменные смолы на основе этих сорбентов с сульфогруппами MN500 (содержание серы 7.9%), MN270s (содержание серы 6.2%), и с карбоксильными группами MN600. Для сравнения исследованы также традиционный макропористый стироддивинилбензольный сульфокатионит C150 (содержание серы 13%) (Purolite, Великобритания), а также синтезированные методом суспензионной полимеризации гелевые полидивинилбензол (полиДВБ) и сополимер стирола с 10% ДВБ.

Сополимер стирола с 10% ДВБ и полиДВБ получали методом суспензионной свободнорадикальной полимеризации в присутствии инициатора – 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрила. Для синтеза использовали технический стирол, очищенный перегонкой с елочным дефлегматором (30 см) под небольшим вакуумом. ДВБ и инициатор (продукты фирмы "Merck") использовали без дополнительной очистки; ДВБ содержал 65 мас. % основного вещества (смесь *м*- и *п*-изомеров) и 33 мас. % смеси м- и п-этилвинилбензола.

Для получения углеродных сорбентов методом пиролиза ~5 г высушенного исходного полимера помещали в кварцевую лодочку и нагревали в трубчатой горизонтальной печи в потоке азота (40–50 мл/мин) в течение 60 мин при различных температурах от 600 до 900°С. Для получения активированного углеродного сорбента пиролиз проводили в среде CO_2 при 850°С в течение 30 мин.

Исследования термических свойств методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) различных сверхсшитых полистиролов проводили с использованием дериватографа Q-1500 (МОМ, Венгрия). Скорость нагрева 20 К/мин, навески полимеров от 100 до 300 мг, платиновые тигли, поток инертного газа аргона – 180 мл/мин. Катиониты

подвергали термическому анализу и пиролизу в H^+-форме. Содержание углерода и водорода в исследуемых углях определяли методом пиролитического сожжения в присутствии оксида свинца (1 : 10) в токе кислорода (30 л/мин) при 900°C (15 мин) [11].

Внутреннюю удельную поверхность s определяли методом тепловой десорбции аргона на хроматографе "Цвет 211" с расчетами по БЭТ.

Кажущуюся плотность d_{ap} с точностью 5–7% определяли из соотношения суммарного объема и массы 70–100 бездефектных гранул правильной сферической формы. Объем гранул рассчитывали по результатам измерения под микроскопом диаметра каждой гранулы. Для каждого образца угля рассчитывали среднее значение плотности по данным для трех-четырех измерений.

Прочность на сжатие определяли при одноосном сжатии одной гранулы (диаметр 1 ± 0.1 мм) по предельной нагрузке до ее разрушения (среднее значение из 10–15 измерений). Параметры пористой структуры углеродных сорбентов определяли из изотерм адсорбции азота при 77 K, полученных весовым методом на установке "Gravimat" фирмы "Netzsch" (Германия). Величины удельной поверхности s рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ), поверхность мезопор $s_{ме}$ определяли с применением сравнительного метода [12], при этом в качестве "опорной" брали усредненную изотерму адсорбции на образцах непористого технического углерода (сажи) [12]. Предельный (по азоту) объем адсорбционного пространства (W_s), объем микропор (W_0) и размер микропор x_0 определяли по теории объемного заполнения микропор для щелевидной модели [13, 14].

Поглощение толуола, этанола сорбентами определяли в статических условиях. Исследуемый образец выдерживали 24 ч в толуоле или этаноле; после удаления жидкости на центрифуге (15 мин, 3000 об/мин) образец взвешивали и высушивали при 100°C до постоянной массы (24 ч). Поглощение растворителя в сорбентах определяли по разности масс образца до и после высушивания, отнесенной к навеске сухого образца.

Иссследование сорбции паров органических соединений (бензол, гексан, циклогексан, CCl_4) проводили в статических условиях при ~20°C. Небольшой контейнер из металической сетки (диаметром 10 мм и высотой 10 мм) с навеской сорбента помещали над поверхностью растворителя в конической колбе на 50 мл с притертой пробкой. Контейнеры периодически извлекали, помещали в бюксы и взвешивали. Для быстрого восстановления насыщенности паров растворителя вдоль внутренних стенок колбы помещали фильтровальную бумагу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первый и основной шаг при разработке методики получения новых углеродных сорбентов – исследование термических свойств различных типов сверхсшитых полистиролов. Сверхсшитые полистиролы, являясь прекрасными сорбентами, обладают огромной внутренней кажущейся поверхностью благодаря особой структуре микропор, для которых максимум распределения по размерам располагается в области 2–3 нм. Можно было ожидать, что вследствие жесткости всей структуры сверхсшитой сетки пиролиз в инертной среде не приведет к исчезновению всех микропор, и использование сверхсшитых материалов предоставляет потенциальную возможность получения преимущественно микропористых углеродных сорбентов, что может оказаться полезным для ряда специфических сорбционных процессов.

Анализируя термограммы сульфированных и карбоксилированного сверхсшитых полистиролов и стандартного катионита (рис. 1), нельзя не отметить существенных различий, связанных как со структурой их пространственной сетки, так и с природой функциональных групп. При нагреве стандартного сульфокатионита С150 в области 250–350°C на термограмме можно видеть интенсивный эндоэффект. Для подобных сульфокатионитов стирол-дивинилбензольного типа методом дифференциальной сканирующей калориметрии ранее [2] было показано, что эндоэффекты в области 100–200 и 200–300°C связаны с процессом дегидратации сульфогрупп (первый) и с реакцией десульфирования (второй). В работе [4] также выявлено, что при пиролизе сульфокатионитов на основе сополимера стирола с 8% ДВБ в области 200–350°C главным образом разрушаются сульфогруппы с выделением воды и SO_2. Действительно, активное десульфирование макропористого сульфокатионита С150 сопровождается интенсивным эндоэффектом в области 300°C (рис. 1, кривая *4*) и потерей 38% массы. Такая большая потеря массы вызвана значительным содержанием сульфогрупп в полимере С150 – по данным элементного анализа содержание серы в нем составляет 13 мас. %, что соответствует 32 мас. % сульфогрупп.

Эндоэффект десульфирования при 200–350°C (для несколько более термостойких) сверхсшитых полистирольных катионитов MN270s и MN500 не наблюдается, однако, заметное уменьшение массы (~15%) в этой области температур все же происходит для сульфокатионитов как бипористого, так и микропористого типа, что, несомненно, вызвано процессами отщепления сульфогрупп. По данным элементного анализа, содержание серы в полимерах MN270s и MN500 составляет 6.2 и 7.9 % соответственно.

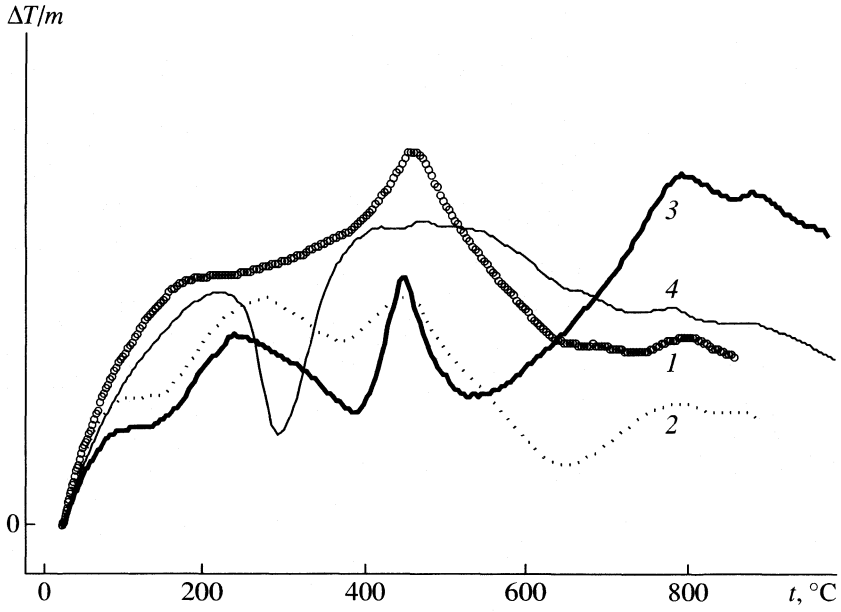


Рис. 1. Термограммы катионитов MN270s (*1*), MN500 (*2*), MN600 (*3*), и C150 (*4*), аргон; $\Delta T/m$ – разность температур в тигле с исследуемым веществом и в тигле сравнения с оксидом аллюминия, отнесенная к исходной массе вещества в мг.

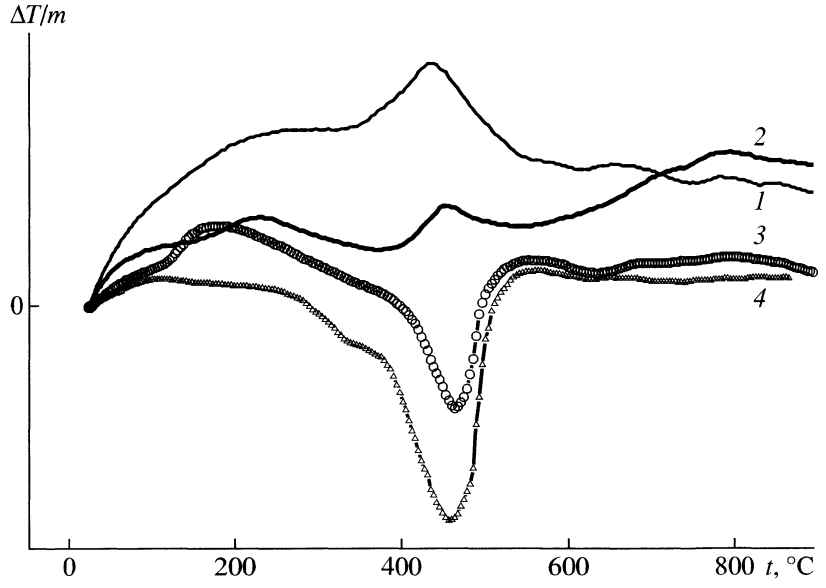


Рис. 2. Термограммы сверхсшитых полистиролов MN202 (*1*) и MN200 (*2*), полидивинилбензола (*3*) и сополимера стирола с 10% ДВБ (*4*), аргон.

Исследование методом ДТА как сверхсшитых катионитов (рис. 1), так и исходных нейтральных сверхсшитых полистиролов (рис. 2) выявляет характерный для этого класса материалов процесс в области 350–540°C, происходящий с заметным экзотермическим эффектом. Напротив, для сульфокатионита на основе стандартного макропористого сополимера стирола C150 (рис. 1), так же как и для гелевых сульфокатионитов на основе сополимеров стирола с ДВБ, по данным [15], никаких экзоэффектов на термограммах не наблюдается. По-видимому, характерный экзоэффект с максимумом в районе 450°C обусловлен процессом перестройки напряженной сверхсшитой сетки, приводящим к частичному "схлопыванию" богатых поверхностной энергией микропор и уплотнению материала.

Для полиДВБ и сополимера стирола с ДВБ в области 350–550°C на термограммах весьма резко

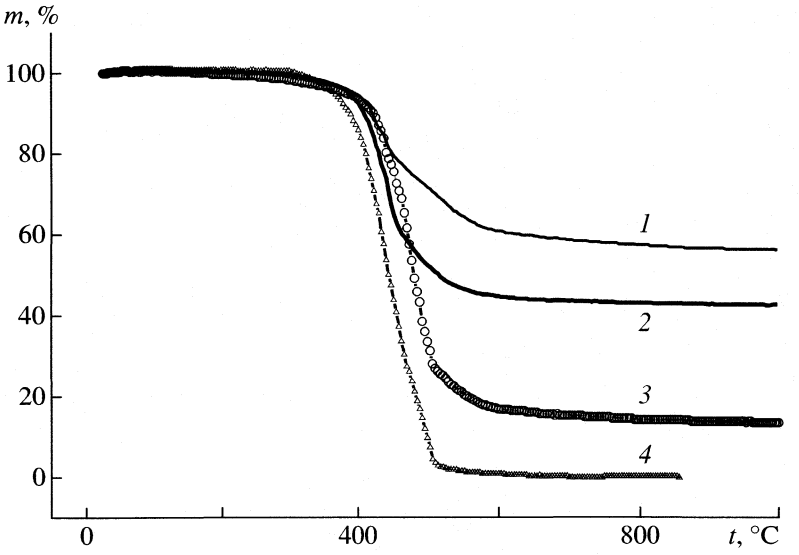


Рис. 3. Термогравиметрический анализ (m – масса образца) сверхсшитых полистиролов MN202 (*1*) и MN200 (*2*), полидивинилбензола (*3*) и сополимера стирола с 10% ДВБ (*4*), аргон.

проявляется эндоэффект с максимумом при 460°С (рис. 2), который сопровождается интенсивной потерей массы (рис. 3).

Очевидно, что для сополимера этот эндоэффект связан с протеканием процесса радикальной деполимеризации линейных фрагментов сетки, так как по данным масс-спектрометрического анализа [16], основным продуктом термодеструкции сополимеров стирола с ДВБ (до 20%) при температурах выше 400°С является стирол. Автор [16] утверждает, что термический распад таких полистирольных сеток с выделением стирола, а также толуола, бензола и ксилола происходит в результате разрыва углерод-углеродных связей, в первую очередь у третичного углеродного атома. Поскольку для синтеза полиДВБ использован технический ДВБ, содержащий до 33% этилвинилбензола, эндоэффект на термограмме полиДВБ (рис. 2), по-видимому, также отражает деполимеризацию линейных участков и радикальную деструкцию всей сетки.

Для сверхсшитых полистиролов цепной радикальный процесс деполимеризации невозможен, так как практически все стирольные фрагменты связаны в трех-четырех направлениях в единую полимерную сетку. Хотя в области 400–500°С для сверхсшитых материалов эндотермический пик не наблюдается, тем не менее здесь происходит значительное уменьшение массы (рис. 3), по-видимому, вследствие элиминирования алифатических фрагментов сетки. По расчетам они составляют ~40% массы образца при максимальной степени сшивания сетки. Поскольку коксовый остаток для ССП (при 600°С) в среднем составил 50–57%, дополнительное уменьшение массы на 3–10% должно быть связано с частичным удалением фрагментов, содержащих бензольные ядра.

По данным ТГА термодеструкция сульфокатионитов на основе ССП проходит в широком диапазоне температур (200–600°С, рис. 4). Плавное уменьшение массы этих полимеров при нагреве от 200 до 600°С происходит, по-видимому, вследствие нескольких последовательных процессов: деструкции сульфогрупп до 300°С (~15% потери массы), удаления алифатических фрагментов сетки от 300 до 600°С (~25% потери массы) и дегидрирования бензольных ядер с образованием конденсированных полиароматических структур при $t > 600$°С (~1–2% потери массы). Термодеструкция карбоксилсодержащего ССП (MN600) (рис. 4) проходит в три этапа: 1) 250–350°С – потеря массы (~10%) при декарбоксилировании; 2) 400–500°С – потеря массы (~30%) при элиминировании алифатических фрагментов из сетки; 3) $t > 500$°С – дегидрирование бензольных ядер и образование конденсированных циклических структур (~1–2% потери массы).

Таким образом, нами установлено, что образование значительных количеств карбонизатов при пиролизе полистирольных сеток возможно не только при наличии в них сульфогрупп, что хорошо известно [2, 4], но и при наличии карбоксильных групп. Следует подчеркнуть, что дорогая процедура введения сульфогрупп в подвергаемый пиролизу полистирольный материал становится излишней. Более того, полностью устраняются также агрессивные газы, неизбежно сопровождающие процесс пиролиза сульфокатионитов.

Чрезвычайно важен для практического получения карбонизатов выход конечных углеродных

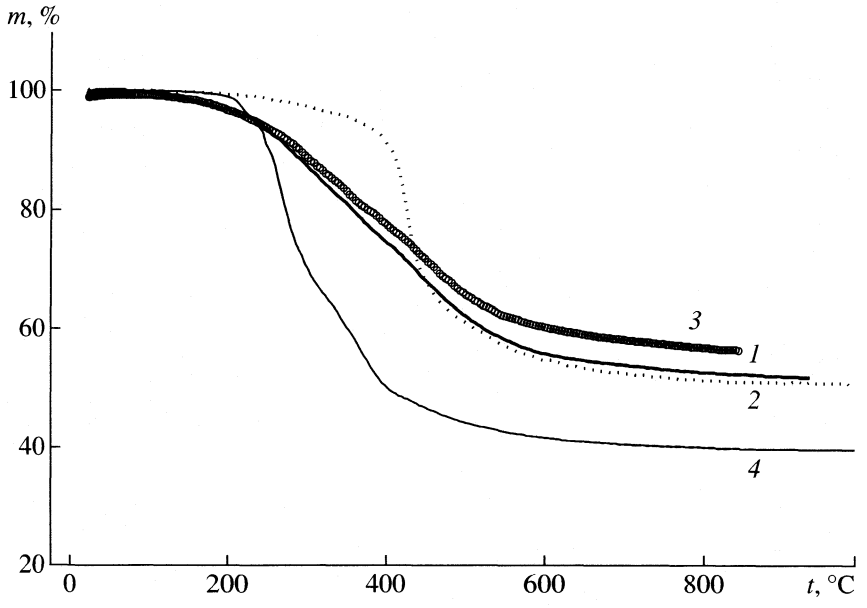


Рис. 4. Термогравиметрический анализ катионитов на основе MN500 (*1*), MN600 (*2*), MN270s (*3*) и C150 (*4*), аргон.

материалов или коксовый остаток. Интенсивные процессы деполимеризации полиДВБ и сополимеров стирола при $t > 400^{\circ}C$ приводят к резкому уменьшению массы образцов, что хорошо видно на кривых ТГА (рис. 3). Сополимер стирола с 10% ДВБ разлагается полностью, а коксовый остаток более частой сетки полиДВБ при 1000°С составил всего ~20%. При этом карбонизат полиДВБ представляет собой непрочную рыхлую углеродную массу; он приобретает значительную пористость – его внутренняя удельная поверхность достигает 600 $м^2/г$, хотя исходный полимер был непористым, плотным материалом.

Пиролиз сверхсшитого полистирола MN200 дает вдвое больший коксовый остаток (~40%). Впрочем, при пиролизе и полиДВБ и этого сверхсшитого сорбента гранулы теряют свою форму и спекаются, поэтому использовать такие карбонизаты в качестве сорбента невозможно. Сорбент MN202, в отличие от своего предшественника MN200, по данным элементного анализа, содержит 8.5% кислорода (MN200 – 3.5% кислорода). ИК-спектроскопия MN202 указывает на наличие значительного количества остаточных хлорметильных и, вероятно, карбонильных групп (полоса поглощения 1700 $см^{-1}$). По-видимому, указанные группы способствуют тому, что сорбент MN202 при пиролизе карбонизируется без разрушения гранул. При этом коксовый остаток MN202 (~55%) в динамическом режиме ТГА (рис. 4) оказался даже немного большим, чем для сульфокатионитов или карбоксилсодержащего ССП.

Известно [2], что наличие сульфогрупп или хлора в полистирольных сетках значительно увеличивает способность полимера к карбонизации при пиролизе. Поэтому получение карбонизатов из сульфокатионитов как на основе макропористого сополимера С150, так и на основе ССП, с сохранением исходной сферической формы гранул, было закономерным. Вместе с тем, как видно из рис. 4, сульфокатионит С150 на основе макропористого сополимера стирола карбонизируеся в меньшей степени (коксовый остаток 36%), чем сульфокатиониты на основе сверхсшитых полистиролов – MN270s (микропористый) и MN500 (бипористый, с микро- и макропорами), для которых коксовый остаток достигает 52%. По-видимому, карбонизация С150 сопровождается частичной радикальной деполимеризацией, тогда как в весьма частых сетках сверхсшитых полистиролов процесс карбонизации проходит быстрее, чем термический распад полимерной сетки.

Проведенные исследования методом ТГА в изотермическом режиме нагрева (рис. 5) показали, что 600°С – тот нижний температурный предел, который необходим для практического завершения процесса пиролиза за 50–60 мин. Образовавшийся коксовый остаток (50% от массы исходного полимера) представляет собой углеродный материал, содержащий, по всей видимости, конденсированные ароматические структуры. Пиролиз при более высоких температурах (700, 800, 900 и 1000°С) существенных изменений на основном этапе потери массы (~30 мин) не вносит, а с увеличением времени нагрева вызывает снижение массы остатка всего лишь на несколько процентов на каждой температурной ступени. В то же время пиролиз образца MN500 при $t > 600^{\circ}C$, по-видимому, приводит к образованию областей графитоподобного материала, поскольку наблю-

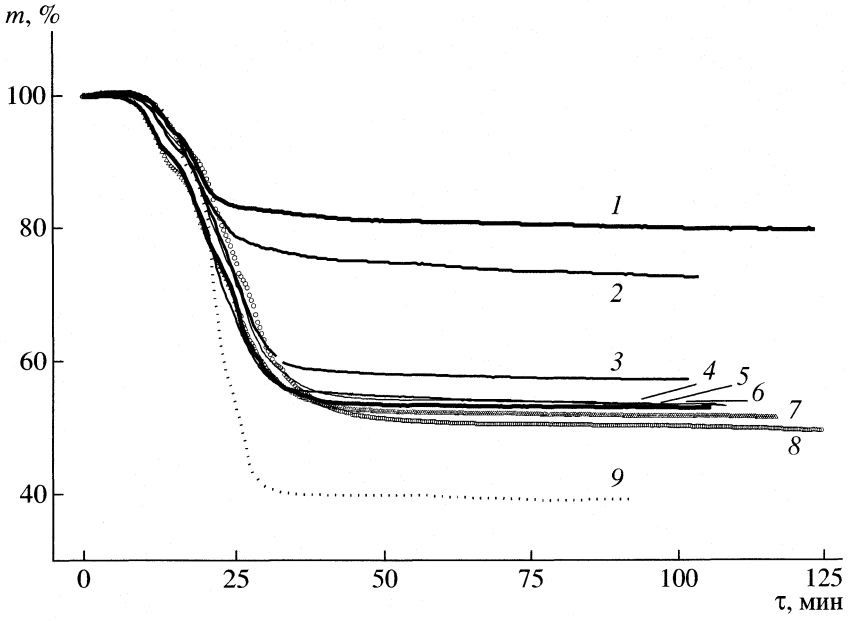


Рис. 5. Изотермогравиметрические кривые полимеров MN500 (*1–8*) и C150 (*9*). Скорость нагрева до T = const составляла 20 K/мин; прогрев в течение 60 мин при 300 (*1*), 400 (*2*), 500 (*3*, *9*), 600 (*4*), 700 (*5*), 800 (*6*), 900 (*7*) и 1000°C (*8*).

даются постепенное увеличение кажущейся плотности (до 0.9 г/см^3 при 1000°C) и некоторое снижение (на 100 м^2/г) внутренней удельной поверхности карбонизата (рис. 6).

Термогравиметрический анализ сульфокатионита MN500 в режиме быстрого ступенчатого нагрева (рис. 7) показывает, что потеря массы образца с максимальной скоростью проходит в области 300–350°C. При 500°C скорость потери массы быстро падает до 0.017 %/мин, а при 600°C еще ниже – до 0.014 %/мин. В то же время при ТГА с относительно малой и постоянной скоростью нагрева 20 K/мин скорость потери массы в области температур 500–600°C остается заметно более высокой (рис. 4), так как деструкция, медленно начинаясь в области 300°C, не успевает завершиться за 15 мин к моменту достижения образцом температуры 600°C.

По данным элементного анализа, содержание углерода в продукте пиролиза стабилизируется при 600°C, увеличиваясь лишь на 1–2% при нагреве до 900°C (при 600°C содержание серы <0.5%). При этом содержание водорода снижается заметно – от 1.8 (при 600°C) до 0.4% (при 900°C). Очевидно, процесс дегидрирования бензольных ядер с образованием конденсированных полиароматических структур при 600°C не завершается, и, кроме того, возможно, остается небольшое количество алифатических фрагментов. Таким образом, для получения углеродных сорбентов на основе сверхсшитых полистиров оптимальна температура пиролиза 600°C.

Карбонизаты сверхсшитых полистиролов характеризуются высокими прочностными показателями (табл. 1). Максимальную прочность гранул при одноосном сжатии имеет карбонизат гелевого сульфокатионита MN270s, однако, его внутренняя удельная поверхность и способность к поглощению толуола и этанола в 2 раза меньше, чем у аналогичного сорбента на основе бипористого сульфокатионита MN500. Прочность гранул карбонизата (VII), полученного пиролизом в токе CO_2, почти не уменьшилась, но его сорбционные свойства значительно улучшились (табл. 1), что вполне закономерно и известно для обычных уг-

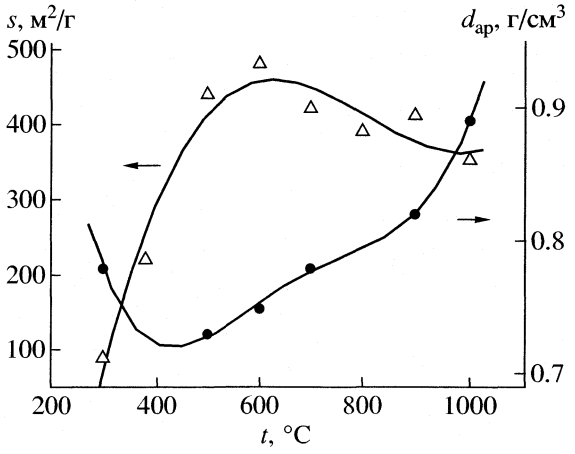


Рис. 6. Влияние температуры пиролиза на внутреннюю удельную поверхность s и кажущуюся плотность $d_{ар}$ карбонизатов MN500.

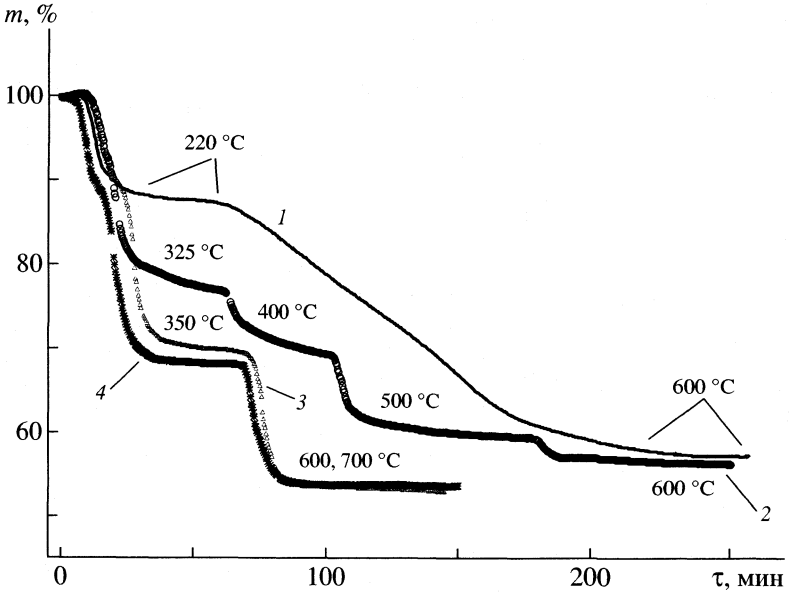


Рис. 7. Изотермический ступенчатый режим пиролиза в аргоне полимера MN500; 1 – нагрев со скоростью 2.5 К/мин; *2*, *3*, *4* – быстрый нагрев до постоянной температуры по ступеням.

лей при их активировании. Вместе с тем, по данным элементного анализа, содержание углерода несколько уменьшается при активировании в токе CO_2, что указывает на появление большего количества кислородсодержащих функциональных групп (зональность и содержание серы близки к нулю). Во всяком случае пористая структура и сорбционные свойства такого активированного карбонизата значительно отличаются от свойств остальных неактивированных карбонизатов ССП. Так, например, количество сорбированных толуола и этанола в 2 раза больше для активированого карбонизата (VII), чем для аналогичного карбонизата (VI), полученного пиролизом в азоте (табл. 1), также в 2 раза большей оказалась внутренняя удельная поверхность активированного сорбента (VII).

При исследовании методом сканирующей электронной микроскопии морфологии сульфокатионита MN500 на основе сверхсшитого полистирола с бимодальной пористостью и его карбонизата (VI), полученного пиролизом в азоте, установлено, что глобулярный характер текстуры исходного MN500 полностью сохраняется, причем минимальный диаметр глобул составляет ~80–100 нм.

Исследования пористой структуры карбонизатов сверхсшитых полистиролов методом низкотемпературной сорбции азота показали [17], что эти углеродные сорбенты относятся к типу микропористых (табл. 2). Этот вывод важен в том отношении, что микропоры энергетически богаты, существуют в исходном полимере только благодаря высокой жесткости их сверхсшитой сетки, и

Таблица 1. Свойства углеродных сорбентов – карбонизатов сверхсшитых полистиролов

Образец	Исходный полимер	t_p, °C	d_{ap}, г/см^3	s, м^2/г	C	H	m_{cr}	F, кг/гранула	a_t	a_e
					мас. %				мл/г	
I	C150	600	1.20	320	89.0	2.0	43	8–9	0.18	0.20
II	MN270s	600	1.07	170	91.9	4.4	57.6	5–6	0.23	0.28
III	MN202	600	1.03	670	92.7	2.5	55	1.0	0.22	0.29
IV	MN600	600	1.09	570	95.7	1.6	49.1	2.1	0.28	0.31
V	MN500	600	0.83	480	93.9	1.8	55.3	1.2	0.50	0.50
VI	MN500	900	0.82	480	96.8	0.4	53	2.2	0.46	0.47
VII	MN500	850(CO_2)	0.76	900	92.9	1.6	46	1.5	1.04	1.06

Обозначения: t_p – температура пиролиза; s – внутренняя удельная поверхность, определенная по тепловой десорбции аргона; d_{ap} – кажущаяся плотность, m_{cr} – коксовый остаток, F – прочность гранул при сжатии, a_t и a_e – поглощение толуола и этанола в статических условиях.

можно было опасаться за сохранность микропор в процессе глобальной перестройки сетки в условиях массового разрыва ковалентных связей при пиролизе. Хотя в процессе пиролиза объем образцов уменьшился в 1.5–2 раза, а кажущаяся внутренняя удельная поверхность, определяемая в основном количеством микропор, значительно сократилась (от ~1200 для несульфированного сверхсшитого полистирола MN200 до ~600 м^2/г у карбонизата), микропоры карбонизата по своему объему W_0 составляют значительную часть суммарного порового пространства W_s сорбента (табл. 2). При сравнении данных табл. 1 и 2 следует иметь ввиду, что величина W_s определена по сорбции азота при p/p_s ~0.9 без учета вклада крупных пор. Вклад последних, очевидно, особенно заметен для продуктов пиролиза бипористого сульфокатионита MN500, что видно из превышения сорбции толуола и этанола этими образцами над величиной W_s.

Благодаря своей микропористой структуре полученные сорбенты поглощают небольшие молекулы органических соединений значительно лучше, чем классический активированный уголь БАУ. При исследовании сорбции паров гексана, бензола, циклогексана и четыреххлористого углерода в статических условиях карбонизат VI (см. табл. 1) при 20°C поглотил ~0.55 мл указанных растворителей на 1 г сорбента, что в среднем в 3 раза превысило сорбционную емкость БАУ в идентичных условиях. Вместе с тем скорость насыщения парами карбонизата VI была несколько ниже по сравнению с наблюдаемой для угля БАУ что, вероятно, объясняется более развитой системой макро- и мезопор в угле БАУ. Более подробное изучение сорбционных свойств карбонизатов методом газовой хроматографии на примере представителей различных органических соединений, описано в работе [17].

Наличие значительного количества микропор в полученных карбонизатах могло обусловить их повышенную емкость по отношению к водороду. Для проверки этой возможности были проведены испытания серии сорбентов при повышенном давлении водорода (угли MN500DR и MN202DR получены пиролизом сорбентов MN500 и MN202 на фирме Purolite). Сорбцию водорода проводили в автоклаве при 20°C и давлении 200 атм. Количество десорбируемого водорода при открывании запорного вентиля и понижении давления определяли волюметрическим методом. Установлено, что карбонизат MN202DR сорбирует водород лучше, чем исходные сверхсшитые полистирольные сорбенты и карбонизат MN500DR (рис. 8). Это связано с тем, что углеродный сорбент MN202DR имеет значительно больший объем микропор, чем исходные материалы. В то же время для практического использования сорбентов в качестве среды для хранения водорода их емкость должна быть повышена еще в 3 раза. Приближение к этой цели требует дополнительной оптимизации микропористой структуры карбонизатов сверхсшитых полистиролов.

Таблица 2. Параметры пористой структуры карбонизатов сверхсшитых полистиролов по данным об адсорбции азота

Образец	s, м^2/г	$s_{ме}$, м^2/г	W_s, см^3/г	W_o, см^3/г	x_o, нм
I	700	30	0.29	0.23	0.22
II	560	45	0.28	0.18	0.33
III	670	20	0.24	0.21	0.39
IV	750	5	0.24	0.23	0.18
V	680	50	0.28	0.22	0.23
VI	630	35	0.26	0.21	0.29
VII	1540	130	0.64	0.52	0.44
MN500*	290	60	0.29	0.09	0.63

* Непиролизованный полимер.

Таким образом, установлен факт сохранения микропористой структуры сульфокатионитов, карбоксилсодержащих и неионогенных сверхсшитых полистиролов при их пиролизе. Это открывает пути к созданию специальных высокопрочных сферических углеродных сорбентов с оптимизированной микропористой структурой. В зависимости от условий пиролиза и типа исходного полимера новые углеродные сорбенты могут иметь внутреннюю удельную поверхность до 1500 м^2/г, суммарный объем пор от 0.6 до 1 см^3/г, объем микропор размерами 0.2–0.4 нм до 0.5 см^3/г, прочность при сжатии от 1 до 6 кг на гранулу.

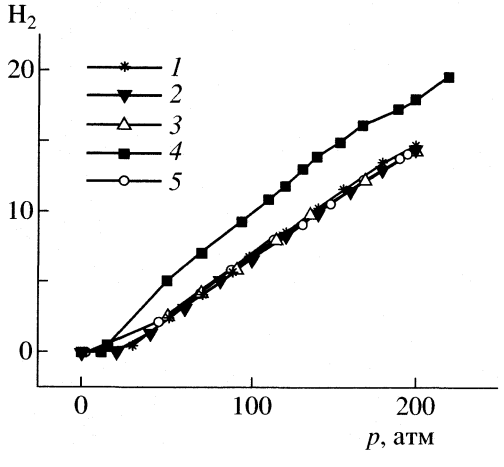


Рис. 8. Зависимость количества сорбированного водорода (г/дм^3 сорбента) от давления сверхсшитыми полистиролами MN200 (*1*), MN202 (*2*), MN270 (*3*) и карбонизатами на основе MN202 (MN202DR, *4*) и MN500 (MN500DR, *5*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семиколенов В.А., Авдеева Л.Б., Зайковский В.И. и др.* // Пористый углеродный материал. Патент России. 2036718. BI 16. 1995.
2. *Neely J.W., Isacoff E.G.* Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1982. 228 p.
3. *Strelko V.Jr., Malik D.J., Streat M.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 95.
4. *Nakagawa H., Watanabe K., Harada Y., Miura K.* // Ibid. 1999. V. 37. P. 1455.
5. *Lahaye J., Nanse G., Fioux Ph. et al.* // Applied Surf. Sci. 1999. V. 147. P. 153.
6. *Lahaye J., Nanse G., Bagreev A., Strelko V.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 585.
7. *Плаченов Т.Г., Мусакина В.П., Севрюгов Л.Б., Фальчук В.М.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 9. С. 2020.
8. *Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M.* // Carbon. 1997. V. 35. № 6. P. 791.
9. *Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto T., Suzuki T.* // Ibid. 1999. V. 37. P. 2049.
10. *Yamamoto T., Sugimoto T., Suzuki T. et al.* // Ibid. 2002. V. 40. P. 1345.
11. *Гельман Н.Э., Анашина З.М.* // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 11. С. 1722.
12. *Волощук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2203.
13. *Дубинин М.М.* // Там же. 1991. № 1. С. 9.
14. *Stoeckli H.F., Rebstein P., Ballerini L.* // Carbon. 1990. V. 28. P. 907.
15. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
16. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
17. *Алексиенко Н.Н., Пастухов А.В., Даванков В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2246.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1561–1568

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612.4

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НА ГРАНИЦЕ РАСПЛАВ–ПАР В СИСТЕМЕ Ga–Bi

© 2005 г. И. Г. Мехдиев

Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем, Баку

E-mail: mehdievismail@yahoo.com

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

Методом спектроскопии капиллярных волн выявлена кристаллизация висмута в жидких сплавах системы Ga–Bi на межфазной границе расплав-пар. Установлено, что кристаллизация висмута происходит согласно диаграмме состояния этой системы вблизи линии ликвидуса между эвтектической ($T_{эвт}$ = 302.5 K; $x_{эвт.Bi}$ = 0.0022 мол. доли) и монотектической ($T_{моно}$ = 495 K; $x_{моно.Bi}$ = 0.085 мол. доли) точками. На основе уравнения адсорбции Гиббса получена изотерма поверхностного натяжения расплавов этой системы и полного содержания галлия и висмута в поверхностном слое, образованном этими компонентами при 386 и 413 K. Показано также, что толщина твердообразных висмутовых пленок с различной степенью кристалличности в зависимости от концентрации висмута в указанных выше интервалах составляет несколько нанометров.

Фазовый переход на границе жидкость–пар теоретически был доказан в работах [1–3], а экспериментально, методом спектроскопии капиллярных волн [4], впервые был обнаружен в некоторых жидких растворах алканов и спиртов (C_{15}–C_{18}) [5, 6], а также в жидких сплавах системы K–KCl [7]. В дальнейшем исследователи поверхностных явлений проявили интерес к изучению кристаллизации в жидких металлических растворах на межфазной границе расплав–пар методом спектроскопии капиллярных волн [8–10].

Капиллярной волной малой амплитуды называется волна, амплитуда (10–10^3 Å) которой мала по сравнению с длиной волны (30 мкм < λ < 300 мкм), распространяющейся по поверхности жидкости под действием сил поверхностного натяжения [4, 11, 12]. Метод спектроскопии капиллярных волн (СКВ, рис. 1) основан на измерении интенсивности рассеянных лазерных лучей (He–Ne-лазер, λ = 633 нм , P = 7 мВт) от капиллярных волн на поверхности жидкостей [4]. Для рассеянных лучей наблюдается эффект Доплера [4], так как частота рассеянных лучей ω_s не совпадает с частотой падающих лучей ω_i. Согласно эффекту Доплера, смещение частоты рассеянных лучей определяется частотой капиллярных волн, т.е. $\omega_s - \omega_i = \pm\omega_0$, где $\omega_i \sim 10^{15}$ $с^{-1}$, $\omega_0 \sim 10^3$–10^5 $с^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента пробу необходимого состава на основе галлия и висмута готовили в цилиндрическом тигле из молибдена с внутренним диаметром 42 мм в боксе под атмосферой аргона. Используемые галлий и висмут имели чистоту 99.99999% и 99.9999% (Stream Chem. Com., Germany) соответственно. Пробу (20–30 г) помещали в тигель, а тигель – в камеру СКВ на поверхности горизонтально расположенной печи (рис. 1). Перед началом плавки пробы в камере при помощи диффузионного и ионного насосов создавали вакуум (~10^{-8} мбар). Затем в камеру по-

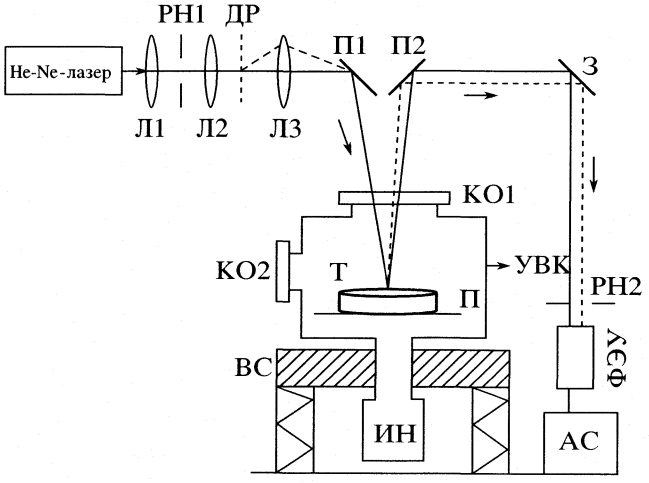


Рис. 1. Принципиальная схема спектрометра капиллярных волн; He–Ne-лазер (163 Baypointe Pkwy, Uniphase), P = 7 мВт, λ = 633 нм; Л1, Л2 и Л3 – собирательные линзы с фокусными расстоянием 5, 10 и 15 см; РН1 и РН2 – круглые щели с диаметром 80 мкм и 1 мм; ДР – дифракционная решетка с периодом 10 мкм; П1 и П2 – треугольные оптические призмы; З – плоское зеркало; КО1 и КО2 – кварцевые окна; УВК – ультравакуумная камера из нержавеющей стали объемом 4.25 л; Т – тигель из молибдена; П – высокотемпературная печь; ВС – вибрационный стол на воздушной подушке; ИН – ионный насос (HV-Diode, RVA-60, DD/O, Omicron-Instruments); ФЭУ – фотоэлектронный умножитель (C1053-01, Hamamatsu); АС – анализатор спектра (Fast Fourier Transform Spectrum Analyser, Model-SR760, Stanford Research System).

давали аргон, причем давление в камере достигло 10^{-6}–10^{-7} мбар. Потом камеру заново вакуумировали и аналогичным образом процесс повторяли 2–3 раза, для того чтобы при плавлении пробы максимально снизить образование оксидов металлов на поверхности расплава, поскольку оксиды металлов сильно влияют на поверхностные свойства расплава, а также характеристику капиллярных волн (ω_0, k_0, q) [4].

После плавления пробу выдерживали при температуре плавления в камере в течение ~2 ч, чтобы достичь термодинамически равновесное состояние расплава с собственным паром. Давление собственного пара для жидкого висмута $p_{Bi} = 1.05 \times 10^{-8}$, $p_{Bi2} = 1.19 \times 10^{-9}$, а общее давление $p_{oBi} = 6.3 \times 10^{-6}$ мбар при $T_{пл.Bi} = 544$ K. Для галлия давление пара очень низкое и составляет 9.5×10^{-38} мбар при $T_{пл.Ga} = 302.5$ K [13, 14]. Удельная теплота парообразования галлия в ~5 раз больше, чем висмута [14], поэтому пар, находящийся в равновесии с расплавом, состоит в основном из паров висмута. Эксперименты проводили при общем давлении пара над расплавом в области 1.5×10^{-8}–5.4×10^{-7} мбар в интервале температур 302.5–495 K. В этих условиях расплав Ga–Bi находится в равновесии с собственным паром, поэтому испарение расплава незначительно, и им можно пренебречь. Значительное испарение висмута и галлия отмечается только выше 1073 и 1196 K соответственно [14, 15].

При проведении эксперимента лазерный луч проходит через дифракционную решетку с периодом 10 мкм, и дифрагированные лучи направляются на поверхность исследуемого расплава, который находится в камере СКВ (рис. 1). Дифрагированные лучи с максимумами интенсивности первого, второго и третьего порядков после рассеяния от капиллярных волн последовательно направляются в ФЭУ, а выходные сигналы от ФЭУ (мА) после усиления поступают к анализатору спектров SR–760 капиллярных волн. Анализатор спектров сравнивает интенсивности рассеянных лучей с интенсивностью падающих и дает максимальную частоту ω_0 и коэффициент погашения k_0 капиллярных волн, которые связаны с другими параметрами, такими как поверхностное натяжение σ, плотность ρ и динамическая вязкость η жидкости по уравнению Ламб – Левич [4, 11]

$$\omega_0 = (\sigma q^3/\rho)^{1/2}, \quad k_0 = 2q^2\eta/\rho, \qquad (1)$$

где q – волновое число капиллярной волны, $q = (2\pi/\lambda)\Delta\varphi\cos\varphi$, φ и $\Delta\varphi$ – углы падения и рассеяния лазерных лучей соответственно. При образовании твердой пленки на границе расплав–пар значения величин ω_0 и k_0 передаются уравнениями Тежеро–Бауса [12].

$$\omega_0 = (\sigma q^3/\rho + \gamma_s q^3/\rho)^{1/2},$$
$$k_0 = (2q^2\eta/\rho) + \eta_t q^3/2\rho, \qquad (2)$$

где γ_s – избыточный поверхностный модуль упругости, η_t – избыточная поверхностная вязкость разрыва. Важно отметить, что экспериментально определяются три величины, т.е. все характеристики капиллярных волн (ω_0, k_0, q) до и после фазового перехода и по уравнениям (1) и (2) вычисляются значения σ, γ_s и η_t [4–6, 16]. Точность измерения методом СКВ величин ω_0, q и k_0 составляет ±(0.05–0.1), ±0.15 и ±(3–5)% соответственно [4, 16]. Максимальную относительную погрешность измерения поверхностного натяжения расплавов методом СКВ оценивали по методу ошибок Гаусса [17], т.е. $\Delta\sigma/\sigma = 2|\Delta\omega_0/\omega_0| + 3|\Delta q/q|$. Следовательно, $\Delta\sigma/\sigma = 0.65\%$. Для расплавов Ga–Bi волновое число капиллярных волн лежит в области 200–645 $см^{-1}$. Более подробно проведение эксперимента и техника СКВ описаны в [4–6, 8, 16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [18–21] методом СКВ нами исследовано поверхностное натяжение расплавов системы Ga–Bi в зависимости от температуры для различных концентраций висмута в расплаве (рис. 2). На основе этих измерений был найден фазовый переход–кристаллизация висмута на межфазной границе расплав–пар. Было установлено, что фазовый переход происходит согласно диаграмме состояния системы Ga–Bi [22] вблизи линии ликвидуса от эвтектической ($T_{эвт} = 302.5$ K; $x_{эвт.Bi} = 0.0022$ мол. доли) до монотектической ($T_{моно} = 495$ K, $x_{моно.Bi} = 0.085$ мол. доли) точки. Переход висмута на границе расплав–пар в кристаллическое состояние – это качественный скачок, который происходит при строго определенной температуре кристаллизации T_{tr} и концентрации висмута в расплаве x_{20}. Поэтому при фазовом переходе скачкообразно изменяются такие свойства системы, как поверхностное натяжение и поверхностная энтропия $S^{(\sigma)} = -d\sigma/dT$ расплава, что по Эренфесту [23] соответствует фазовым переходам первого рода. Кроме того, также выявлено, что поверхностный слой пересыщенного расплава системы Ga–Bi вблизи температуры фазового перехода T_{tr} находится в метастабильном состоянии и состоит в основном из атомов висмута.

Вследствие флуктуаций энергии теплового движения атомов при T_{tr} в поверхностном слое начинается кристаллизация висмута, которая приводит к образованию твердой пленки. При этом поверхностная энергия скачкообразно убывает, т.е. выполняется условие $\sigma_{жг} > \sigma_{жт} + \sigma_{тг}$, где $\sigma_{жг}$, $\sigma_{жт}$ и

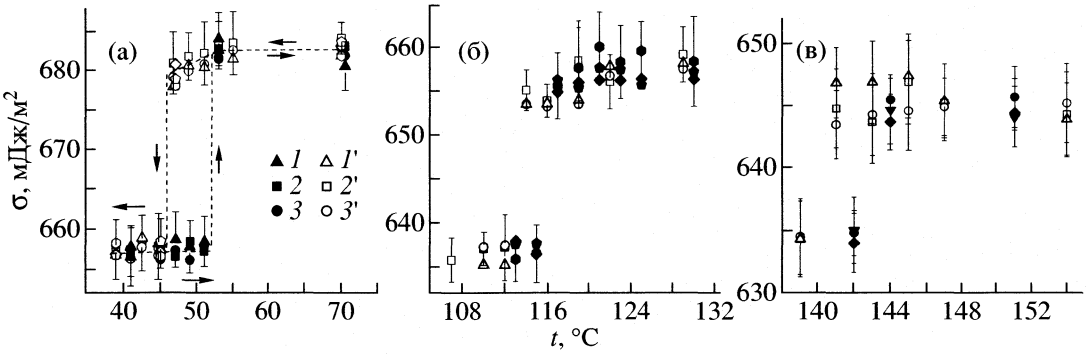


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Ga–Bi при x_{Bi} = 0.0022 (а) 0.0073 (б) и 0.0127 мол. доли (в); *1–3* – нагревание, *1'–3'* – охлаждение расплавов; точки *1*, *2* и *3* соответствуют максимумам интенсивности первого, второго и третьего порядка.

$\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение на границах жидкость–газ, жидкость–пленка и пленка–газ. В этом случае висмутовая пленка неограниченно распространяется по поверхности расплава, т.е. имеет место полное смачивание [10]. Из рис. 2 видно, что температура плавления висмутовой пленки на несколько градусов выше, чем температура кристаллизации висмута на границе расплав-пар, т.е поверхностное натяжение расплавов Ga–Bi между эвтектической и монотектической точками вблизи линии ликвидуса имеет гистерезисное поведение в зависимости от температуры. Отметим, что поверхностная кристаллизация висмута в жидких сплавах Ga–Bi доказана также методами SHG (Second Harmonic Generation) и PG (Plasma Generation) [24].

Однако некоторые аспекты поверхностной кристаллизации висмута в расплавах Ga–Bi, в частности, изотермы поверхностной концентрации висмута и полного содержания галлия и висмута в поверхностном слое вблизи T_{tr}, а также толщины твердых висмутовых пленок в зависимости от концентрации висмута в объеме расплава недостаточно изучены.

С этой целью рассмотрим на основе уравнения адсорбции Гиббса поверхностные характеристики компонентов расплавов Ga(1)–Bi(2), состоящих из жидкой, паровой фаз и межфазного слоя. Для бинарных растворов при постоянной температуре уравнение адсорбции Гиббса имеет вид [25–29]

$$d\sigma = -RT\Gamma_2^{(1)} d\ln a_2 = -RT\Gamma_2^{(1)}\Psi d\ln x_2, \qquad (3)$$

$$\Gamma_2^{(1)} = (1/a_0)(x_2^{(\sigma)} - x_1^{(\sigma)}(x_2/x_1)), \qquad (4)$$

откуда имеем $\Psi = 1 + x_2 d\ln\gamma_2/dx_2$; здесь $a_2 = \gamma_2 x_2$ – термодинамическая активность второго компонента; $\Gamma_2^{(1)}$ – относительная адсорбция второго компонента по отношению к первому; γ_2 – коэффициент активности компонента 2 в расплаве; a_0 – общая поверхность [26, 27], приходящаяся на один моль поверхностного слоя и аддитивно складывающаяся из молярных поверхностей чистых компонентов: $a_0 = a_{01}x_1 + a_{02}x_2$; x_i и $x_i^{(\sigma)}$ – мольная доля компонента i в объеме жидкого расплава и в поверхностном слое соответственно; Ψ – функция стабильности Люписа и Гайе [27] для двойных растворов, которая учитывает отклонение характера поведения раствора от идеальности. При $\Psi > 0$ раствор стабилен по отношению к малым флуктуациям состава, а при $\Psi < 0$ – нестабилен [27].

Для того, чтобы получить уравнение изотермы поверхностного натяжения расплавов Ga–Bi путем интегрирования уравнения (3), необходимо знать зависимость состава поверхностного слоя от состава раствора. Для этого используем общее уравнение изотермы адсорбции из идеальных бинарных растворов [26, 29–31]

$$x_2^{(\sigma)}(x_2) = mx_2/(1 + (m-1)x_2), \qquad (5)$$

удовлетворяющее граничным условиям: $x_2^{(\sigma)}$ (x_2 = = 0) = 0; $x_2^{(\sigma)}$ (x_2 = 1) = 1; где m – постоянный параметр, который в дальнейшем будет определяться при данной температуре для бинарного раствора.

Из (4) с учетом (5) следует, что

$$\Gamma_2^{(1)} = (m-1)x_2/[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2] \times \times [1 + (m-1)x_2]. \qquad (6)$$

Подставляя (6) в (3) и с учетом первого граничного условия, т.е. $x_2 = x_{Bi} = 0$ и $\sigma = \sigma_{Ga} = \sigma_1$, после интегрирования (3) получаем искомое уравнение для идеальных растворов (Ψ = 1), которое спра-

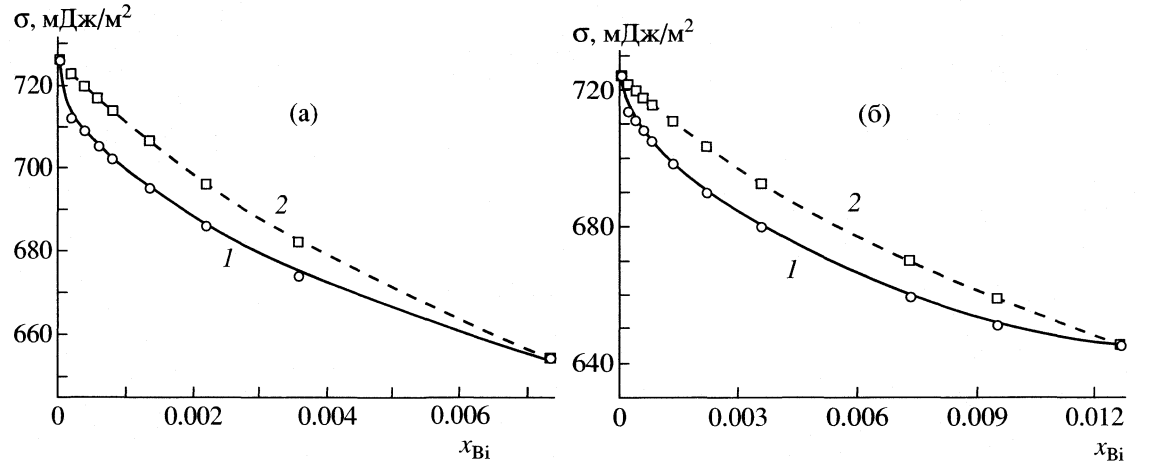


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения расплавов Ga–Bi для низких концентраций висмута в расплаве при 386 (а) и 413 K (б), *1* – экспериментальные данные, *2* – расчет по (7).

ведливо в рассматриваемой области концентраций $0 \le x_{Bi} \le x_{20}$ при $T = T_{tr}$:

$$\sigma = \sigma_1 + \{[RT(m-1)]/[a_{01}m - a_{02}]\} \times \\ \times \ln[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2]/[a_{01}(1 + (m-1)x_2)]. \quad (7)$$

Используя второе граничное условие, т.е. $x_2 = x_{20}$; $\sigma = \sigma_0$, из (7) получим равенство, которое позволяет методом итераций найти значение параметра m при данной температуре для идеального бинарного раствора.

Отметим, что фазовый переход в расплавах системы Ga–Bi происходит в определенном интервале температур и концентрации висмута. Поэтому в качестве второго граничного условия для каждой температуры фазового перехода T_{tr} использовали те значения x_{20} и поверхностного натяжения (σ_0) расплава, при которых начинается кристаллизиция висмута на границе расплав–пар. Например, для T_{tr} = 386 K, значение $x_{Bi} = x_{20} = 0.0073$ и $\sigma_0(x_{20}, T_{tr})$ = 654 мДж м$^{-2}$, а для T_{tr} = 413 K; $x_{Bi} = x_{20} = 0.0127$ и $\sigma_0(x_{20}, T_{tr}) = 644$ мДж м$^{-2}$ (рис. 3). Исследования галлия методом СКВ в интервале 325–1273 K показали, что температурный коэффициент поверхностного натяжения галлия отрицателен и аппроксимируется уравнением:

$$\sigma_{Ga}, \text{ мДж м}^{-2} = 733.5 - 0.088(T - 325).$$

Молярные поверхности чистых компонентов вычисляются по уравнению[26, 27, 30]

$$a_{0i} = f(N_A V_{0i}^2)^{1/3},$$

где f – коэффициент упаковки, который для сферических атомов равен единице [26, 27]; N_A – число Авогадро; V_{0i} – молярный объем i-го компонента в жидкости. Молярные поверхности галлия и висмута очень мало меняются с температурой, поэтому при расчете σ по (7) для расплавов Ga–Bi при различных температурах принято считать их постоянными и равными 4.318×10^4 и $6.295 \times \times 10^4$ м^2/моль соответственно. По (7) методом итераций найдены значения параметра m для системы Ga–Bi, удовлетворяющее вторым граничным условиям: m = 225.61 при 386 K и m = 135.5 при 413 K. Исходя из этих значений m по уравнению (5) рассчитаны поверхностные концентрации висмута, которые приведены на рис. 4.

От состава поверхностного слоя, выражаемого его мольной долей $x_i^{(\sigma)}$, можно перейти к абсолютному содержанию компонента Γ_i^* в поверхностном слое. Связь между Γ_i^* и $x_i^{(\sigma)}$, т.е. $x_i^{(\sigma)} = \Gamma_i^*/\Sigma\Gamma_i^*$, при совместном решении с (5) и с учетом того, что $\Sigma\Gamma_i^* = 1/a_0$ [26, 27], дает изотермы полного содержания галлия Γ_1^* и висмута Γ_2^* в поверхностном слое, образованном этими компонентами:

$$\Gamma_1^* = x_1/[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2][1 + (m-1)x_2], \\ \Gamma_2^* = mx_2/[a_{01} + (a_{02} - a_{01})x_2][1 + (m-1)x_2]. \quad (8)$$

Результаты вычисления значения величины Γ_1^* и Γ_2^* по (8) в зависимости от концентрации висмута представлены на рис. 4 при 386 и 413 K. Видно, что введение в галлий 0.0002 мол. доли висмута при 386 K снижает поверхностное натяжение галлия от 727 до 712 мДж/м^2, а с дальнейшим повышением концентрации висмута в расплаве величина сильно убывает и достигает 654 мДж/м^2 при 0.0073 мол. доли висмута. При этом повышение концентрации висмута в поверхностном слое идет быстрее, чем в объеме расплава, что вызы-

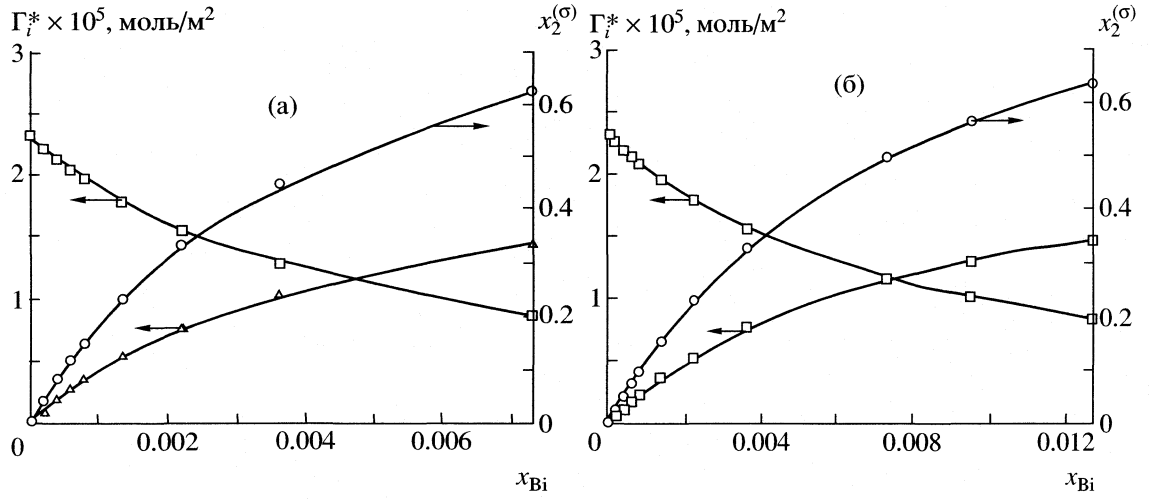


Рис. 4. Изотермы поверхностной концентрации висмута $x_2^{(\sigma)}$ и полного содержания галлия (Γ_1^*) и висмута (Γ_2^*) в поверхностном слое, образованном этими компонентами при 386 (а) и 413 K (б).

вает интенсивное повышение полного содержания висмута в поверхностном слое (рис. 4). В этом случае поверхностный слой обогащается атомами висмута, т.е. висмут вытесняет атомы галлия из поверхностного слоя. Поверхностный слой состоит в основном из атомов висмута и характеризуется величиной $\Gamma_2^* = 1.44 \times 10^{-5}$ моль/м^2. Этой величине соответствует поверхностная концентрация висмута $x_2^{(\sigma)} = 0.62$, обусловленная кристаллизацией висмута в поверхностном слое при 386 K, которая и приводит к скачку поверхностного натяжения исследованного расплава. Фазовый переход при 413 K и 0.0127 мол. доли висмута характеризуется значениями $\Gamma_2^* = 1.47 \times 10^{-5}$ моль/м^2 и $x_2^{(\sigma)} = 0.64$ (рис. 4).

Указанным выше способом также рассчитаны значения этих величин для эвтектического и монотектического расплавов, которые равны $\Gamma_2^* = 1.38 \times 10^{-5}$ моль/м^2, $x_2^{(\sigma)} = 0.59$ и $\Gamma_2^* = 1.65 \times 10^{-5}$ моль/м^2, $x_2^{(\sigma)} = 0.86$ соответственно. Результаты расчета σ по (7) для расплавов системы Ga–Bi сопоставлены с экспериментальными данными [18–21] и показаны на рис. 3. Точность расчетов величин $x_2^{(\sigma)}$, σ и Γ_i^* по (5), (7) и (8) соответственно непосредственно связана с нахождением параметра m для каждой температуры T_{tr}. На основе экспериментальных значений поверхностного натяжения галлия $\sigma_1(T_{tr})$ и расплава $\sigma_0(x_{20}, T_{tr})$ определен параметр m методом итераций по (7) с такой же точностью как и поверхностное натяжение. Уравнения (6)–(8) были выведены в рамках модели идеального раствора [29]. Поэтому все расчеты были выполнены для идеальных растворов Ga–Bi. Однако характер расплавов этой системы существенно отличается от идеального поведения, т.е. для этих расплавов $\Delta V > 0$; $\Delta H > 0$ [32]. В связи с этим в интервале $0 \le x_{Bi} \le 0.0073$ при 386 K и в интервале $0 \le x_{Bi} \le 0.0127$ при 413 K отклонение между расчетными и экспериментальными изотермами поверхностного натяжения расплавов Ga–Bi не превышает 2.3% (рис. 3).

Исследования поверхностного натяжения расплавов системы Ga–Bi методом СКВ в интервале $0.0022 \le x_{Bi} \le 0.085$ показали, что с ростом содержания висмута в расплаве скачок поверхностного натяжения исследуемого расплава уменьшается (рис. 2). Очевидно, это связано с толщиной и вязкоупругими свойствами твердых висмутовых пленок. Поэтому остановимся на вопросе о толщине висмутовой пленки. Сначала попытаемся оценить критический объем новой фазы в поверхностном слое, используя метод слоя конечной толщины, приняв, что поверхностный слой ограничен несколькими монослоями [26, 33, 34]. Известно, что для всякой метастабильной фазы существует некоторый объем, которым должна обладать образовавшаяся внутри нее вследствие флуктуаций новая фаза. Кристаллическое вещество как новая фаза может образовываться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния [34].

Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа. Первый этап – это возникновение микроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй этап – дальнейший рост этого зародыша. Условием для возникновения зародыша новой фазы, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения [3, 34]. Согласно диаграмме

Зависимость толщины висмутовой пленки от концентрации висмута в расплаве системы Ga–Bi

x_{Bi}, мол. доли	$T_{ликв}$, K [22]	T_{tr}, K [18, 21]	$\gamma^{(sl)}$, мДж м$^{-2}$	R_0, нм по (11)	d, нм по (13)	N по (12)
0.0022	302.5	319	138	1.26	1.35	236
0.0073	370	386	144	1.88	2.20	783
0.0127	403	413	147	2.31	2.87	1454
0.050	469	474	150	4.42	7.13	10183

состояния системы Ga–Bi [22], висмут и галлий обладают ограниченной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом. С ростом переохлаждения расплава растворимость висмута в жидком галлии уменьшается, что соответствует постепенному повышению степени пересыщения расплава. Для каждого состава расплава Ga–Bi в интервале $0.0022 \le x_{Bi} \le 0.085$ наступает такая степень пересыщения, при которой самопроизвольно возникает зародыш висмута при определенной температуре T_{tr} (рис. 2, таблица).

Следовательно, вероятность образования зародышей висмута в поверхностном слое зависит от степени пересыщения. Если эта степень незначительна, то вероятность зарождения зародыша висмута может быть крайне малой, т.е. практически зарождение не начнется. Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, необходимо затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации зародыша висмута, зависит от числа частиц N (атомов, молекул), из которых слагается зародыш. Если размер зародыша достиг критической величины, кристаллизация дальше идет спонтанно, так как она сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. При каких размерах висмутовых зародышей, образованных на границе расплав–пар системы Ga–Bi, можно судить о толщине висмутовой пленки? Какова бы ни была толщина пленки, ясно, что свойства зародыша характерны для объемной фазы, и поэтому он не может состоять из одной частицы. Следовательно, вопрос о зависимости размеров зародыша от межфазного натяжения является основным при рассмотрении возникновения новой фазы [3, 33, 34]. При образовании зародыша новой фазы изменение энергии Гиббса имеет вид [33, 34].

$$\Delta G = V_s(G_v^{(s)} - G_v^{(l)}) + A^{(sl)}\sigma^{(sl)}, \qquad (9)$$

где V_s – объем зародыша, $G_v^{(s)}$ и $G_v^{(l)}$ – энергия Гиббса на единицу объема твердой и жидкой фаз соответственно, $A^{(sl)}$ – площадь поверхности зародыша, $\sigma^{(sl)}$ – поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз. С учетом площади и объема зародыша в предположении, что он является сферой, из (9) следует

$$\Delta G = 4\pi R^3(G_v^{(s)} - G_v^{(l)})/3 + 4\pi R^2\sigma^{(sl)}. \qquad (10)$$

Из (10) видно, что величина ΔG по-разному зависит от R в двух возможных случаях:

$$1)\ G_v^s > G_v^{(l)};\quad 2)\ G_v^s < G_v^{(l)}.$$

В первом случае появление зародыша висмута в межфазном слое при всех его размерах R ведет к росту ΔG, поэтому образование новой фазы всегда термодинамически невыгодно. Во втором случае при образовании зародыша с радиусом R_0 величина ΔG проходит через максимум, т.е. когда $R > R_0$, новая фаза становится более устойчивой. Те зародыши, радиус которых больше критического радиуса ($R > R_0$), быстро вырастают до видимых размеров, а зародыши меньших размеров ($R > R_0$) исчезают благодаря силам поверхностного натяжения.

Критический радиус зародыша (R_0) можно найти из условия максимума изменения энергии Гиббса, т.е. при $R = R_0$ значение $d(\Delta G)/dR = 0$;

$$R_0 = 2\sigma^{(sl)}/(G_v^{(l)} - G_v^{(s)}), \qquad (11)$$

$$N = (4\pi R_0^3\rho_{Bi}N_A)/3M_{Bi}, \qquad (12)$$

откуда $G_v^{(l)} - G_v^{(s)} = \Delta H_{пл}(1 - T_{tr}/T_{пл})$; здесь $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления висмута, которая равна $5.27 \times \times 10^8$ Дж/м^3 [14], а величины $\sigma^{(sl)}$ вычисляются по методу Миедема [35], $\sigma^{(sl)} = (1 - x_2)\sigma_{Bi/Ga}^{(sl)} + x_2\sigma_{Bi/Bi}^{(sl)}$, где $\sigma_{Bi/Ga}^{(sl)}$ и $\sigma_{Bi/Bi}^{(sl)}$ – поверхностные натяжения на границе Bi(тв.)–Ga(ж) и Bi(тв.)–Bi(ж) соответственно. На основании значения R_0 можно предполагать, что толщина висмутовых пленок (d) лежит в пределах $d \ge R_0$, так как при $x_{Bi} = 0.0022$ значение $R_0 = 1$ нм [21]. Поскольку экспериментально определить толщины пленок не удалось, поэтому в первом приближении их можно оценить в зависи-

мости от температуры фазового перехода, как в [3, 33, 34]

$$d = R_0/\{1 - (T_{tr}/T_{кр})^4\}^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь $T_{кр}$ – критическая температура растворения висмута в галлии в жидком состоянии, которая, согласно [22], равна 535 K. Результаты расчета приведены в таблице.

Из таблицы видно, что при повышении концентрации висмута в расплаве толщина висмутовой пленки растет, а величина скачка поверхностного натяжения исследуемого расплава уменьшается (рис. 2). В работах [18, 19, 21] были изучены вязкоупругие свойства твердых пленок [36] и установлено, что с повышением температуры фазового перехода от $T_{эвт}$ до $T_{моно}$ абсолютные значения γ_s и η_t линейно уменьшаются и при $T = T_{моно}$ становятся равными нулю. Для эвтектического расплава $\gamma_s = -25.1$ мДж/м^2 и $\eta_t = (-16 \pm 0.2) \times \times 10^{-5}$ мН с/м. Полезно подчеркнуть, что при кристаллизации висмута в поверхностном слое уменьшается упругость поверхностного слоя и увеличивается его прочность [36]. В результате этого частота капиллярных волн падает, что вызывает скачкообразное изменение поверхностного натяжения расплава. С увеличением температуры усиливается тепловое движение частицы, в частности, колебательное движение всех атомов кристаллической решетки твердой пленки, вследствие этого уменьшается степень кристалличности пленки, и, начиная с температуры $T_{моно} = 495$ K, кристалличность полностью исчезает, т.е. свыше 495 K не происходит кристаллизации висмута в поверхностном слое.

Отметим, что с повышением концентрации висмута в расплаве также увеличивается температура фазового перехода, т.е. уменьшаются степени пересыщения расплавов и кристалличности пленки. Следовательно, чем больше толщина пленки, т.е. чем меньше ее кристалличность, тем меньше величина скачка поверхностного натяжения исследуемого расплава. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что твердые пленки, которые получены из жидких сплавов Ga–Bi на границе расплав–пар, состоят только из атомов висмута и имеют гексагональную структуру [37]. Следовательно, при фазовом переходе висмут полностью вытесняет галлий из поверхностного слоя.

Таким образом, изучение кристаллизации висмута на границе расплав–пар вблизи линии ликвидуса между эвтектической и монотектической точками открывает возможности для получения тонких висмутовых пленок с различной толщиной и степенью кристалличности из жидких сплавов системы Ga–Bi.

Экспериментальная часть данной работы была выполнена в рамках проекта DFG-CFN (Grant № 321A/01/26786) в Институте физической химии конденсированных сред (ТУ Карлсруэ, Германия) под руководством проф. Вернера Фрейланда. Автор выражает свою искреннюю благодарность В. Фрейланду за ценные советы и обсуждение результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117.
2. *Kosterlitz J.M., Thouless D.J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. V. 6. P. 1181.
3. *Dietrich S.* Phase Transitions and Critical Phenomena. L.: Acad. Press, 1988. P. 1–128.
4. *Langevin D.* Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques. N.Y.: Dekker, 1992. 451 p.
5. *Earnshaw J.C., Hughes C.J.* // Phys. Rev. 1992. V. A46. P. 4494.
6. *Earnshaw J.C., Hughes C.J.* // Prog. Colloid. Polym. Sci. 1993. V. 93. P. 108.
7. *Freyland W., Nattland D.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. № 1. S. 1.
8. *Ayyad A., Freyland W.* // Surf. Sci. 2002. V. 506. P. 1.
9. *Kolevzon V.,Gerbeth G.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 3. P. 3134.
10. *Maeda N., Yaminski V.V.* // Intern. J. Mod. Phys. 2001. V. B15. № 23. P. 3055.
11. *Levich V.G.* Physicochemical Hydrodynamics. Canada, 1962. P. 592.
12. *Tejero C.F., Baus M.* // Mol. Phys. 1985. V. 54. № 6. P. 1307.
13. Свойства элементов // Справочник под. ред. Г.В. Самсонова. М: Металлургия, 1976. С. 159–176.
14. *Weast R.C.* Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, 1974. P. 56–84.
15. Свойства элементов // Справочник под ред. М.Е. Дрица. М: Металлургия, 1985. С. 169, 293.
16. *Hughes C.J., Earnshaw J.C.* // Americ. Inst. Phys: Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64. № 10. P. 2789.
17. *Kuchling H.* Taschenbuch der Physik: Fehlerrechnung bei physikalischen Messungen, Leipzig: FBVerlag, 1996. S. 594–602.
18. *Ayyad A., Mechdiev I., Freyland W.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 326.
19. *Mechdiev I.G., Ayyad A., Freyland W.* // 37 Intern. Seminar. July 2002. TU Karlsruhe. Germany, 2002. P. 5.
20. *Ayyad A., Mechdiev I.G., Freyland W.* // 5th Liquid Matter Conf. Sept. 14–18, Konstanz. Germany, 2002.
21. *Freyland W., Ayyad A., Mechdiev I.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 151.
22. *Ansara I., Ajerseh F.* // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. P. 73.
23. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. С. 233.
24. *Turchanin A., Freyland W., Nattland D.* // Chem. Phys. Let. 2001. V. 337. P. 5.
25. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы / Пер. с англ. под ред. В.К. Семенченко. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 493 с.

26. *Defay R., Prigogine I.* Surface Tension and Adsorption. L.: Longmans. Green, 1966. 425 p.
27. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов / Пер. с англ. под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
28. *Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г., Агаева С.А., Кулиева С.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1455.
29. *Мехдиев И.Г.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 749.
30. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
31. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
32. *Jordan A.S.* // Metallurg. Trans. B. 1976. V. 7. P. 191.
33. *Kahlweit M.* Grenzflachenerscheinungen. Darmstadt. Verlag, 1981. P. 156.
34. *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical Chemistry of Surfaces. N.Y., 1997. P. 364.
35. *Miedema A.R., den Broeder F.J.A.* // Z. Metallkd. 1979. B. 70. S. 14.
36. *Earnshaw J.C., McGivern R.C., Mclaughlin A.C., Winch P.J.* // Amer. Chem. Soc. Langmuir. 1990. V. 6. P. 649.
37. *Tostmann H., Dimasi E., Shpyrko O.G., Pershan P.S.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 19. P. 4385.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1569–1572

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОТИТА

© 2005 г. Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2004 г.

Проведено первое калориметрическое определение энтальпии образования природного биотита методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения, измерены его приращения энтальпии. Для биотита теоретического состава $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ рассчитаны уравнения температурных зависимостей теплоемкости, оценены энтальпия и энергия Гиббса образования из элементов.

Биотит – широко распространенная в природе магнезиально-железистая слюда состава $K(Fe^{2+},Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, являющаяся промежуточным членом флогопит-аннитового изоморфного ряда. Термодинамические свойства магнезиального крайнего члена ряда – флогопита хорошо изучены калориметрическими методами [1, 2], данные по термодинамике железистых членов ряда крайне ограничены и основываются главным образом на расчетах из данных по равновесиям [3, 4].

В данной работе проведено калориметрическое определение энтальпии образования и измерены приращения энтальпии природного биотита; рассчитаны уравнения температурных зависимостей теплоемкости и теплосодержаний, энтальпия и энергия Гиббса образования из элементов биотита теоретического состава $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термохимические исследования проводили на образце природного крупночешуйчатого биотита состава (мас. %): 38.17 SiO_2, 1.58 TiO_2, 14.81 Al_2O_3, 3.44 Fe_2O_3, 12.28 FeO, 0.07 MnO, 16.13 MgO, 0.36 Na_2O, 9.10 K_2O, 2.03 F, 2.30 H_2O. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 22 заряда, имеет вид:

$$(K_{0.86}Na_{0.05})_{0.91}(Mg_{1.77}Fe^{2+}_{0.76}Fe^{3+}_{0.19}Al_{0.10}Ti_{0.09})_{2.91}[Si_{2.81}Al_{1.19}O_{10}](F_{0.47}(OH)_{1.13}O_{0.20})_{1.80}.$$

В работе использовали высокотемпературный (1000°C) теплопроводящий микрокалориметр Тиана–Кальве ("Setaram", Франция), подробно описанный в [5]. Энтальпию образования биотита определяли методом расплавной калориметрии растворения, приращения энтальпии измеряли методом "смешения". Эксперименты проводили следующим образом: термостатированный при температуре ~20°C образец биотита массой 3–10 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в калориметр, содержащий 30–40 г расплава – растворителя при определении энтальпии растворения, или не содержащий расплава при измерении приращений энтальпии в интервале $T = 444$–733 K. Калибровку прибора проводили также методом "сброса" эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и корунда α-Al_2O_3 (при измерении теплосодержаний), необходимые термохимические данные для них заимствовали из [3].

В процессе калориметрического эксперимента по растворению нагревание биотита от температуры ~20°C до температуры растворения (973 K) и его растворение в оксидном расплаве-растворителе состава $2PbO \cdot B_2O_3$ происходит на воздухе и сопровождается окислением содержащегося в нем Fe^{2+}. Ранее в ряде работ, посвященных изучению процесса нагревания биотита на воздухе и в вакууме при температурах 300–800°C, методами мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии [6, 7] было установлено, что окисление двухвалентного железа в биотитах на воздухе при 600°C осуществляется на 100%, в вакууме при 600°C на 31%, а при 800°C – на 76%. Используемый для калориметрического растворения расплав, полученный сплавлением на воздухе оксидов свинца и бора, содержит растворенный кислород. Это подтверждалось в экспериментах по растворению Fe^{2+}- и Cr^{3+}-содержащих соединений, например, Fe_2SiO_4, $FeSiO_3$ и $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ [8], даже при пропу-

скании инертного газа через расплав при растворении не удавалось избежать процессов окисления ($Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$, $Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+}$).

Таким образом, измеряемая нами в ходе эксперимента по растворению биотита величина ΔH включает помимо теплосодержания биотита [$H°(973\ K) - H°(298.15\ K)$] и энтальпии растворения [$\Delta_{раств}H°(973\ K)$], также и экзотермический эффект процесса окисления содержащегося в биотите Fe^{2+} [$\Delta_{окисл}H°(973\ K)$]. Было проведено шесть измерений тепловых эффектов (ΔH), сопровождающих процессы растворения биотита. Измеряемая величина оказалась равной 510.8 ± ± 13.0 кДж/моль (среднее значение из шести определений с погрешностью, выраженной 95% доверительным интервалом).

Величина стандартной энтальпии образования биотита из элементов может быть рассчитана на основании реакции с использованием полученной величины и необходимых термохимических данных по калориметрическому растворению в используемом расплаве составляющих его оксидов и фторида алюминия (табл. 1)

$$0.43K_2O + 0.025Na_2O + 1.77MgO + 0.095Fe_2O_3 + \\ + 0.76FeO + 0.567Al_2O_3 + 0.09TiO_2 + 0.157AlF_3 + 2.81SiO_2 + 0.565H_2O = \\ = (K_{0.86}Na_{0.05})(Mg_{1.77}Fe^{2+}_{0.76}Fe^{3+}_{0.19}Al_{0.10}Ti_{0.09})[Si_{2.81}Al_{1.19}O_{10}](F_{0.47}(OH)_{1.13}O_{0.20}). \quad (1)$$

Однако данные по энтальпии растворения оксида двухвалентного железа на воздухе в литературе отсутствуют из-за его окисления в процессе растворения. Как показали наши эксперименты, при калориметрическом растворения оксида двухвалентного железа за время эксперимента при 700°C не достигалась полнота его окисления. В связи с этим используемый традиционно для расчета энтальпий образования термохимический цикл должен быть дополнен для биотита реакциями, связанными с процессами окисления:

$$(K_{0.86}Na_{0.05})(Mg_{1.77}Fe^{2+}_{0.76}Fe^{3+}_{0.19}Al_{0.10}Ti_{0.09})[Si_{2.81}Al_{1.19}O_{10}](F_{0.47}(OH)_{1.13}O_{0.20})(к, 298.15\ K) + \\ + 0.19O_2(г, 973\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow (0.43K_2O + 0.025Na_2O + 1.77MgO + 0.475Fe_2O_3 + \\ + 0.567Al_2O_3 + 0.09TiO_2 + 0.157AlF_3 + 2.81SiO_2 + 0.565H_2O)(р\text{-}р, 973\ K), \quad (2)$$

$$0.76FeO(к, 298.15\ K) + 0.19O_2(973\ K) + расплав(973\ K) = 0.38Fe_2O_3(р\text{-}р, 973\ K), \quad (3)$$

$$0.43K_2O(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.43K_2O(р\text{-}р, 973\ K), \quad (4)$$

$$0.025Na_2O(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.025Na_2O(р\text{-}р, 973\ K), \quad (5)$$

$$1.77MgO(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 1.77MgO(р\text{-}р, 973\ K), \quad (6)$$

$$0.095Fe_2O_3(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.095Fe_2O_3(р\text{-}р, 973\ K), \quad (7)$$

$$0.567Al_2O_3(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.567Al_2O_3(р\text{-}р, 973\ K), \quad (8)$$

$$0.09TiO_2(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.09TiO_2(р\text{-}р, 973\ K), \quad (9)$$

$$0.157AlF_3(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.157AlF_3(р\text{-}р, 973\ K), \quad (10)$$

$$2.81SiO_2(к, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 2.81SiO_2(р\text{-}р, 973\ K), \quad (11)$$

$$0.565H_2O(ж, 298.15\ K) + расплав(973\ K) \longrightarrow 0.565H_2O(р\text{-}р, 973\ K), \quad (12)$$

$$\Delta_{(1)}H° = \Sigma\Delta_{(3-12)}H° - \Delta_{(2)}H°. \quad (13)$$

Величина $\Delta_{(3)}H° = -46.0 \pm 1.8$ кДж рассчитана с использованием данных по приращению энтальпии FeO(к), энтальпиям образования FeO(к) и Fe_2O_3(к) [3] и энтальпии растворения Fe_2O_3(к) [13], величины энтальпий остальных реакций получены экспериментально (табл. 1). Энтальпия смешения принималась равной нулю, поскольку растворение проводилось в условиях близких к бесконечному разбавлению.

Используя полученную величину энтальпии реакции (1) и имеющиеся справочные данные по $-\Delta_f H°_{el}$ (298.15 K) [3] для оксидов и фторида алюминия (табл. 1), мы рассчитали стандартную энтальпию образования изученного биотита из элементов: –5859 ± 14 кДж/моль. Полученная величина является первым экспериментальным ка-

лориметрическим определением энтальпии образования природного биотита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические свойства биотита теоретического состава. На основании полученных экспериментальных данных для природного биотита рассчитаны термодинамические параметры биотита теоретического состава, близкого к изученному природному – $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Для этого в калориметрические данные по растворению для природного минерала введены поправки на отличие его состава от теоретического, оцененные исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих его компонентов (табл. 1). Рассчитанное по уравнению, аналогичному (13), значение стандартной энтальпии образования биотита $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ из элементов составило –5862 кДж/моль. В литературе данные по $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) для биотита такого состава отсутствуют, однако для магнезиального (флогопит) и железистого (аннит) конечных членов ряда значения энтальпий образования в справочной литературе [3, 4] имеются данные, рассчитанные по реакциям равновесий. Используя эти данные, мы оценили значение стандартной энтальпии образования биотита состава $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, (–5860 кДж/моль), которое хорошо согласуется с результатами нашего калориметрического определения.

Для расчета стандартной энергии Гиббса образования из элементов биотита теоретического состава использовано значение стандартной энтропии S°(298.15 K) = 354.7 ± 1.0 Дж/(K моль), полученное И.Е. Пауковым по данным низкотемпературной теплоемкости природного биотита близкого состава и скорректированное нами по аддитивной схеме на состав $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (342.1 Дж/(K моль)). Основываясь на необходимых справочных данных [3], мы рассчитали величину стандартной энергии Гиббса образования биотита теоретического состава из элементов: $\Delta_f G^\circ_{el}$ (298.15 K) = = –5548 кДж/моль.

Экспериментальные данные по приращениям энтальпии природного биотита (табл. 2) пересчитаны нами с учетом отличия состава минерала от теоретического, причем поправка составила +2.8%. Полученные величины обработаны совместно с данными И.Е. Паукова по низкотемпературной теплоемкости природного биотита близкого состава (C°_p (298.15 K) = 346.0 ± 0.4 Дж/(K моль)), скорректированными на состав $KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (C°_p (298.15 K) = 352.2 Дж/(K моль)), и получены следующие уравнения (C°_p, Дж/(K моль); H°, Дж/моль)

Таблица 1. Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпии образования биотита (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) [3]
Na_2O(к)	–111.8 ± 0.8 [9]	414.8 ± 0.3
K_2O(к)	–193.7 ± 1.1 [9]	363.2 ± 2.1
MgO(к)	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
Fe_2O_3(к)	171.6 ± 1.9	826.2 ± 1.3
Al_2O_3(корунд)	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
SiO_2(кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
TiO_2(рутил)	54.36 ± 1.47 [10]	944.0 ± 0.8
AlF_3(к)	92.72 ± 0.79	573.6 ± 0.7
H_2O(ж)	40.9 ± 2.5 [11]	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение ΔH = [H°(973 K) – H°(298.15 K) + + $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K)] для MgO(к), Fe_2O_3(к), α-Al_2O_3(к), SiO_2(к), AlF_3(к) рассчитано с использованием справочных данных по [H°(973 K) – H°(298.15 K)] [3] и экспериментальных данных по $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K) из [12], [13], [14], [5], [15] соответственно.

Таблица 2. Экспериментальные данные по теплосодержаниям $H^\circ(T) - H^\circ$(298.15 K) изученного природного биотита (M = 440.229 г/моль)

T, K	° Дж/г	кДж/моль
444	121.17 ± 4.02 (8)	53.34 ± 1.77
473	151.71 ± 3.92 (5)	66.79 ± 1.73
565	243.26 ± 6.99 (6)	107.09 ± 3.08
670	357.06 ± 12.00 (6)	157.19 ± 5.28
733	421.58 ± 11.92 (7)	185.59 ± 5.25
833	517.27 ± 14.48 (4)	227.72 ± 6.37

Примечание. Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках приведено количество проведенных определений.

$$C^\circ_p = 355.89 + 199.42 \times 10^{-3}T - 56.13 \times 10^5 T^{-2}, \quad (14)$$

$$H^\circ(973\ \text{K}) - H^\circ(298.15\ \text{K}) = 355.89T + 99.71 \times 10^{-3}T^2 + 56.13 \times 10^5 T^{-1} - 133797 \quad (15)$$

(ошибка аппроксимации ±1.8%).

Полученные в работе новые термодинамические данные для биотита восполняют существующий в литературе пробел в термодинамике железистых слюд.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-05-64283).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // Am. Miner. 1984. V. 69. P. 858.

2. *Мельчакова Л.В., Огородова Л.П., Киселева И.А.* // Журн. физ. химии. 2004. 78. № 6. С. 997.
3. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461p.
4. *Holland T.J.B., Powell R.* // J. Metamorphic. Geol. 1998. 16. P. 309.
5. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д. и др.* // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
6. *Hogg C.S., Meads R.E.* // Mineral. Magazine, 1975. V. 40. P. 79.
7. *Sanz J., Gonzalez-Carreno T., Gancedo R.* // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 9. P. 14.
8. *Wood B.J., Kleppa O.J.* // Geochim.et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 529.
9. *Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // Am. Mineralogist. 2001. V. 86. P. 448.
10. *Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L., Navrotsky A., Lindsley D.H.* // Там же. 1997. V. 82. P. 754.
11. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.
12. *Navrotsky A., Coons W.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. 40. P. 1281.
13. *Киселева И.А.* // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
14. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A.* // Thermochim. Acta. 2003. 403. P. 251.
15. *Westrich H.R., Navrotsky A.* // Am. J. Science. 1981. V. 281. P. 1091.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1573–1577

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:546.668'711'21

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ $YbMnO_3$

© 2005 г. Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: static@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 22.06.2004 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия при термической диссоциации $YbMnO_3$.Установлено, что $YbMnO_3$ в интервале температур 690–830°C диссоциирует по реакции $YbMnO_3 = (1/2)Yb_2O_3 + MnO + (1/4)O_2$. Получены температурные зависимости равновесного давления кислорода и изменения энергии Гиббса. На основе экспериментальных данных вычислены стандартные изменения термодинамических функций при образовании $YbMnO_3$ из оксидов Yb_2O_3 и Mn_2O_3.

Возможность использования оксида $YbMnO_3$ в качестве материала, обладающего свойствами сегнетомагнетика [1], требует для его синтеза знания границ его термодинамической стабильности при изменениях температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. Цель настоящей работы – определение температурной зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации $YbMnO_3$. Изучались гетерогенные равновесия при термической диссоциации $YbMnO_3$ в вакуумной циркуляционной установке с использованием в качестве датчика парциального давления кислорода электрохимического элемента из оксида циркония, стабилизированного оксидом кальция [2].

Используемая экспериментальная установка обеспечила поддержание температуры с точностью ±3 K. Определение парциального давления кислорода в газовой смеси осуществляли с точностью $\lg p_{O_2}$ [Па] ± 0.1. В качестве газа-восстановителя использовали водород, полученный термическим разложением гидрида титана. Объект исследования $YbMnO_3$ получали керамическим синтезом на воздухе при 1400°C из оксидов Yb_2O_3 марки "ч" и Mn_2O_3 квалификации "ос.ч." Подробности синтеза приведены в [3]. Полученный таким образом гомогенный $YbMnO_3$ обладает гексагональной кристаллической решеткой (пространственная группа (далее пр. гр.) $P6_3\,cm$ [4] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.6059(1)$ нм, $c = 1.1364(2)$ нм.

Исследованный интервал температур 690–830°C. Закаленные кристаллические продукты диссоциации исследовали с помощью порошковой рентгенографии (ДРОН-УМ1, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 13$–$70°$). Расчет выполняли методом полнопрофильного анализа (ППА) с помощью программного комплекса GSAS [5], при этом в качестве стартовых моделей структуры использовали данные [4]. Рентгенограммы $YbMnO_{3-x}$ проиндицированы в пр. гр. $P6_3\,cm$, $Z = 6$, Yb1: $2a(00z)$; Yb2: $4b(1/3\ 2/3\ z)$; Mn: $6c\ (x0z)$; O1: $6c(x0z)$; O2: $6c(x0z)$; O3: $2a(00z)$; O4: $4b(1/3\ 2/3\ z)$. Измеренные, рассчитанные и разностные рентгенограммы образцов показаны на рис. 1.

В условиях проведенного эксперимента $YbMnO_3$ диссоциирует с выделением кислорода на простые оксиды Yb_2O_3 и MnO по реакции:

$$YbMnO_3 = (1/2)Yb_2O_3 + MnO + (1/4)O_2. \qquad (1)$$

Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (1) приведена на рис. 2, (линия *1*) и выражается уравнением

$$\lg p_{O_2}\ [\text{Па}] = 33.92 - 46729/T \pm 0.1. \qquad (2)$$

Погрешности, полученные при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов [6], для каждого из членов уравнения (2) гораздо меньше, чем погрешность использованной нами экспериментальной методики, поэтому мы принимаем суммарную погрешность этого экспериментального метода, которую мы не можем разделить на составляющие.

Изменение энергии Гиббса реакции (1) описывается уравнением:

$$\Delta G_T^\circ,\ \text{кДж/моль} = -224.1 + 0.139T \pm 2.7. \qquad (3)$$

Знание этих величин позволило рассчитать стандартные изменения энтальпии и энтропии при образовании $YbMnO_3$ из оксидов Yb_2O_3 и Mn_2O_3: $\Delta H_T^\circ = -130.95$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 86.25$ Дж/(моль K). Приведенные величины получены при допуще-

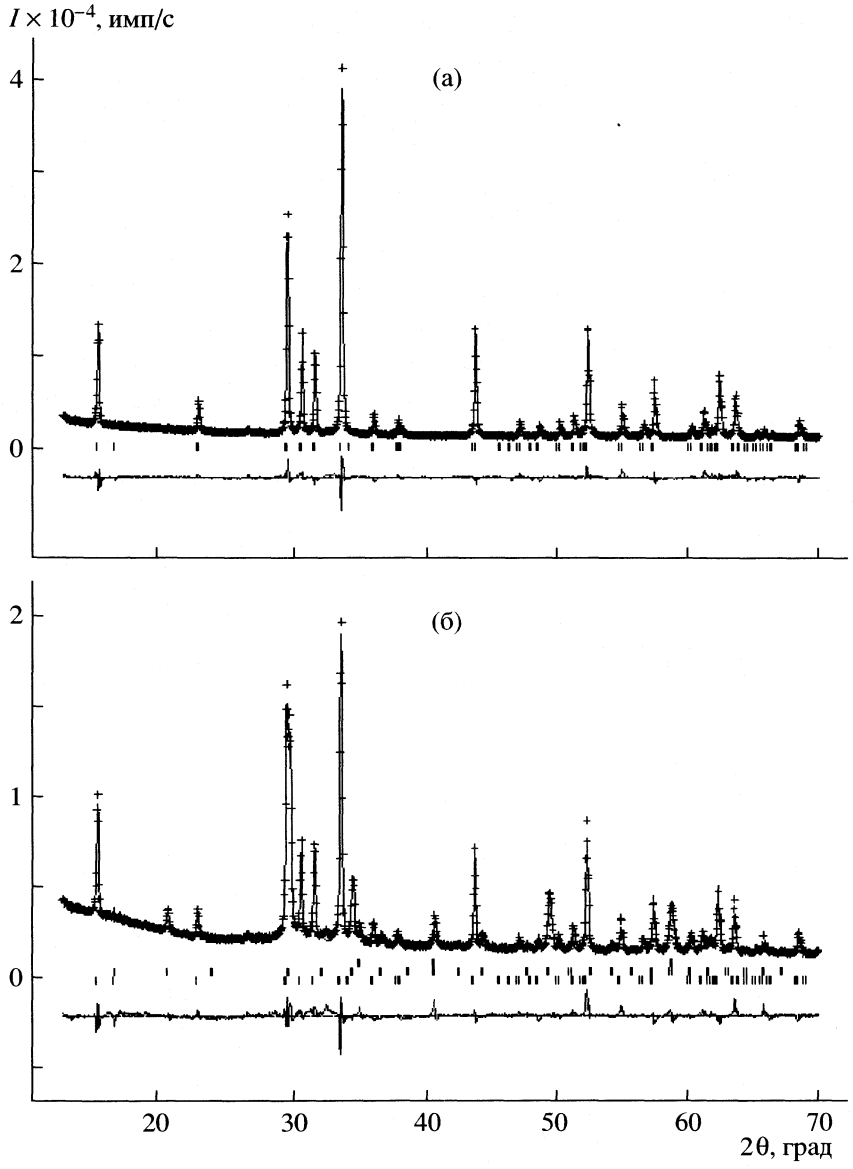


Рис. 1. Измеренные, рассчитанные и разностные рентгенограммы образцов $YbMnO_{3-x}$ в зависимости от условий синтеза: а – 1400°C на воздухе (гомогенный образец № 1, таблица); б – 873°C (образец № 3).

нии, что все участвующие в равновесии оксиды были стехиометрического состава. При температурах выше 830°C устойчивых значений давления кислорода получить не удалось, одной из причин может быть изменение состава твердых фаз, участвующих в равновесии, вероятнее всего, исходной фазы $YbMnO_3$.

Это побудило нас провести более углубленное исследование кристаллографических параметров $YbMnO_3$ в различных условиях проведения эксперимента. Полученные значения параметров кристаллической структуры и индексы расходимости приведены в таблице. (Выражения для индексов расходимости и χ^2 приведены в [5].) Параметры исходного образца (№ 1) приведены там же. На втором этапе исследования этот образец был отожжен при 890°C и $\lg p_{O_2}$ [Па] = –4.4 (№ 2). При таком отжиге образец остается однофазным, его катионный состав не меняется, но возможно изменение его кислородной нестехиометрии. Между тем кристаллографические параметры (a, c) образца № 2 увеличиваются, что свидетельствует в пользу изменения кислородной нестехиометрии. Очевидно, что ее величина связана с определенными интервалами температур и давлений кислорода, поскольку в [7] при 1200°C и $\lg p_{O_2}$ [Па] = –1.2 заметной кислородной нестехиометрии не обнаружено.

Образцы № 3–6 представляют собой гетерогенные композиции, полученные в результате начальных этапов диссоциации исходного образца при различных температурах. Параметры элементарной ячейки фазы $YbMnO_3$ в них различаются между собой незначительно и близки к таковым для образца № 2. Можно предположить, что их изменения по сравнению с параметрами исходного образца также связаны с изменением кислородной нестехиометрии. Однако выделение продуктов диссоциации происходит в пропорциях, отличающихся от соотношения, приводимого в уравнении (1).

Для образцов, полученных при пониженных температурах (№ 4–6) преимущественно происходит выделение MnO (таблица), т.е. состав фазы $YbMnO_3$ обогащается в результате реакции диссоциации иттербием. Это изменение состава в процессе термической диссоциации $YbMnO_3$ не оказывает существенного влияния на параметры его элементарной ячейки. При увеличении температуры опыта характер выделения продуктов диссоциации меняется. При изучении диссоциации образца № 3 нами обнаружено, что выделяется преимущественно Yb_2O_3 (таблица). При этом наблюдается монотонное повышение равновесного давления кислорода, что свидетельствует об отсутствии равновесного состояния.

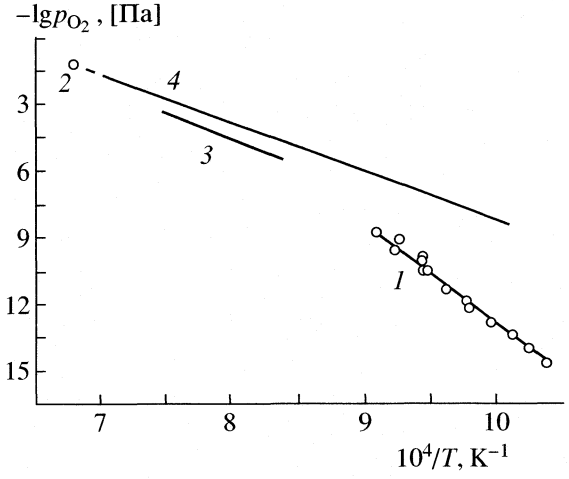


Рис. 2. Температурные зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации $YbMnO_3$ по реакции (1), *1* – наши данные, *2* – [7], *3* – [8], *4* – пересчетом из результатов [9].

Структурные параметры $YbMnO_{3-x}$ при различных температурах синтеза (°C)

Параметр		1400 (№1)	890 (№2)	873 (№3)	827 (№4)	750 (№5)	700 (№6)
$\lg p_{O_2}$ [Па]		1	−4.4	−10.6	−13.7	−16.8	−18.8
Yb_2O_3, %		0	0	5.0(5)	0.6(5)	2.5(5)	3.2(5)
MnO, %		0	0	2.4(5)	3.2(5)	8.3(5)	8.1(5)
a, Å		6.059(1)	6.070(1)	6.074(1)	6.072(1)	6.076(1)	6.074(1)
c, Å		11.364(2)	11.382(2)	11.385(2)	11.381(2)	11.384(2)	11.383(2)
Yb1	*z*	0.3172(5)	0.3174(5)	0.3218(5)	0.3167(5)	0.3012(5)	0.3165(5)
Yb2	*z*	0.2800(5)	0.2774(5)	0.2799(5)	0.2776(5)	0.2613(5)	0.2765(5)
Mn	*x*	0.3670(5)	0.3631(5)	0.3423(6)	0.3672(6)	0.3667(6)	0.3778(6)
Mn	*z*	0.0552(5)	0.0579(5)	0.0291(6)	0.0522(5)	0.0400(6)	0.0458(6)
O1	*x*	0.178(2)	0.197(2)	0.168(2)	0.144(2)	0.236(2)	0.146(2)
	z	0.198(2)	0.197(2)	0.208(2)	0.205(2)	0.196(2)	0.205(2)
O2	*x*	0.655(1)	0.669(1)	0.682(2)	0.655(2)	0.669(2)	0.650(2)
	z	0.400(1)	0.393(2)	0.379(2)	0.390(2)	0.368(2)	0.392(2)
O3	*z*	0.446(1)	0.461(1)	0.462(2)	0.458(2)	0.493(2)	0.488(2)
O4	*z*	0.058(1)	0.521(1)	0.556(2)	0.051(2)	0.017(2)	0.024(2)
R_p, %		4.6	6.2	4.2	5.0	7.1	5.5
wR_p, %		6.2	8.5	5.8	6.8	9.2	8.1
R_B, %		11.5	17.8	11.2	13.6	13.3	11.1
χ^2		9.3	6.2	8.4	11.3	1.6	15.4

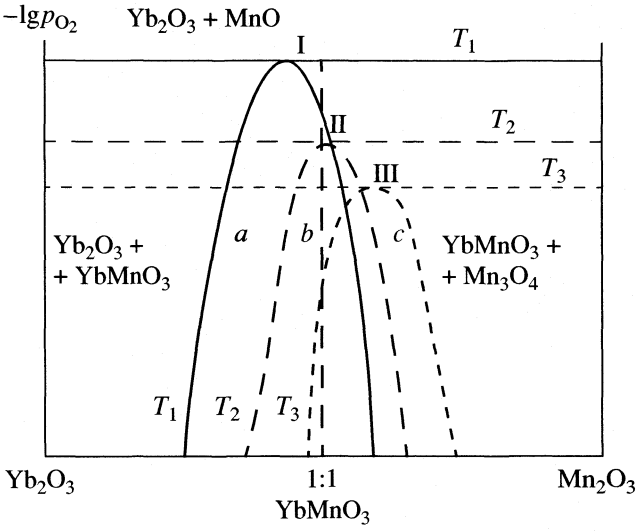


Рис. 3. Схема наложенных друг на друга областей гомогенности в условиях диссоциации системы Yb_2O_3–Mn_2O_3–O_2 при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$ в соответствии с таблицей). Области *a*, *b* и *c* представляют собой гипотетические (и для наглядности утрированные) области гомогенности оксида $Yb_xMn_{2-x}O_3$ при температурах T_1, T_2, T_3. Сингулярные точки I, II, III соответствуют составам соединения $YbMnO_3$ в состоянии моновариантного равновесия при температурах T_1, T_2, T_3 и соответствующим им давлениям кислорода.

Пропорции, в которых выделяются продукты диссоциации (таблица) показывают образование достаточно широкой области гомогенности соединения по катионам, причем при повышении температуры происходит обогащение соединения марганцем. Поскольку этот процесс протекает очень медленно, за разумное время проведения опыта (300 ч) мы не смогли достичь границы области гомогенности образца № 3. Изменение состава при обогащении марганцем оказывает значительное влияние на величину парциального давления кислорода, но существенно не влияет на параметры элементарной ячейки.

Мы попытались проиллюстрировать изложенное выше на рис. 3, где качественно приведены и совмещены в соответствии с данными таблицы положения областей гомогенности фазы $YbMnO_3$ с избытком оксида иттербия (область *a*), его недостатком (область *c*) и стехиометрического $YbMnO_3$ (область *b*) и показана возможность влияния нестехиометрии $YbMnO_3$ по металлическим компонентам на величину давления кислорода в моновариантном равновесии (1). На рис. 3 область *a* представляет область гомогенности $YbMnO_3$ при температуре T_1, а сингулярная точка I – состав этой фазы в условиях моновариантного равновесия и давление кислорода, соответствующее этой реакции. Область *c* – область гомогенности этого соединения при температуре T_3, сингулярная точка III соответствует составу этой фазы при давлении кислорода, отвечающем моновариантному равновесию по реакции (1). Область *b* – область гомогенности $YbMnO_3$ при температуре T_2, а сингулярная точка II соответствует стехиометрическому составу указанного соединения. Эти области не перекрываются, а плавно переходят друг в друга при изменении температуры и соответствующего ей равновесного давления кислорода.

На рис. 2 приведены полученные статическим методом данные в интервале температур 690–830°C в сравнении с данными других методов: термогравиметрического [7], ЭДС [8] и калориметрического [9]. Расхождения результатов равновесных методов не могут быть связаны с отличиями в способах получения исходных образцов. Оксидные фазы, находящиеся в равновесии при температурах опытов 900–1100°C [8] (в нашем случае 690–830°C), могут иметь различия в кислородной (возможно, и в катионной) нестехиометрии, изменение которой может существенно влиять на термодинамические функции, например, изменение энтальпии. Калориметрический метод не является равновесным, полученные им данные [9] зависят от условий получения исходных образцов. Кроме того, положение зависимости *4* (рис. 2) определяется реперной точкой, взятой из [7]. Пересчет данных [9] в равновесные значения $\lg p_{O_2}$ для реакции (1) производился нами с учетом температурной зависимости теплоемкостей всех участвующих в реакции веществ.

Таким образом, параметры элементарной ячейки образцов, находящихся на низкокислородной границе области гомогенности близки между собой и больше, чем для исходного образца. Предположительно $YbMnO_3$ обладает кислородной нестехиометрией, которая влияет на параметры элементарной ячейки этой фазы, также имеет место изменение стехиометрии по катионам в сторону увеличения как марганца, так и иттербия, которое не оказывает заметного влияния на параметры элементарной ячейки, но влияет на равновесное давление кислорода. Значения отклонения химического состава от стехиометрического зависят от температуры и давления кислорода, при котором образец находится в равновесии.

Полученные термодинамические данные можно рассматривать как предварительные. Дальнейшее их уточнение возможно только экспериментальными методами, позволяющими измерить как кислородную, так и катионную нестехиометрию $YbMnO_3$ в зависимости от температуры и равновесного давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–32120) и Совета по

грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ–468.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н.* Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
2. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
3. *Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
4. *Isobe By M., Kimizuka N., Nakamura M., Mohri T.* // Acta Cryst. C. 1991. V. 47. P. 423.
5. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* LANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1986. NM 87545.
6. Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969. 520 с.
7. *Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N.* // J. Alloys and Comp. 1996. V. 238. P. 35.
8. *Kamata K., Nakajima T., Nakamura T.* // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1007.
9. *Satoh H., Iwasaki J., Kawase K., Kamegashira N.* // J. Alloys and Comp. 1998. V. 268. P. 42.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1578–1585

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.6

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК МЕДИ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ Cu/W–Ta–N, Cu/C И C/Cu/C НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ–ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

© 2005 г. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев

Московский институт электронной техники

E-mail: pcfme@dpts.miee.ru

Поступила в редакцию 04.11.2004 г.

Исследован процесс плавления–диспергирования тонкой пленки меди в зависимости от ее толщины на поверхностях аморфного сплава W–Ta–N и аморфного углерода, а также между двумя слоями углерода. Экспериментально и с позиции классической термодинамики показано, что для систем с большой удельной поверхностью понижение температуры плавления во многом определяется способностью системы изменить свою форму (такой способностью является процесс диспергирования). Предложено аналитическое выражение, описывающее процесс плавления. Адекватность выражения подтверждена расчетами и экспериментальными результатами. В частности показано, что, когда медный слой блокирован между двумя слоями углерода, т.е. процесс изменения формы искусственно затруднен, наблюдается логичное повышение температуры процесса плавления. На зависимости температуры процесса плавления–диспергирования обнаружен минимум при некоторой толщине пленки. Установлено, что ниже этой толщины температура процесса возрастает. Причина этого явления обсуждена, и вид аппроксимирующей функции обоснован.

Современное развитие технологии интегральных микросхем связано с освоением нанометровой области размеров элементов, характеризующейся возникновением заметного вклада поверхностной энергии в суммарную величину энергии объекта. Следствием этого являются как изменения его физических свойств, так и изменение его стабильности. Эти изменения могут быть как полезными, так и нежелательными, но в любом случае им необходимо уделять внимание, поскольку они могут существенно влиять на технологический процесс.

Эффект понижения температуры при плавлении кристаллов малых размеров хорошо известен [1–6]. С позиции классической равновесной термодинамики показано, что если система ограничена поверхностью, энергия которой сравнима с объемной энергией системы, происходит снижение температуры фазового перехода. В частности, при неизменности объема и площади поверхности кристалла температура плавления (T_m) изменяется в соответствие с выражением [1]

$$T_m = T_0\left(1 + \frac{(\sigma_ж - \sigma_тв)A}{(H_ж - H_тв)V}\right) = T_0\left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\Delta H_0}\frac{2}{h}\right), \quad (1)$$

где T_0 – температура плавления системы при отсутствии поверхности, $\Delta\sigma = \sigma_ж - \sigma_тв.$ – изменение поверхностной энергии системы при переходе из твердого в жидкое состояние, A – площадь поверхности, $\Delta H_0 = H_ж - H_тв$ изменение энтальпии системы при переходе из твердого в жидкое состояние, V – объем системы, h – толщина пленки.

Однако в некоторых случаях обнаружены отклонения от зависимости (1) в сторону понижения температуры. В [1–6] предложены различные виды зависимостей, учитывающих эти отклонения. Такое многообразие вариантов указывает на то, что данные явления недостаточно изучены.

В [1] отмечалось, что дополнительное понижение температуры обусловлено тем, что плавление тонкой пленки сопровождается процессом ее диспергирования на капли. Таким образом, данный процесс можно назвать процессом плавления–диспергирования.

Представленная работа посвящена изучению и анализу причин возникновения процесса плавления–диспергирования, на примере тонких пленок меди, его температурной зависимости от толщины тонкой пленки, а также влияния на него выше и ниже лежащих слоев.

Процесс плавления–диспергирования пленки меди исследовался на инертных поверхностях слоев аморфного углерода и аморфного сплава W–Ta–N [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления образцов были использованы прямоугольные подложки сапфира размером 10 × 30 мм. Для исследования процесса плавления–диспергирования тонкой пленки меди в зави-

симости от ее толщины были изготовлены три серии образцов, вид которых представлен на рис. 1. В первой серии (Cu/W–Ta–N) тонкие пленки меди различной толщины наносились на слой аморфного сплава W–Ta–N толщиной 30 нм. Вторая серия (Cu/C) представляла собой тонкие пленки меди на слое аморфного углерода толщиной 30 нм. В третьей серии (C/Cu/C) тонкие слои меди были расположены между слоями аморфного углерода толщиной 15 нм. Слои на подложке формировались магнетронным распылением ионами аргона соответствующей мишени. Тонкая пленка аморфного сплава W–Ta–N осаждалась посредством распыления мишени W–Ta с использованием смеси газов Ar и N_2. Толщины слоев меди в каждой серии образцов варьировались от 2 до 100 нм.

Температура плавления–диспергирования медного слоя определялась путем анализа относительного изменения сопротивления образца между толстопленочными медными электродами после термообработки. Этот метод позволяет достаточно точно определить температуру начала деградации медного слоя. У осажденной аморфной пленки W–Ta–N или C сопротивление существенно выше, чем у меди. Поэтому измеренная величина сопротивления определяется слоем меди, а любое изменение этой величины в процессе отжига в вакууме в сторону увеличения может означать деградацию слоя меди: либо уменьшение толщины слоя меди в результате диффузии или сублимации, либо диспергирование слоя меди на кластеры.

Эксперименты по определению температуры плавления–диспергирования пленки меди были построены следующим образом. Вначале проводилось измерение сопротивления (R_0) исходных образцов. Далее образцы подвергались отжигу в вакууме в диапазоне 200–1000°C. Затем вновь измерялось их сопротивление (R_T) и рассчитывалось относительное изменение сопротивления $\delta R = (R_T - R_0)/R_0$. Пока слой меди сохранял свою непрерывность, величина δR имела отрицательный знак благодаря понижению дефектности и рекристаллизации медного слоя. Резкий рост δR и смена знака на положительный при некоторой температуре означали начало процесса плавления–диспергирования.

Для контроля процесса диспергирования пленки поверхность структур изучалась с помощью растровой электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс плавления–диспергирования наблюдался на всех сериях образцов. На рис. 2 представлены РЭМ-микрофотографии стадий процесса плавления–диспергирования пленки меди толщиной 75 нм в структуре Cu/W–Ta–N. На начальной

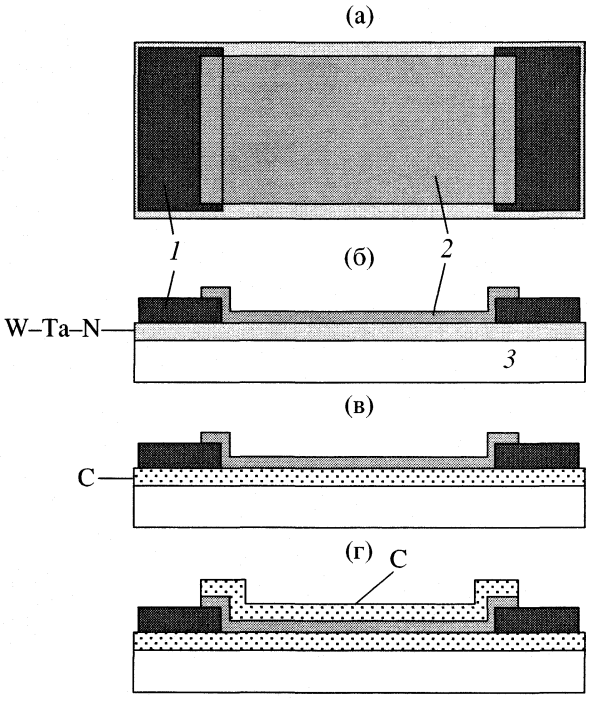


Рис. 1. Структуры исследованных образцов: а – вид сверху; б, в и г – первая, вторая и третья серии образцов соответственно; *1* – толстый медный электрод, *2* – изучаемая тонкая пленка меди, *3* – подложка сапфира.

стадии при 800°C процесс собирания в капли происходит локально (рис. 2а). Капли собираются с отдельных небольших участков, оголяя поверхность нижележащего слоя. В то же время на всей остальной площади пленка меди остается неизменной. В конечном итоге при увеличении температуры до 840°C медь собирается в капли, по форме похожие на капли жидкости (рис. 2б).

Подобным образом вели себя и пленки меди, нанесенные на аморфный углерод (рис. 3). Однако для такой же толщины пленки меди процесс каплеобразования происходил при температуре примерно на 80°C ниже: начальная стадия – при 720°C (рис. 3а), конечная при 760°C (рис. 3б).

На рис. 4 представлено изображение капли меди, образовавшейся на вертикальной стенке в результате диспергирования. Форма капли оказывается вытянутой в направлении действия силы тяжести. Это указывает на то, что при термообработке материал обладал текучестью, т.е. находился в жидком состоянии. Стадии протекания процесса, демонстрируемые рис. 2 и 3, а также форма капли на вертикальной поверхности указывает на то, что процесс диспергирования является следствием процесса локального плавления тонкой пленки меди.

Установленные значения температуры процесса плавления–диспергирования в зависимости

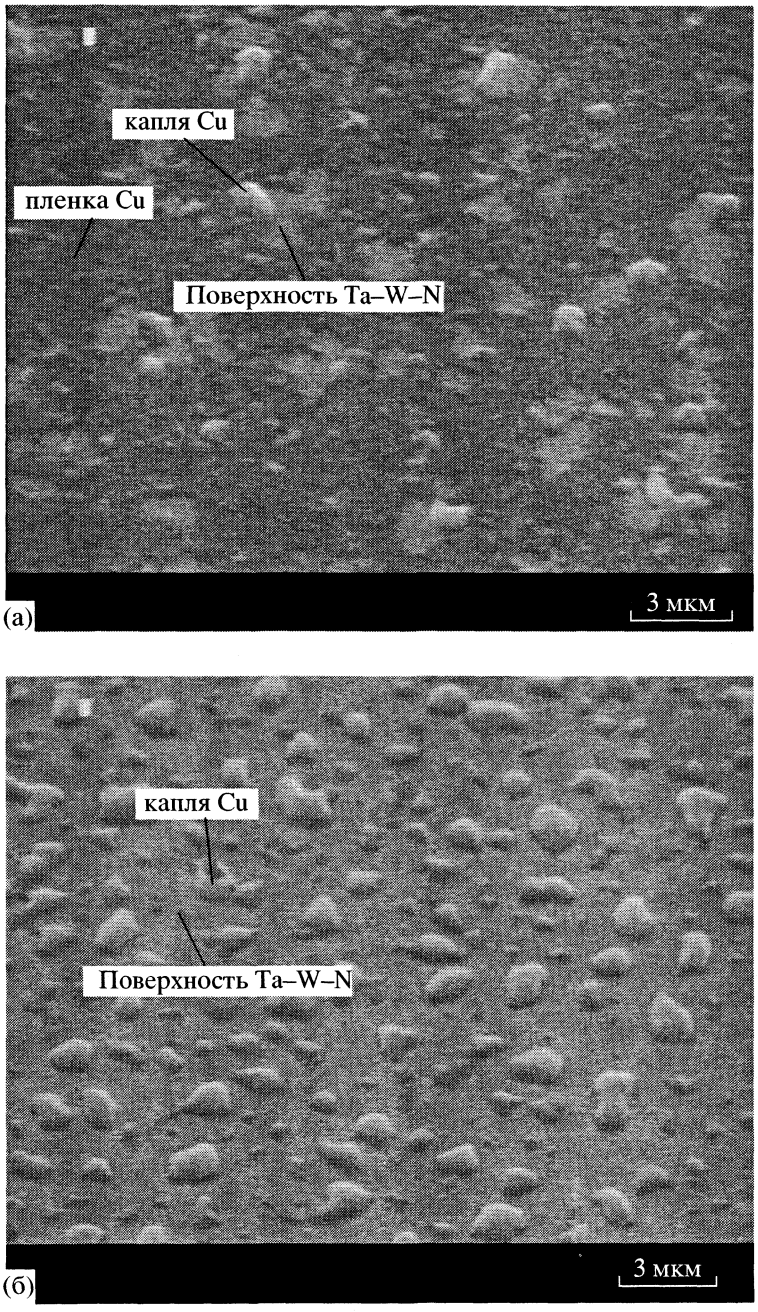


Рис. 2. РЭМ-фотографии поверхности образцов Cu/Ta–W–N с пленкой меди толщиной 75 нм после отжига при 800 (а) и 840°C (б).

от толщины пленки меди в структурах Cu/W–Ta–N, Cu/C и C/Cu/C показывает рис. 5.

Кривая *1* (рис. 5) демонстрирует результат аппроксимации экспериментальных значений температуры плавления–диспергирования пленки меди в серии образцов Cu/W–Ta–N к функции $T = 1356(1 - \alpha/h)$, где α – константа, 1356 K – температура плавления объемной меди, методом наименьших квадратов. Принципиальное несовпадение кривой *1* (рис. 5) с экспериментальными значениями говорит о том, что выражение (1) не описывает полученных экспериментальных результатов. Более того, это позволяет заключить, что полученные экспериментальные значения характеризуют другой процесс, происходящий при более низкой температуре. Как показывает кривая *2* на рис. 5, экспериментальные точки аппроксимируются с коэффициентом корреляции 0.98 к функции

$$T = 1356\left(1 - \frac{B_1}{h} + \frac{B_2}{\sqrt[3]{h}}\right), \qquad (2)$$

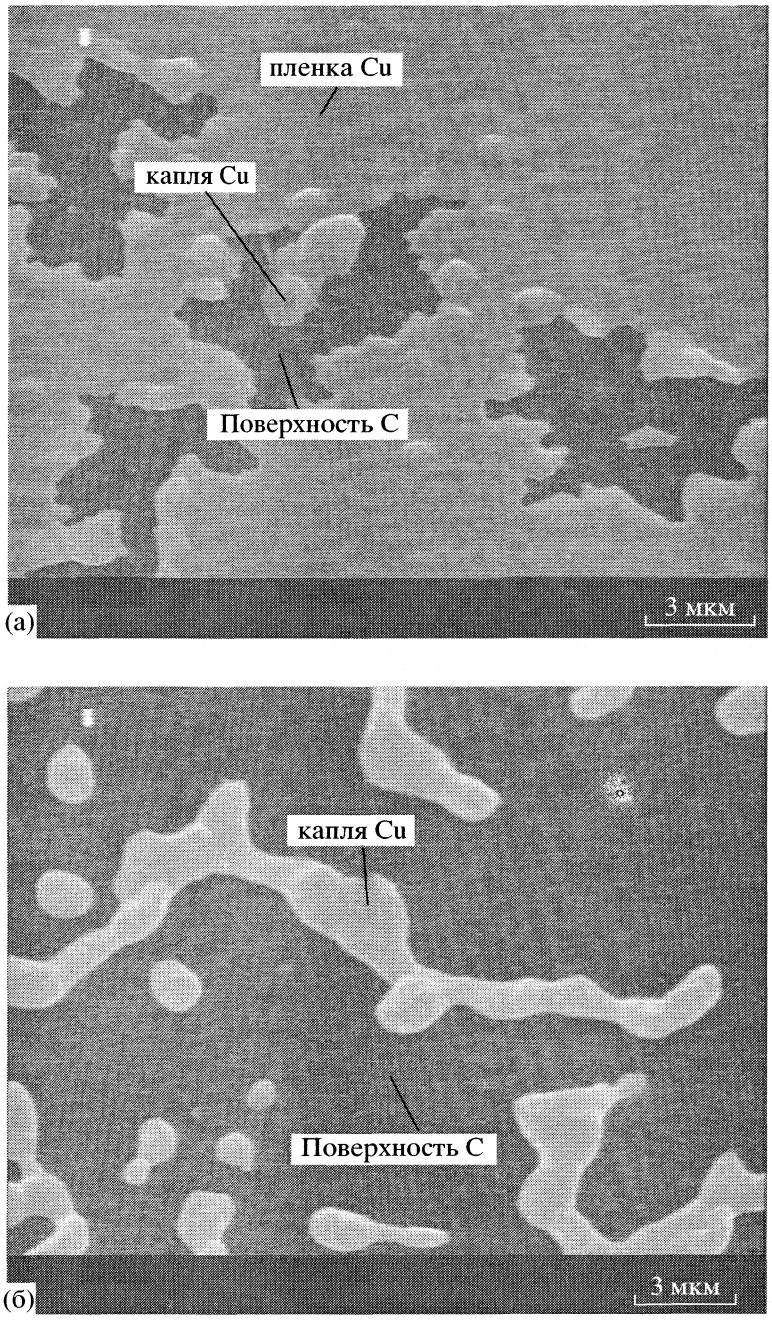


Рис. 3. РЭМ-фотографии поверхности образцов Cu/C с пленкой меди толщиной 75 нм после отжига при 720 (а) и 760°C (б).

где B_1, B_2 – константы.

Аналогичным образом экспериментальные точки, полученные для серии образцов Cu/C также аппроксимируются функцией (2) (кривая *3*) с коэффициентом корреляции 0.99 (рис. 5). Однако температура плавления–диспергирования в серии Cu/C оказывается несколько ниже, чем в серии Cu/W–Ta–N.

В серии C/Cu/C, когда медный слой блокирован между двумя слоями углерода, температура плавления–диспергирования оказывается в целом примерно на 50°C выше, чем в серии Cu/C. Более того, обнаружено, что на зависимости температуры плавления–диспергирования от толщины пленки меди имеется экстремум. До 5 нм с уменьшением толщины пленки меди происходит снижение температуры плавления–диспергирования подобное таковому в сериях образцов Cu/W–Ta–N и Cu/C. Однако при толщинах ниже 5 нм температура плавления–диспергирования начинает возрастать. В этом случае аппроксимация функцией (2)

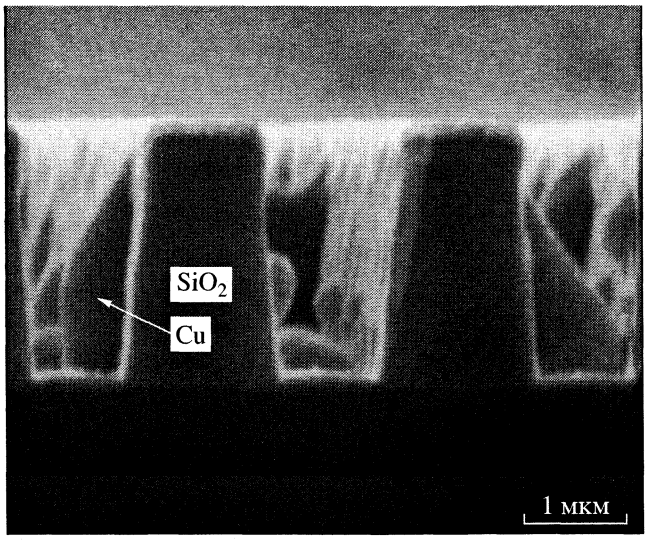


Рис. 4. РЭМ-фотография скола структуры Cu/Ta–W–N, сформированной на поверхности с канавками в SiO_2, после отжига при 840°C.

становится невозможной. На рис. 5 видно, что экспериментальные значения аппроксимируются (кривая *4*) с коэффициентом корреляции 0.99 функцией

$$T = \frac{1356}{B_1 + 1356B_2\exp(B_3h)}\left(B_4 - \frac{B_5}{h} + \frac{B_6}{\sqrt[3]{h}}\right), \quad (3)$$

где B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6 – константы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенная нами теоретическая оценка температуры плавления по формуле (1) также, как и аппроксимация, дает результат, существенно отличающийся от наблюдаемого экспериментально. В качестве объекта моделирования был выбран участок пленки меди толщиной 50 нм и диаметром поверхности 1000 мкм. Рассматривалась свободная пленка меди и пленка, осажденная на поверхность W, чтобы имитировать случай первой серии образцов, когда медь осаждалась на поверхность аморфного сплава Ta–W–N. Были использованы следующие исходные данные. Для случая свободной пленки меди $\sigma_{тв}$ = 1.72 Дж/м^2, $\sigma_{ж}$ = = 1.265 Дж/м^2 [9]. В случае пленки меди на поверхности вольфрама для нижней поверхности пленки меди, граничащей с вольфрамом, был рассмотрен предельный, лишь теоретически допустимый случай, когда в качестве $\sigma_{тв}$ было взято значение поверхностной энергии вольфрама: 2.83 Дж/м^2 [9]. При этом значение $\sigma_{ж}$ было выбрано тем же, чтобы получить максимально возможную величину $\Delta\sigma$. Удельная теплота плавления меди $\Delta H_{пл}/V$ = = 13 кДж/моль [10].

Для случая свободной пленки меди расчет по формуле (1) показал, что относительно макрообъемного образца температура плавления понизится лишь на 13 K. Для случая пленки меди на поверхности вольфрама рассчитанное понижение температуры составило 30 K. В то же время, экспериментально определенная температура для пленки толщиной 50 нм, напомним, оказалась ниже температуры плавления массивного образца более чем на 250 K.

То, что выражение (1) не описывает температурную зависимость процесса плавления–диспергирования, вполне объяснимо. Это происходит, прежде всего, из-за того, что в (1) не учитывается изменение площади поверхности A при переходе из твердого состояния в жидкое. В результате этого выражение (1) предполагает, что процесс фазового перехода сопровождается только изменением величины удельной поверхностной энергии σ.

В действительности система стремится снизить свою абсолютную величину энергии. Это может быть достигнуто не только изменением удельной объемной и удельной поверхностной энергий при фазовом переходе, но и изменением объема и площади поверхности.

Объем, являясь мерой количества вещества, меняется при изменении состояния вещества, и не зависит от формы системы. При нагреве твердофазной системы и даже при ее переходе из твердого в жидкое состояние объем меняется незначительно. Так плавление, в частности, меди сопровождается уменьшением плотности с 8.93 до 8.2 г/см^3 [11], что вызывает увеличение объема лишь на 7.5%.

В то же время площадь поверхности определяется формой объекта, и поэтому сильно от нее зависит. Нами были рассчитаны изменения площади поверхности в зависимости от радиуса капли сферической формы. Предполагалось, что объем системы постоянный, поэтому при изменении радиуса капель соответствующим образом меняется их число. Характер зависимости указывает на то, что процесс укрупнения капель должен приводить к заметному снижению энергии системы. Например, если система, содержащая 1.9×10^9 капель радиусом 10 нм переходит к состоянию 1.5×10^4 капель радиусом 500 нм при V = const, площадь поверхности системы изменяется в 50 раз.

Все эти рассуждения указывают на то, что допущение неизменности объема может быть принято, но изменением площади поверхности пренебрегать нельзя. При переходе из твердого в жидкое состояние при V = const условие равнове-

сия двух фаз системы, учитывающее наличие поверхности, определяется выражением

$$\Delta H - \frac{1}{V}(\sigma_{тв}A_{тв} - \sigma_{ж}A_{ж}) = T\Delta S. \quad (4)$$

Взаимосвязь между температурами плавления макрообъемного и малоразмерного материалов получается подстановкой в (4) вместо ΔS равенства

$$\Delta S \approx \Delta S_0 = \Delta H_0/T_0, \quad (5)$$

характеризующего равновесие фаз без учета поверхности. Такая замена возможна, поскольку энтропия характеризует степень порядка в системе, и изменение энтропии в результате перехода из упорядоченного твердого состояния в неупорядоченное жидкое состояние слабо зависит от температуры, при которой оно происходит. Это дает нам общее выражение, описывающее понижение температуры фазового перехода

$$T_{m\text{–}d} = T_0\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} - \frac{\sigma_{тв}A_{тв}}{\Delta H_0 V} + \frac{\sigma_{ж}A_{ж}}{\Delta H_0 V}\right). \quad (6)$$

При выводе выражения (1) принимается еще одно допущение, что теплота плавления также не зависит от температуры, при которой происходит фазовый переход

$$\Delta H \approx \Delta H_0. \quad (7)$$

Если принять это допущение, равенство (6) трансформируется в

$$T_{m\text{–}d} = T_0\left(1 - \frac{\sigma_{тв}A_{тв}}{\Delta HV} + \frac{\sigma_{ж}A_{ж}}{\Delta HV}\right). \quad (8)$$

Существенное изменение площади поверхности может быть достигнуто только путем изменения формы (включая, как показывает рис. 4, процесс укрупнения размеров). В твердом состоянии изменение площади поверхности за счет изменения формы затруднено из-за диффузионного ограничения. Однако в тонких пленках абсолютная поверхностная энергия оказывается настолько велика, что появляется возможность существования жидкой фазы в состоянии очень значительного переохлаждения. Переход в жидкое состояние устраняет диффузионное ограничение и позволяет силе поверхностного натяжения совершить работу. С этого момента на плохо смачиваемой инертной поверхности начинается процесс собирания в капли, который является энергетически выгодным процессом уменьшения абсолютной поверхностной энергии системы за счет сокращения площади поверхности.

Для простоты рассмотрим случай, когда пленка толщиной h на полностью инертной несмачивающейся поверхности в результате плавления распадается на сферические капли радиусом r. Выражение (8) в этом случае принимает вид

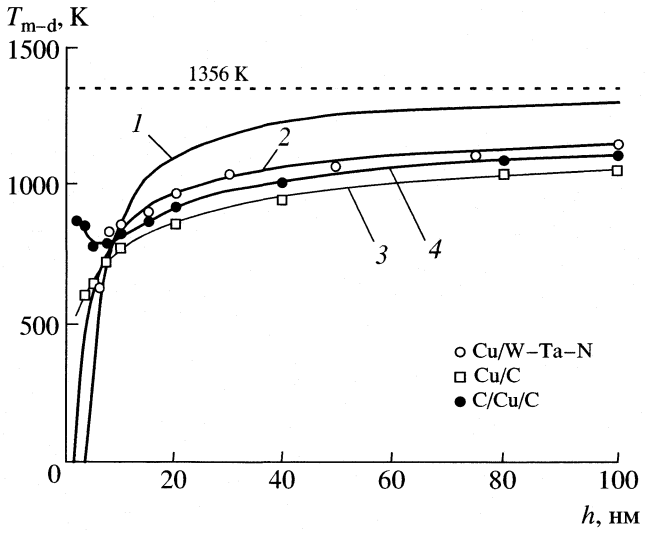


Рис. 5. Экспериментальные зависимости температуры плавления–диспергирования от толщины медного слоя (h) для серий образцов Cu/Ta–W–N, Cu/C и C/Cu/C: результат аппроксимации данных серий Cu/Ta–W–N (*1*, *2*) функциями (1), (2) соответственно; Cu/C (*3*) – функцией (2), C/Cu/C (*4*) – функцией (3).

$$T_{m\text{–}d} = T_0\left(1 - \frac{\sigma_{тв}}{\Delta Hh} + \frac{3\sigma_{ж}}{\Delta Hr}\right). \quad (9)$$

При фиксированных температуре, продолжительности отжига и толщине пленки h капля объемом $4\pi r^3/3$ может собраться с некоторой определенной площади поверхности A'. Тогда радиус капли связан с толщиной пленки зависимостью

$$r = (3hA'/4\pi)^{1/3}. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (9) дает нам выражение, объясняющее хорошую аппроксимацию экспериментальных значений температуры плавления–диспергирования серий образцов Cu/W–Ta–N и Cu/C функцией (2).

Теперь давайте рассчитаем величину понижения температуры плавления той же модельной пленки меди с учетом возможности диспергирования на сферические капли, т.е. используя полученное выше равенство (9), полагая, что объем меди в результате плавления и диспергирования не изменяется, и капли касаются поверхности вольфрама лишь в точке. Радиус капель выберем 0.5 мкм, что примерно соответствует среднему размеру капель на рис. 1 б. Расчет показывает, что в этом случае снижение температуры составит примерно 60 K, что уже указывает на значительный вклад процесса изменения формы в снижении энергии системы. Однако полученная расчетная величина все же значительно меньше, чем экспериментально наблюдаемая нами.

По нашему мнению, причиной этого является допущение (7). Принимая во внимание, что экспе-

риментально наблюдаемый фазовый переход пленки меди толщиной 50 нм происходит, примерно, на 250°C ниже, чем у макрообъемной меди, расчет теплоты плавления с учетом температурных зависимостей теплоемкостей C_p [12] твердой и жидкой фаз показывает, что ΔH^{1106} оказывается на 13% ниже, чем ΔH^{1356}. Хотя это снижение является относительно небольшим, использование формулы (8) для расчета показывает, что понижение температуры происходит уже не относительно температуры плавления T_0, а относительно величины $0.87T_0$. В результате это дает расчетное понижение температуры примерно 235 K, что уже является значением, очень близким к экспериментальному.

Таким образом, видно, что процесс изменения формы вносит существенный вклад в понижение температуры фазового перехода, о чем свидетельствует хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных. Более того, становится понятным обнаруженное некоторое повышение температуры плавления–диспергирования в серии образцов C/Cu/C в сравнении с серией Cu/C, поскольку процесс изменения формы оказывается искусственно затрудненным.

Проанализируем теперь причины возникновения экстремума в температурной зависимости для серии образцов C/Cu/C. Как уже отмечалось выше, энтропия является термодинамической функцией, характеризующей степень порядка в системе. Она определяется позиционным положением и колебаниями частиц в кристалле, их электронной конфигурацией и концентрацией свободных электронов [10]. Очевидно, что каждая из двух контактирующих твердых фаз, имея свое позиционное расположение атомов и свой колебательный спектр атомов, оказывает колебательное и позиционное воздействие на атомы соседней фазы вблизи межфазной границы. Поэтому величина энтропии вблизи межфазной границы будет отличаться от энтропии в объеме фазы. Таким образом, если тонкая пленка формируется на поверхности другого материала, при уменьшении ее толщины, ниже некоторой величины изменение энтропии в равенстве (4) становится зависимым от толщины

$$\Delta S(h) = S_{ж} - S_{тв}(h),$$

где $S_{тв}(h)$ – энтропия собственно тонкой пленки в твердом состоянии.

Энтропия тонкой пленки должна меняться в пределах от величины энтропии материала пленки $S_{тв}$ при $h \longrightarrow \infty$ до величины энтропии материала $S_{тв}^{SUB}$, на который пленка нанесена, при $h \longrightarrow 0$. Поскольку гармонические колебания затухают по экспоненциальному закону, с учетом указанных пределов изменения энтропии можно предположить, что

$$S_{тв}(h) = S_{тв} + (S_{тв}^{SUB} - S_{тв})\exp(-Bh),$$

где B – константа, зависящая от природы контактирующих твердых фаз тонкой пленки и нижележащего слоя и величины их физико-химического взаимодействия.

Тогда, приняв во внимание допущение (5),

$$\Delta S(h) = \Delta S_0 + (S_{тв}^{SUB} - S_{тв})\exp(-Bh) = \\ = \Delta S_0 + \delta S_{тв}(h). \quad (11)$$

Учитывая (11), выражение (6), описывающее температурную зависимость процесса плавления пленки, сопровождающегося изменением формы, будет иметь вид

$$T_{m\text{-}d} = \frac{T_0}{\Delta H_0 + T_0 \delta S_{тв}(h)}\left(\Delta H - \sigma_{тв}\frac{A_{тв}}{V} + \sigma_{ж}\frac{A_{ж}}{V}\right). \quad (12)$$

Из (12) следует, что $\delta S_{тв}(h)$ стремится к нулю при $h \longrightarrow \infty$, и выражение (12) преобразуется в равенство (8), когда влияния нижележащего слоя не ощутимо.

Таким образом, равенство (12) соответствует аппроксимационной функции (3) для серии образцов C/Cu/C. Можно предположить, что для серий образцов Cu/W–Ta–N и Cu/C тоже должен наблюдаться экстремум при дальнейшем уменьшении толщины меди. Однако использованные нами методики оценки температуры плавления–диспергирования не позволяют спуститься в область более низких толщин.

Таким обрезом, результаты экспериментальных исследований и теоретические оценки, проведенные на основе классических термодинамических представлений, указывают на то, что для систем с большой удельной поверхностью температура, при которой наблюдается процесс плавления, зависит от величины уменьшения абсолютной поверхностной энергии системы. Это может быть достигнуто не только понижением удельной поверхностной энергии в результате фазового перехода из твердого в жидкое состояние, но и уменьшением площади поверхности за счет изменения формы, в частности, за счет диспергирования тонкой пленки на капли. На примере пленки меди толщиной 50 нм показано, что если плавление сопровождается процессом изменения формы, то температура фазового перехода снижается значительно (на ~250 K) относительно температуры плавления макрообъема меди. В то же время расчеты показывают, что, когда пленка меди плавится без изменения формы, аналогичное снижение температуры плавления составляет всего ~15 K.

Дополнительно показано, что если процесс изменения формы искусственно затруднен (медный слой блокирован между двумя слоями углерода), в целом наблюдается логичный сдвиг зависимости температуры процесса плавления от толщины в область более высоких температур относительно предыдущего случая. Однако на зависимости температуры процесса плавления–диспергирования появляется минимум при некоторой толщине пленки. Ниже этой толщины возникает рост температуры процесса. По нашему мнению этот факт может быть обусловлен тем, что при некоторых малых толщинах пленки начинает проявляться влияние соседних ниже и вышележащих слоев на физико-химические свойства рассматриваемой тонкой пленки. В частности, может изменяться энтропия материала, в результате навязывания ей соседними слоями своих позиционных и колебательных атомных особенностей. Функция, полученная с учетом этого, обеспечила хорошую аппроксимацию экспериментальных результатов. Однако для определения точного механизма обнаруженного явления требуются дополнительные исследования.

Авторы благодарят А.И. Бутурлина и А.И. Мочалова за полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32744-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
2. *Гусев А.И., Рempель А.А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
3. *Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y., Stella A.* // Eur. Phys. J. D 9. 1999. P. 441.
4. *Celestini F., Pellenq R.J.-M., Bordarier P., Rousseau B.* // Z. Phys. D 37. 1996. S. 49.
5. *Patterson B.M., Unruh K.M., Shah S.I.* // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 65.
6. *Zhang Z., Zhao M., Jiang Q. Semicond.* Sci. Technol. 2001. V. 16. P. L33.
7. *Громов Д.Г., Евдокимов В.Л., Климовицкий А.Г. и др.* // Электронная промышленность. 2002. № 1. С. 60.
8. *Климовицкий А.Г., Мочалов А.И., Громов Д.Г. и др.* // Изв. вузов. Электроника. 2003. № 5. С. 3.
9. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
10. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
11. Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry. Binary systems. Part 1: Elements and binary systems from Ag–Al to Au–Ti. Springer-Verlag Heidelberg. V. 19 B1. 2002. 304 p.
12. *Регель А.П., Глазов В.М.* // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. Вып. 5. С. 780.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1586–1592

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.681.19:541.67+541.123.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ InSb–CdTe

© 2005 г. И. А. Кировская, Е. В. Миронова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2004 г.

Импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами в интервале температур 290–473 K изучены каталитические свойства бинарных полупроводников и твердых растворов системы InSb–CdTe по отношению к реакциям окисления оксида углерода (II) и восстановления оксида азота (IV) аммиаком. Для предварительного установления температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшего выяснения их механизма исследованы индивидуальная и совместная адсорбции участников реакций в тех же температурных условиях. Для уточнения природы и роли дополнительно возникающих в ходе реакции кислотных центров проведено кондуктометрическое титрование катализаторов. На основе совокупности выполненных исследований предложен ударный механизм адсорбции газовых смесей и названных реакций. При сравнительно низких температурах обнаружена высокая каталитическая активность отдельных компонентов (преимущественно твердых растворов) системы InSb–CdTe.

По сложившимся представлениям полупроводники различных химических типов являются катализаторами преимущественно окислительно-восстановительных процессов. Перечень веществ-катализаторов для таких процессов долгое время ограничивался металлами и оксидами переходных элементов, позднее к ним добавились сульфиды и другие соответствующие соли. Высокая каталитическая активность этих веществ – одна из наиболее заметных закономерностей гетерогенного катализа, на которую обратили внимание многие исследователи еще в первой половине 20 в. В настоящее время эти катализаторы сравнительно хорошо изучены.

Отказ от долго господствовавшего мнения об обязательном вхождении переходных элементов в состав катализаторов реакций окислительно-восстановительного типа позволил С.З. Рогинскому и др. открыть новую обширную группу полупроводниковых катализаторов. Их исследования были начаты одновременно и независимо в 50-х годах в лабораториях С.З. Рогинского, Г.М. Шваба, а также Лоу, Тамару, Рубинштейна. Среди таких катализаторов оказались и изучаемые нами с 60-х годов бинарные полупроводники типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$ [1, 2].

По высказанному в те годы мнению С.З. Рогинского, К. Хауфе, О.В. Крылова, для первой ориентации при подборе подобных катализаторов полезными должны оказаться корреляции каталитических свойств с полупроводниковыми и, прежде всего, с шириной запрещенной зоны, закономерно связанной с положением элементов, образующих полупроводник, в периодической системе Д.И. Менделеева. Такой ориентир при подборе полупроводниковых катализаторов был подтвержден нами применительно к бинарным алмазоподобным полупроводникам, образующим изоэлектронный ряд германия (особенно в области собственной проводимости) [1] и расширен включением в арсенал исследуемых полупроводниковых катализаторов твердых растворов замещения систем типа $A^{III}B^{V}$–$A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$–$A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$–$A^{I}B^{VII}$ [2]. Определенные обобщения о принципиальных особенностях и возможностях алмазоподобных полупроводников как катализаторов можно найти в монографиях [3, 4].

Настоящая работа продолжает цикл исследований каталитических свойств алмазоподобных полупроводников. Она выполнена в плане поиска новых катализаторов, в том числе, экологического назначения. Этим, в частности, был определен выбор реакций – окисления CO и селективного восстановления NO_2 аммиаком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы представляли собой порошки ($s_{уд}$ = 0.405–0.62 м^2/г) и пленки (d = 0.25–0.35 мкм) InSb, CdTe и твердых растворов замещения $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 0.01–0.05 и 0.94–0.99 мол. % CdTe), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [5]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{конд}$ = 298 K,

$p = 1.33 \times 10^{-3}$ Па) на электронные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [6].

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами [4] в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 290$–473 K, $p = 101$–103 кПа, объемная скорость газа-носителя 8–26 мл/мин, объем импульса 0.5–1.5 мл. Для обеспечения в проточном реакторе режима идеального вытеснения соблюдались специально разработанные правила и приемы [7]: длина слоя катализатора в 5 раз превышала диаметр реактора ($D_р = 0.6$ см); отношение диаметра реактора ($D_р$) к диаметру зерна ($D_з$) укладывалось в пределах $6 < D_р/D_з < 12$. Внешнедиффузионное торможение в реакторе устранялось поддержанием турбулентного режима течения газа, критерием которого являлось значение числа Рейнольдса [8]. При заданных условиях эксперимента оно составляло 1054.

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). Газы-реагенты (CO, O_2, NO_2, NH_3) получали по известным методикам [4, 9], реакционные смеси готовили в соотношениях: CO : O_2 = 1 : 2 и NO_2 : NH_3 = 1 : 2.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданной температуре и составе реакционной смеси. Протекание реакции окисления оксида углерода (II) контролировали по увеличению содержания CO_2 и уменьшению содержания CO в газовой смеси, которое определяли хроматографически и по поглощению продуктов реакции 0.1 н. раствором NaOH с последующим титрованием 0.1 н. раствором HCl. Протекание реакции восстановления оксида азота (IV) аммиаком контролировали по изменению содержания NO_2 и NO в газовой смеси, определяемого фотометрически по образованию азокрасителя с реактивом Грисса [10] и накоплению продуктов реакции, поглощаемых раствором KI.

Для предварительного установления температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшего выяснения их механизма полезными оказались исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакций. Эти исследования осуществляли волюмо- и гравиметрическим (пьезокварцевое микровзвешивание с чувствительностью до 1.23×10^{-11} г/(см^2 Гц)) методами [4, 11] в интервалах температур 243–473 K и давлений 0.5–20 Па.

Об изменении электронного состояния поверхности в процессе адсорбции судили по изменению электропроводности, которую измеряли зондовым методом [4]. Детали каталитических, адсорбционных и электрофизических экспериментов подробно изложены в [4, 11].

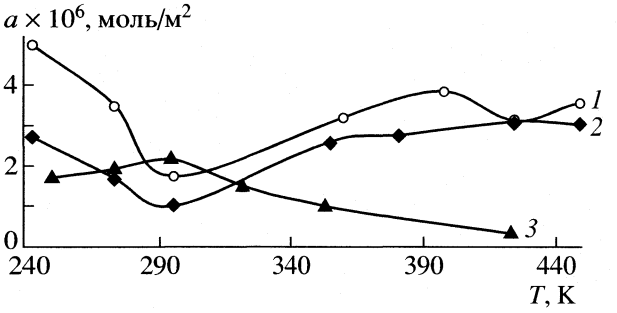


Рис. 1. Изобары адсорбции CO (*1*), CO : O_2 = 1 : 2 (*2*) и O_2 (*3*) на CdTe при $p = 10$ Па.

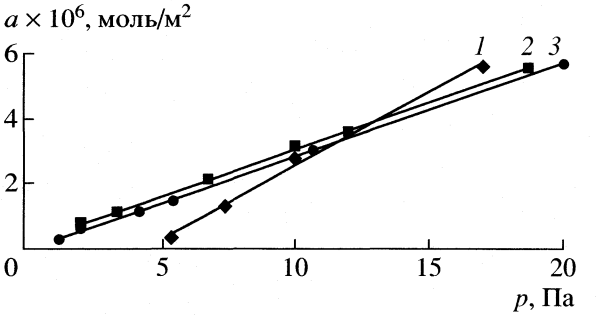


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции кислорода (*1*), CO : O_2 = 1 : 2 (*2*) и CO (*3*) на CdTe при $T = 423$ K.

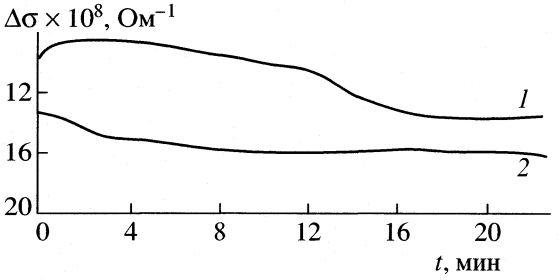


Рис. 3. Кинетические изотермы изменения электропроводности монокристалла p = CdTe в условиях адсорбции CO (*1*) и смеси CO : O_2 (2) при $T = 360$ K и $p = 10$ Па.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные исследования

На рис. 1–4 и в табл. 1 представлены типичные результаты исследований индивидуальной и совместной адсорбции участников изучаемых каталитических реакций. Отметим следующие моменты. Изобары адсорбции CO и смесей CO + O_2 (рис. 1) имеют одинаковый характер: отмечается практически полное совпадение областей физи-

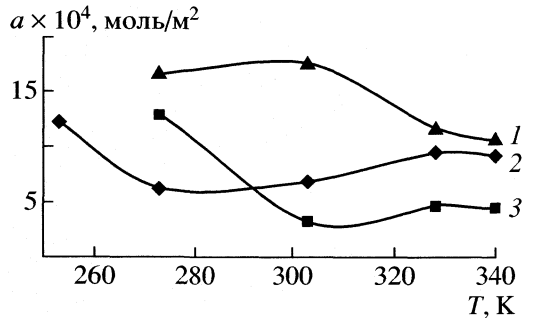


Рис. 4. Изобары адсорбции NO_2 (*2*), NH_3 (*3*) и смеси $NO_2 : NH_3 = 1 : 1$ (*1*) на CdTe при $p = 10.6$ Па.

ческой (243–298 K) и химической активированной (298–450 K) адсорбции. Кислород в интервале температур 298–450 K адсорбируется обратимо. В пользу химической природы адсорбции в указанных интервалах температур свидетельствуют величины теплот адсорбции (табл. 1) с поправкой на особенности алмазоподобных полупроводников как адсорбентов [12] и наблюдаемое заряжение поверхности (рис. 4, [11–13]). Равновесные изотермы адсорбции CO, O_2 и смеси $CO : O_2 = 1 : 2$ (рис. 2) линейны и подчиняются закону Генри

$$a = Kp$$

(a – величина адсорбции, K – адсорбционный коэффициент, p – давление адсорбата).

Из сравнения величин индивидуальной и совместной адсорбции газов (табл. 1) можно сделать вывод о выполнении правила вытеснения. Так, величины адсорбции смеси газов $CO + O_2$ меньше таковых для более активного (CO) и больше для менее активного (O_2) компонента:

$$a_{O_2} < a_{CO+O_2} < a_{CO}.$$

Таблица 1. Основные адсорбционные характеристики теллурида кадмия (порошок, $s_{уд} = 0.405$ м^2/г)

Адсорбат	T, K	$a \times 10^6$, моль/м^2	$T_н$, K	q, кДж/моль
CO	360	3.2	298	6.1
O_2	360	0.99	–	4.4
$CO + O_2$ (1 : 2)	360	2.6	298	6.2
NO_2	303	6.76	273	6.32
NH_3	303	3.23	303	4.80
$NO_2 + NH_3$ (1 : 1)	303	17.52	273	7.45

Обозначения: T – температура опыта, a – величина адсорбции, $T_н$ – температура начала химической адсорбции, q – теплота адсорбции.

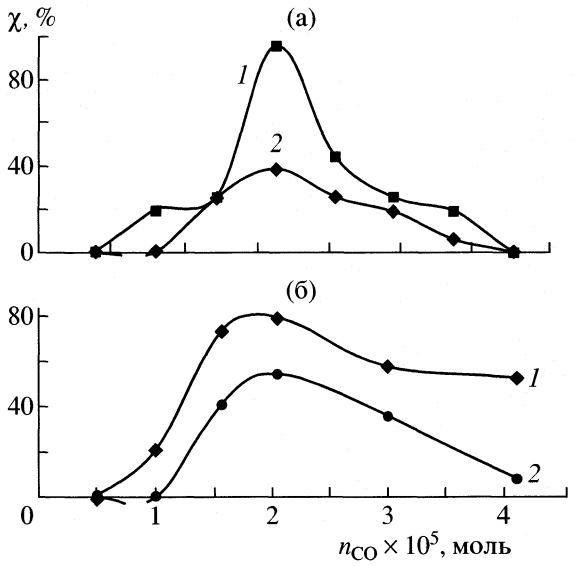


Рис. 5. Зависимости степени превращения CO на CdTe от количества введенного в реактор CO при $v_{об} = 8.5$ (а) и 26 мл/мин (б) и температурах 423 (*1*) и 383 K (*2*). Газ-носитель – воздух (а), и аргон (б).

Адсорбция смеси $NO_2 : NH_3 = 1 : 2$ в интервале температур 290–310 K носит сверхаддитивный характер (табл. 1):

$$a_{(NO+NH_3)} > a_{NO_2} > a_{NH_3}, \qquad (1)$$

т.е. NO_2 и NH_3 при их совместном присутствии не являются независимыми и взаимодействуют между собой [4]. При этом наиболее активным в рассматриваемых условиях выступает оксид азота (IV).

Химической природе описанных адсорбционных процессов, ориентиры которых намечаются уже из анализа изобар адсорбции (рис. 4), соответствуют величины теплот адсорбции (табл. 1), типичные для алмазоподобных полупроводников [12].

Каталитические исследования

После предварительной оценки температурных интервалов индивидуальной и совместной адсорбции газов – участников изучаемых реакций – были проведены прямые каталитические исследования. Основные результаты таких исследований по отношению к реакции окисления CO представлены на рис. 5–7 и в табл. 2. Сравнительный анализ кривых превращения CO при 381 и 423 K (рис. 5) показал, что, независимо от газа-носителя (аргон, воздух), реакция окисления CO наиболее интенсивно протекает при 423 K. Максимальная степень превращения при начальном содержании CO $(1.63 – 2.05) \times 10^{-5}$ моль составляет в аргоне – 82, в атмосфере воздуха – 96%.

Вследствие возможного при низких объемных скоростях газов (до 13 мл/мин) внешнедиффузи-

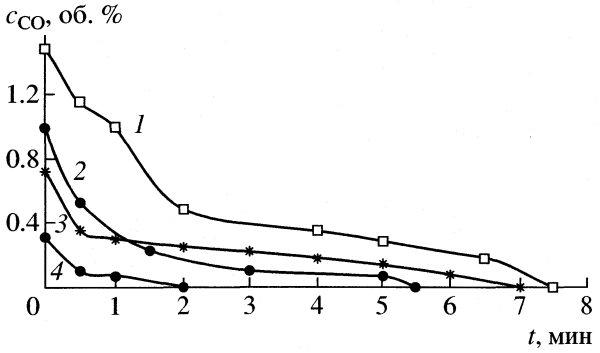


Рис. 6. Время полного превращения CO на CdTe при различной начальной концентрации CO: *1* – 1.49, *2* – 1.0, *3* – 0.72, *4* – 0.31 об. %.

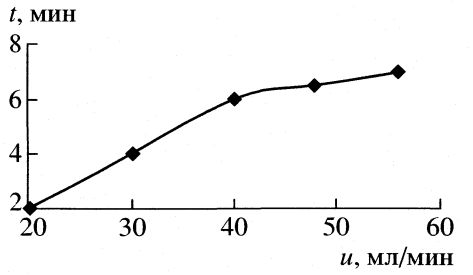


Рис. 7. Зависимость времени окончания реакции окисления CO на CdTe от скорости циркуляции при T = 423 K.

онного торможения на кривых превращения CO появляются слаборазрешенные максимумы, исчезающие при более высоких объемных скоростях газов. Прекращение реакции при увеличении содержания CO до 3.3×10^{-5} моль в исходной смеси обусловлено, скорее всего, затруднительным отводом продуктов десорбции от поверхности зерен катализатора.

На рис. 6 и в табл. 2 представлены результаты исследования кинетических закономерностей каталитического окисления CO кислородом воздуха, в частности, на CdTe при T = 423 K и скорости циркуляции 56 мл/мин.

Как уже отмечалось, скорость реакции определяли по убыли концентрации CO, общий и частные порядки реакции – расчетным методом Вант-Гоффа [14]. Так как в циркуляционном контуре окисление CO происходило при избытке кислорода с постоянной концентрацией, то, изменяя начальное содержание оксида углерода (II) в газовом потоке, можно было по нему определить скорость процесса и частный порядок реакции, который оказался равным единице (n_{CO} = 1).

Опыты по определению времени окончания реакции при различных скоростях циркуляции показали его увеличение с ростом скорости циркуляции (рис. 7).

Наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор, содержащий 5 мол. % InSb: так, уже при 381 K степень превращения на нем составляет 82%, в то время как на бинарном компоненте CdTe – всего 38%. Совпадение величин адсорбции CO и смеси CO + O_2 при температуре наиболее интенсивного протекания реакции (423 K) позволяет сделать вывод о независимости каталитического превращения CO от концентрации кислорода в газовой фазе.

Изменение электропроводности в процессе адсорбции CO (рис. 3) и соответственно заряжение поверхности свидетельствует о зависимости реакционной способности молекул CO не только от локального фактора (химических свойств молекул и активного центра), но и от электронного (коллективных свойств поверхности), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхности [11, 12]. Такие особенности образующейся донорно-акцепторной связи указывают на участие свободных носителей в элементарном каталитическом акте. При этом избирательность каталитического действия, как и на других алмазоподобных полупроводниках, определяется локальными свойствами поверхности [4].

Совпадение общего и частного порядков реакции (частный порядок по CO равен единице), независимость скорости окисления CO от концентрации кислорода в газовой фазе указывают на нулевой порядок реакции по кислороду. Отсюда кинетическое уравнение реакции формально принимает вид:

$$-dc_{CO}/dt = kc_{CO},$$

где c – концентрация CO в момент времени t; k – константа скорости.

Принимая во внимание повышенную адсорбируемость в смеси CO + O_2 оксида углерода (II), проявление им донорных свойств (положитель-

Таблица 2. Кинетические характеристики реакции окисления CO на CdTe

C_{CO}, об. %	$k \times 10^3$, об. %/с	n	$u_D \times 10^4$, об. %/с
0.31	0.98	1.59	4.09
0.37	2/16	1.05	1.56
0.4	2.18	0.97	1.95
0.59	1.46	1.19	6.23
0.72	0.60	0.94	7.79
1.00	0.30	0.36	9.15
1.49	0.95	1.04	6.43

Обозначения: k – константа скорости реакции, n – общий порядок реакции, u_D – скорость диффузии.

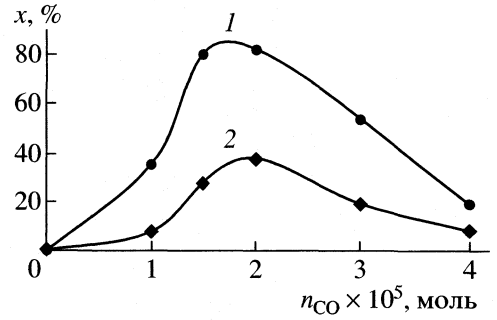


Рис. 8. Зависимости степени превращения CO на твердом растворе $(InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95}$ (*1*) и теллуриде кадмия (*2*) от количества введенного в реактор CO при $T = 380$ K и $v_{об} = 26$ мл/мин.

ное заряжение поверхности адсорбента), первый порядок реакции (по CO и общий), а также установленный в [12] механизм адсорбции (с образованием CO_2^-) и десорбции (в молекулярной форме) диоксида углерода – ожидаемого продукта взаимодействия CO и O_2 и близкого по природе и поведению к CO, можно заключить, что адсорбция смеси CO + O_2 и соответственно реакция окисления CO протекают преимущественно по ударному механизму, аналогичному предложенному в [4]:

$$CO(г) + A \longrightarrow CO^{+\delta}A^{-\delta}(адс),$$

$$CO^{+\delta}A^{-\delta}(адс) \longrightarrow CO^-(адс),$$

$$CO^-(адс) + O_2(г) \longrightarrow CO_3^-(адс),$$

$$CO_3^-(адс) \longrightarrow CO_2(адс) + O^-(адс).$$

Таблица 3. Каталитическое восстановление NO_2 аммиаком на твердых растворах $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ при составе исходной смеси $NO_2 : NH_3 = 1 : 2$

m_2	β, %	m_2	β, %	m_2	β, %
$x = 0$, $m_1 = 16.49$ мкг		$x = 0.03$, $m_1 = 36.20$ мкг		$x = 0.05$, $m_1 = 35.40$ мкг	
8.51	48.39	13.68	62.2	21.17	40.2
4.26	74.19	8.69	76.0	14.73	58.4
4.04	75.48	5.68	84.3	12.89	63.6
$x = 0$, $m_1 = 24.47$ мкг		3.51	90.3	12.39	65.0
		1.60	95.6	12.32	65.2
5.85	76.08	1.45	96.0		
4.79	80.43				
4.79	80.43				

Обозначения: m_1 и m_2 – содержание NO_2 на входе в реактор и на выходе из него, β – степень превращения NO_2.

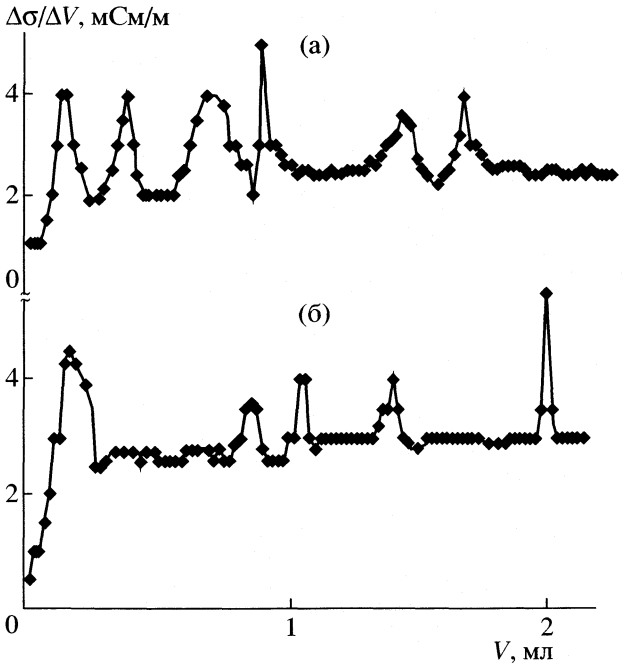


Рис. 9. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования CdTe, сразу после проведения реакции (а) и последующего прогрева при 463 K (б); V – объем раствора этилата калия.

Опираясь на изложенные выше факты, можно также сделать вывод о протекании реакции окисления CO в кинетической области при осложнении процессами внешнедиффудионного торможения. Действительно, наряду с признаками кинетической области (химическая активированная адсорбция смеси CO + O_2 с образованием промежуточных частиц CO^-, CO_3^-, O^-; десорбция продуктов в виде молекул CO_2; зависимость скорости реакции от удельной поверхности катализатора), обнаружены признаки, характерные для внешнедиффузионной области (первый порядок реакции; низкие значения теплот химической активированной адсорбции (4.17–11.9 кДж/моль); зависимость скорости химической реакции от объемной скорости потока реагентов).

Таким образом, каталитическая активность ($A_к$) компонентов системы InSb–CdTe по отношению к указанной реакции является в общей сложности функцией следующих параметров:

$$A_к = f(c_{CO}, T, P, s_{уд}, M_{CO}, M_{O_2}, v_{об})$$

(c – концентрация оксида углерода (II), T – температура, p – давление, $s_{уд}$ – удельная поверхность катализатора, M_{CO} и M_{O_2} – молярные массы CO и O_2, $v_{об}$ – объемная скорость потока реагентов).

Из изученных компонентов системы InSb–CdTe наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор со-

Таблица 4. Значения концентрации кислотно-основных центров на образцах CdTe после различных обработок (1–6 – номера скачков)

Вид обработки	$c \times 10^4$, г-экв/г					
	1	2	3	4	5	6
Хранение на воздухе	1.94	3.64	5.74	28.00	–	–
После реакции $6NO_2 + 8NH_3 = 7N_2 + 12H_2O$	2.00	3.25	5.00	10.61	17.62	24.40
Прогрев в потоке воздуха при 463 K после реакции	1.96	8.64	12.30	19.62	28.00	–

става $(InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95}$: при 378 K степень превращения CO составляет 83% (рис. 8). Выгодно он отличается и от других известных катализаторов [15–18].

Как было показано на основе исследований индивидуальной и совместной адсорбции NO_2 и NH_3, в области температур 290–310 K газы не являются независимыми и взаимодействуют между собой с превалирующей активностью NO_2. Это подтвердили и прямые исследования каталитических свойств компонентов системы InSb–CdTe по отношению к реакции селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком, основные результаты которых представлены в табл. 3.

Обращает на себя внимание высокая каталитическая активность CdTe и твердых растворов, содержащих 3 и 5 мол % InSb, уже при комнатной температуре: степень превращения NO_2 в стационарных условиях составляет 80.4, 96.0 и 65.2% соответственно. Для сравнения: на промышленном алюмованадиевом катализаторе АВК-10, применяемом в процессе селективного восстановления нитрозных газов в производстве азотной кислоты, степень превращения в 96 % достигается при $T = 578$ K. При этом наибольшей степени превращения NO_2 при $x = 0.03$ отвечают и наибольшие величины его адсорбции в тех же условиях (T, P).

Степень превращения NO_2 возрастает в процессе "приработки" катализаторов. Такой факт можно объяснить накоплением на их поверхности центров Бренстеда, в роли которых, скорее всего, выступают адсорбированные молекулы воды–продукта реакции. Наличие их на поверхности, наряду с льюисовскими центрами (координационно-ненасыщенными атомами, вакансионными дефектами [12, 13]), обусловливает промотирующее действие на катализаторы. Для подтверждения изложенных соображений было проведено кондуктометрическое титрование катализаторов после проведения реакции, а также после последующего их прогрева при 463 K.

На рис. 9 приведены дифференциальные кривые кондуктометрического титрования, в частности, CdTe неводным раствором этилата калия, в табл. 4 – значения концентрации кислотных центров, отвечающие скачкам удельной электропроводности на этих кривых. Анализ результатов данных исследований показал: после проведения процесса каталитического превращения NO_2 и последующего прогрева катализаторов на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования появляются дополнительные скачки, которые логично связать с возникновением новых, упомянутых выше кислотных центров.

На основе выполненных адсорбционных и прямых каталитических исследований можно предложить ударный механизм каталитического восстановления NO_2 аммиаком, аналогичный предложенному для каталитической реакции окисления CO, т.е. сначала адсорбируется диоксид азота (как наиболее активный газ реакционной смеси) с образованием донорно-акцепторных комплексов $NO_2^{+\delta}$ $A^{-\delta}$ (A – координационно-ненасыщенный атом). Затем в результате полной делокализации электрона в образующихся комплексах возможно образование ион-радикалов NO_2^-, которые будут взаимодействовать с молекулами аммиака, находящимися в газовой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Адсорбционные, каталитические и электрофизические свойства полупроводников со структурой цинковой обманки: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: Изд-во ТГУ, 1964. 25 с.
2. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
3. *Крылов О.В.* Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. Л.: Химия, 1967. 240 с.
4. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1988. 220 с.
5. *Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 667.
6. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
7. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. Киев: Наук. думка, 1973. 364 с.

8. *Мухленов И.П., Анохин В.Н., Проскуряков В.А. и др.* Катализ в кипящем слое. Л.: Химия, 1978. 229 с.
9. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
10. *Кирпатовский И.П.* Охрана природы / Справочник. М.: Химия, 1980. 376 с.
11. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
12. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
13. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 180 с.
14. *Кировская И.А.* Кинетика химических реакций. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1996. 96 с.
15. Патент RU № 2046653. Способ приготовления катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / П.М. Льдокова, Н.М. Попова, К.Ж. Кайгалтырова и др. 1995.
16. Патент RU № 2054322. Способ получения катализатора окисления оксида углерода / В.М. Мухин, С.Г. Киреев, Н.П. Васильев и др. 1996.
17. Патент RU № 2156164. Катализатор окисления оксида углерода / Л.А. Воропанова, О.Г. Лисицына. 2000.
18. Патент RU № 2171712. Катализатор окисления оксида углерода / В.И. Кононенко, И.А. Чупова, В.Г. Шевченко и др. 2001.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1593–1597

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.441+546.215+541.124

РАСЧЕТ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИИ ОКСАЛИЛХЛОРИДА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2005 г. Л. В. Серебренников

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

E-mail: lvs@phys.chem.msu.ru;lvs1949@rol.ru

Поступила в редакцию 03.11.2004 г.

Проведено квантово-химическое исследование интермедиатов и переходных состояний в реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода. По данным расчета в модели B3LYP/6-31++G**, установлено, что эта реакция осуществляется за счет образования исходных комплексов состава 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2, перегруппировки их в пероксидные структуры COCl–C(O)OOH и C(O)OOH)–C(O)OOH и распада последних с образованием в качестве основных продуктов молекул HCl, OH и CO_2. Показано, что наиболее высокие (~20 ккал/моль) барьеры связаны с перегруппировками исходных комплексов. Приведены данные по энергетике каналов с наименьшими барьерами. Для полученной схемы маршрутов реакции проведено сравнение с данными эксперимента.

Данная работа продолжает серию исследований [1–4] реакций α-диоксосоединений с пероксидом водорода и посвящена квантово-химическому изучению интермедиатов и возможных каналов реакции в системе оксалилхлорид – пероксид водорода. Ранее эта реакция изучалась нами по ИК-спектрам в матрицах из ксенона и криптона и по спектрам ИК-хемилюминесценции продуктов в газовой фазе [3]. В ИК-спектрах матриц в ходе реакции наблюдался рост полосы молекул HCl и возникали полосы промежуточных продуктов. В [3] предположена связь некоторых из этих полос с молекулой C_2ClO_4H, для определения структуры которой данных по ИК-спектру оказалось недостаточно. В спектрах хемилюминесценции мы наблюдали полосы испускания молекул HCl, CO, CO_2 и, что особенно интересно, OH. Несколько относительно слабых полос остались без отнесения. На основании анализа полос были выполнены оценки колебательной энергии образующихся в реакции молекул и приблизительная идентификация заселяемых колебательных состояний. Оказалось, что OH образуется при реакции в состояниях с $v = 1–3$, CO – при реакции с $v = 1–19$ и HCl – с $v = 1–5$. Самыми интенсивными были полосы переходов 1–0 (HCl) и 3–2 (OH), остальные – существенно менее интенсивны. Очевидно, что наиболее характерно для изучаемой реакции образование OH в качестве одного из основных промежуточных продуктов, чего не наблюдалось в системе глиоксаль – пероксид водорода [2, 4]. Поэтому представляет интерес поиск каналов реакции, приводящих к описанным выше продуктам.

В настоящей работе представлены результаты расчетов ряда возможных в системе структур и предложена схема превращений, соответствующая имеющимся экспериментальным и расчетным данным.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот возможных в системе молекул использовались пакеты GAMESS [5] и JAGUAR [6]. В начале каждая система рассчитывалась в приближении Хартри–Фока (ХФ), полученная геометрия использовалась в качестве стартовой при расчетах методом функционала плотности (ФП) в варианте B3LYP/6–31++G**. При переходе от приближения ХФ к ФП в одинаковом базисе (6–31G** или 6–31++G**) разности энергий участвующих в реакции молекул и молекулярных комплексов, а также их частоты колебаний изменялись весьма сильно, вплоть до того, что вариант схемы реакции, найденный в ХФ, становился совершенно неприемлем в приближении ФП. В качестве единого расчетного метода был выбран ФП. Все переходные состояния рассчитывались с использованием пакета JAGUAR, расчеты обычно проводились по следующей процедуре.

На первом этапе проводился поиск локальных минимумов, соответствующих начальной и конечной геометрии. Затем с использованием данных о геометрии всех (по возможности) минимумов, запускалась программа QST2, использующая в качестве старта оптимизированные геометрии начальных и конечных продуктов. Если эта процедура не сходилась, использовалась процедура

QST3 или TS, каждая из которых требует задания стартовой геометрии переходного состояния. Иногда эта стартовая геометрия могла быть успешно оценена в процессе расчета QST2, но в ситуациях, когда геометрия переходного состояния близка к геометрии реагента или продукта или когда изменение полной энергии в результате реакции значительно, такой способ оценки неэффективен, и стартовую геометрию переходного состояния необходимо было подбирать эмпирически. Некоторые подробности расчетной процедуры, в частности оценка воспроизводимости метода, описаны ранее [4]. Ниже приведены основные расчетные характеристики для ряда структур, играющих роль исходных продуктов в реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода.

*Расчетные данные исходных продуктов в варианте B3LYP/6–31++G***

Плоская молекула *оксалилхлорида* имеет два конформера *цис*-($E + E_0 = -1147.0233$ а.е.) и *транс*-($E + E_0 = -1147.0267$ а.е.), основным является *транс*-оксалилхлорид. В используемой модели его полная энергия (с учетом энергии нулевых колебаний) ниже на 2.1 ккал/моль.

Расчетные данные для молекулы *пероксида водорода* ($E + E_0 = -151.5322$ а.е.) и его димера полностью совпадают с литературными [7], что показывает работоспособность использованных нами версий квантово-химических пакетов.

Для *комплексов* $C_2O_2Cl_2 \cdot H_2O_2$ (**I**) при использовании B3LYP/6–31++G** для *транс*-изомера найден минимум I с $E + E_0 = -1298.5635$ а.е. Энергия образования водородной связи в комплексе ~3.0 ккал/моль. Комплекс существенно неплоский, пероксидный фрагмент расположен над плоскостью, в которой лежит исходная молекула оксалилхлорида. Комплекс *цис*-изомера выше по энергии на ~2 ккал/моль.

Для *комплексов* $(C_2O_2Cl_2)_2 \cdot H_2O_2$, состоящих из *транс*-(II) и (или) *цис*-изомеров найдены глобальные минимумы, имеющие общий структурный фрагмент –CClO–(HOOH)–OClC–, в котором две молекулы оксалилхлорида связаны водородными связями с пероксидом через атомы кислорода. Полная энергия для комплекса с двумя *транс*-изомерами оксалилхлорида $E + E_0 = -2445.5944$ а.е., суммарная энергия водородных связей ~5.6 ккал/моль. Замена каждого *транс*-изомера на *цис*-приводит к повышению полной энергии на 2.1 ккал/моль.

Глобальный минимум *комплексов* $C_2O_2Cl_2 \cdot 2H_2O_2$ характеризуется полной энергией для *транс*-изомера (III) $E + E_0 = -1450.0999$ а.е. и суммарной энергией водородных связей 5.6 ккал/моль.

Варианты первой стадии реакции

В качестве первой стадии реакции мы рассмотрели перегруппировки комплексов 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1, в ходе которых образуются комплексы молекул HCl и OH с соответствующими остатками оксалилхлоридных фрагментов. Оказалось, что образование OH на этой стадии связано с преодолением барьеров ~90–120 ккал/моль и образованием таких продуктов как кислород или HO_2, признаков участия которых в процессе не наблюдалось [3]. Это указывает на невозможность реализации такого процесса в условиях проведенного ранее эксперимента. Был сделан вывод, что первая стадия реакции связана с образованием HCl. Это согласуется с результатами изучения данной системы в матрицах [3]. Ниже приведены результаты для реакций с участием *транс*-оксалилхлорида. Аналогичные продукты, образующиеся из *цис*-изомера, выше по энергии на 2–3 ккал/моль.

Промежуточные комплексы в системах 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2

Для исходного комплекса **I** найдены два канала превращения. Первый из них приводит к структуре COCl–C(OOH)O···HCl (IV) с понижением полной энергии на 11.5 ккал/моль через переходное состояние (TS1), при этом барьер относительно I составляет 0.0404 а.е. (~25 ккал/моль). Во втором канале через TS2 с барьером 0.0603 а.е. (37.6 ккал/моль), образуется молекула COCl–C(Cl)(OH)OOH, имеющая полную энергию на 0.1 ккал/моль выше, чем I. Были рассчитаны каналы распада этой молекулы, при этом выяснилось, что канал с минимальным барьером TS3 (E_a = = 0.032 а.е. ~20 ккал/моль) приводит снова к структуре IV.

Комплекс II через переходное состояние TS4, лежащее выше II на 0.0396 а.е. (24.8 ккал/моль), переходит в слабосвязанный комплекс оксалилхлорида с IV с понижением полной энергии на 11.8 ккал/моль.

Для комплекса III существуют два канала, первый через TS5 с барьером 0.0425 а.е. (26.7 ккал/моль) приводит к комплексу HOOH···IV с понижением энергии на 14.8 ккал/моль. Во втором канале через переходное состояние TS6 (0.0415 а.е или 26 ккал/моль) образуется комплекс, состоящий из двух молекул HCl и диперокисной структуры $(OCOOH)_2$ (V), лежащий ниже III на 24.5 ккал/моль.

Таким образом, на первой стадии распада исходных комплексов образуются всего два промежуточных соединения – пероксид IV и диперокисд V, связанные слабыми связями с молекулами HCl, пероксида водорода или оксалилхлорида.

Конформеры и разложение пероксида COCl–C(O)OOH

Пероксид COCl–C(O)OOH (VI) образуется из комплекса IV путем отрыва молекулы HCl, при этом полная энергия повышается на 1.8 ккал/моль. Низший по энергии конформер VIa ($E + E_0 = -837.7826$ а.е.) соответствует структуре с внутренней слабой водородной связью и образованием пятичленного цикла, включающего один углеродный атом. Выше по энергии лежат два конформера (VIб, VIв), образующиеся при вращении через TS7 высотой 12.5 ккал/моль вокруг связи –C–O– в *транс*-положение относительно O= и отличающиеся углами поворота фрагмента –O–H относительно пероксидной связи –O–O–. Структура VIв ближе к плоской, тогда как в VIб связь –O–H почти перпендикулярна плоскости скелета молекулы C_2ClO_3. Их полные энергии составляют –837.7786 и –837.7783 а.е., т.е. выше на ~2.5 ккал/моль, чем VIa. Канал распада VI на хлормуравьиную кислоту (VII) и диоксид углерода через TS8 с самым низким барьером в 13.7 ккал/моль найден для конформера VIб. Этот процесс сопровождается понижением полной энергии на 95.9 ккал/моль.

Хлормуравьиная кислота разлагается на HCl и CO_2 с понижением энергии на 18 ккал/моль через переходное состояние TS9, лежащее на 22 ккал/моль выше VII.

Разложение диперокcида C(O)OOH–C(O)OOH

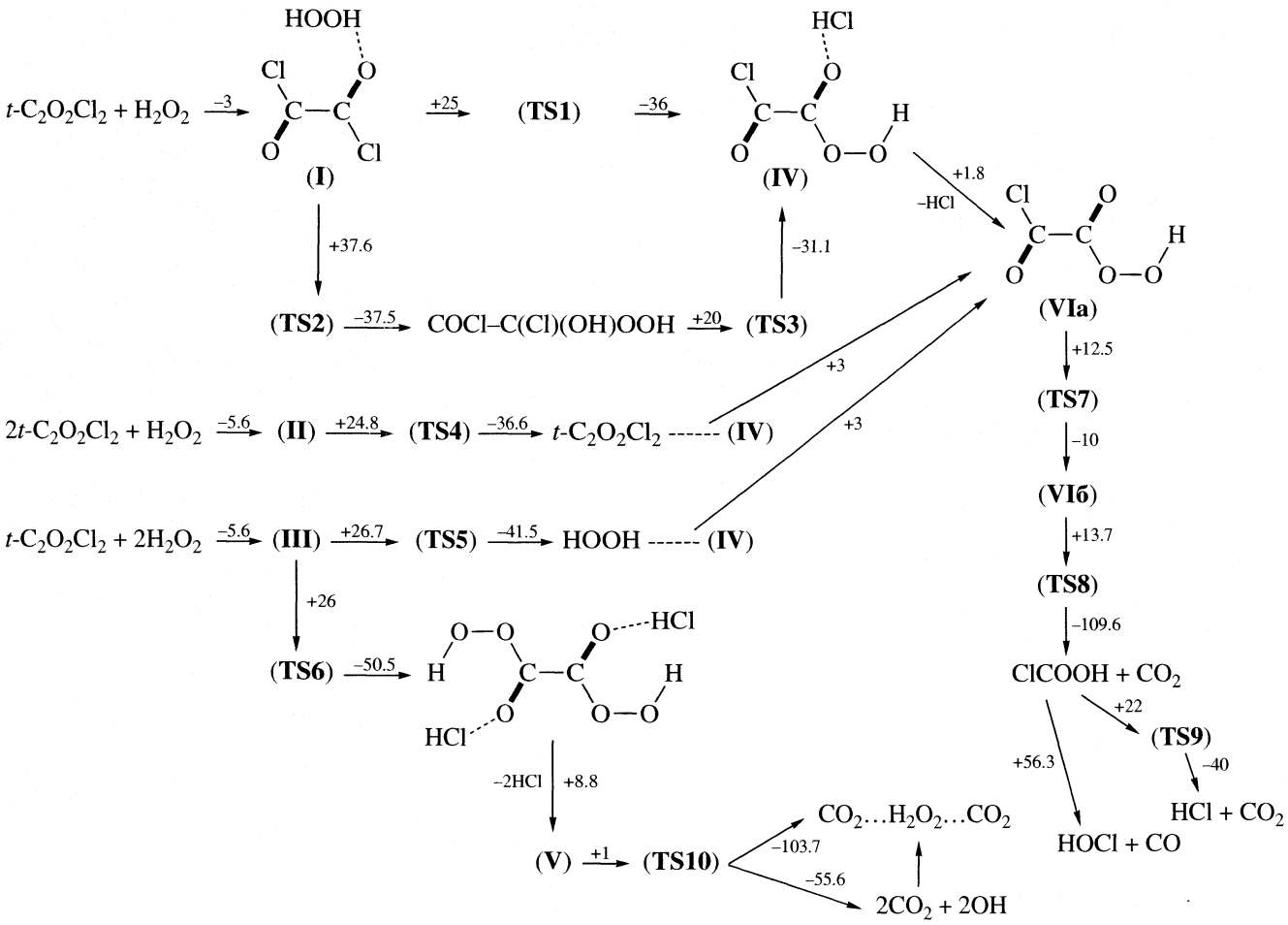
Для отрыва двух молекул HCl от диперокcида V требуется 8.8 ккал/моль. Свободный диперокcид характеризуется практически плоским скелетом $–C_2O_4–$ и полной энергией $E + E_0 = -528.5320$ а.е. Разложение V происходит почти безбарьерно ($E_a = 0.0017$ а.е. или ~1 ккал/моль) при вращении вокруг связи –C–C–. Барьер был найден при расчете переходного состояния TS10 в реакции перегруппировки V в комплекс, состоящий из двух молекул диоксида углерода и молекулы пероксида водорода. Очевидно, что при движении по координате этой реакции в реальных условиях, когда релаксация немгновенна, система проходит через состояние $2CO_2 + 2OH$, однако, нам не удалось найти локальный минимум, соответствующий этому составу и непосредственно рассчитать соответствующее переходное состояние. Понижение энергии при прохождении реакции V $\longrightarrow\longrightarrow$ $2CO_2 + 2OH$ составляет $\Delta E = -54.6$ ккал/моль, для процесса V $\longrightarrow$ $CO_2\cdots H_2O_2\cdots CO_2$ величина $\Delta E = -102.7$ ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных можно заключить, что на первой стадии реакции при двойных столкновениях происходит образование комплекса 1 : 1 и его перегруппировка в комплекс пероксида VI с молекулой HCl. В матрицах, в условиях инертного окружения и быстрой релаксации, реакция на этом и останавливается, и комплексы HCl являются основными продуктами, образующимися за время эксперимента [3]. Расчетная энергия активации этого процесса, отсчитанная от состояния свободных молекул оксалилхлорида и пероксида водорода, составляет ~22 ккал/моль. Сопоставимость расчетных и экспериментальных частот колебаний может быть охарактеризована тем, что расчетные частоты колебаний стабильных молекул, присутствующих в системе (оксалилхлорид и пероксид водорода), отличаются от измеренных в матрицах из ксенона обычно на несколько десятков $см^{-1}$. С учетом этого расчетные частоты колебаний комплекса IV в целом соответствуют измеренным в [3].

Трем полосам, отнесенным к комплексу в ИК-спектре, соответствуют три расчетные, с самыми большими интенсивностями. Однако сдвиги между расчетными и экспериментальными частотами достаточно велики и составляют 60–100 $см^{-1}$, причем экспериментальные частоты выше. Вероятно, это объясняется сильным взаимодействием с окружением в условиях эксперимента. Тем не менее, можно с большой долей уверенности утверждать, что в матричном эксперименте наблюдалось образование комплекса IV, который является основным интермедиатом в изучаемой системе в условиях, при которых превалируют двойные столкновения. Процессы, происходящие при двойных соударениях, должны быть основными для реакций в газовой фазе при низких давлениях и в разбавленных матрицах, где диффузия реагентов заторможена. Однако при проведении реакции в жидкой фазе, как в эксперименте по изучении спектров хемилюминесценции [3], или при низких температурах, но при высоких концентрациях реагентов в матрицах, возрастает роль тройных столкновений, при этом образуются как комплексы пероксида VI с различными молекулами, так и молекула диперокcида V. Энергии активации этих реакций, отсчитанные от состояния свободных реагентов, несколько ниже, чем для канала реакции, следующей за двойным столкновением.

Для системы 2 : 1 энергия активации 19.2 ккал/моль, для комплекса 1 : 2 – 21.1 ккал/моль при образовании пероксида VI и 20.4 ккал/моль при образовании диперокcида V. Тепловые эффекты всех перечисленных элементарных реакций первой стадии невелики и, по данным расчета, составляют ~–12 ккал/моль на каждую образовав-



Основные каналы в реакции *транс*-оксалилхлорида с пероксидом водорода; I, II и III – комплексы *транс*-оксалилхлорида с пероксидом водорода состава 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2 соответственно; IV – интермедиат, образующийся при перегруппировке I, а также в каналах распада комплексов II и III; V – интермедиат, образующийся из III и служащий источником молекул OH; VIa,б – конформеры пероксида COCl–C(O)OOH; TS1–TS10 – переходные состояния рассмотренных процессов; указаны значения разности энергий, ккал/моль.

шуюся молекулу HCl, связанную с пероксидом или дипероксидом водородной связью. На второй стадии реакции происходит эндотермический распад комплексов HCl···OCOOH–COCl и HCl···$(OCOOH)_2$···HCl с затратой 2–4 ккал/моль на каждую водородную связь. Это означает, что молекула хлористого водорода должна образовываться на данной стадии реакции с колебательной энергией ~8–10 ккал/моль, т.е. в первом возбужденном колебательном состоянии. Это хорошо коррелирует со спектрами хемилюминесценции [3], где полоса 1–0-перехода молекулы HCl была как минимум на порядок интенсивнее остальных ее полос. Более высокие колебательные состояния, наблюдавшиеся в некоторых спектрах [3] могут образовываться на последней стадии канала реакции, связанного с двойным столкновением исходных реагентов – распадом молекулы хлормуравьиной кислоты на хлористый водород и диоксид углерода. Тепловой эффект этой реакции ~–18 ккал/моль, т.е. достаточен для образования молекул хлористого водорода в состоянии с $v = 2$.

Канал реакции, приводящий к образованию OH, по данным расчета, реализуется при столкновении двух молекул пероксида водорода с молекулой оксалилхлорида. С энергией активации 20.4 ккал/моль идет образование комплекса двух молекул HCl с дипероксидом $(OCOOH)_2$ с тепловым эффектом –24.5 ккал/моль. Суммарная энергия водородных связей в комплексе 8.8 ккал/моль, барьер распада дипероксида на две молекулы диоксида углерода и два радикала OH составляет ~1 ккал/моль, тепловой эффект –54.6 ккал/моль. Это соответствует эксперименту, в котором наблюдалось испускание OH из состояний с $v = 3, 2, 1$.

Относительно слабые полосы, отнесенные в [3] к молекулам CO и HOCl, могут быть связаны с побочным, сильно эндотермичным (56.3 ккал/моль) каналом распада хлормуравьиной кислоты, реа-

лизация которого возможна благодаря большому тепловому эффекту (–95.9 ккал/моль) распада пероксида **VI**.

Основные каналы реакции в системе *транс*-оксалилхлорида – пероксид водорода по данным расчета в варианте B3LYP/6–31++G** приведены на рисунке.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 01-3-32463 и № 04-03-32309).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Головкин А.В., Серебренников Л.В., Уваров Н.А., Шевельков В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1843.
2. *Серебренников Л.В., Головкин А.В., Полякова М.В., Шевельков В.Ф.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 622–629.
3. *Серебренников Л.В., Головкин А.В., Уваров Н.А. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 678.
4. *Серебренников Л.В., Уваров Н.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 2020.
5. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius J.A., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. Jaguar 3.5. Schrödinger. Inc., Portland, Oregon, 1998.
7. *Engdal A., Nelander B., Karlstorm G.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 8393.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1598–1601

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183:543.226

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДНОГО РАСТВОРА $CoCl_2$ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 2005 г. В. Н. Пак*, А. Б. Непомнящий*, Т. М. Буркат*, Ш. Р. Кун**

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

*** Университет Северная Айова, Сидар Фолс, США*

E-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2004 г.

Диффузионный транспорт водного 0.1 М раствора $CoCl_2$ исследован в серии мембран из пористого стекла с преобладающими радиусами пор ($r_п$) от 4.5 до 70 нм в интервале температур 25–70°С. Установлено, что коэффициенты диффузии во всех случаях подчиняются уравнению $D = D_0\exp(-K_п/r_п)$, где D_0 характеризует свободный раствор, а $K_п$ – размерная константа, отражающая степень структурирующего действия поверхности кремнезема на граничный слой жидкости. Показано, что при достижении 70°С величина $K_п$ приближается к нулю, обеспечивая $D \sim D_0$, что соответствует известным представлениям о тепловом разрушении особой структуры слоя воды на поверхности кремнезема.

Измененная структура тонких слоев воды на поверхности кремнезема (по сравнению с объемной жидкостью) находит подтверждение в результатах многочисленных исследований ее свойств в тонких кварцевых капиллярах, силикагелях и пористых стеклах. Данные изучения плотности, вязкости, скорости фильтрации, термоосмоса, диэлектрической проницаемости, растворяющей способности, подвижности молекул и моделирования строения граничных слоев воды обобщены в ряде монографий и обзоров [1–5]. Установлено, в частности, что пониженные значения коэффициентов диффузии, характеризующие прохождение водных растворов ряда веществ, в том числе электролитов, через тонкопористые гидрофильные мембраны, в значительной степени определяются особыми свойствами пристеночных слоев [6–9]. Вместе с тем, в последнее время растет число публикаций [10–13], в которых массоперенос в пористых кремнеземных средах рассматривается в отрыве от вышеуказанных представлений. В связи с этим, расширение и углубление исследований, направленных на подтверждение и уточнение характера реального действия кремнеземной поверхности на диффузионный транспорт веществ в гидрофильных мембранах, приобретает дополнительную актуальность.

В экспериментах по диффузии до сих пор не было проверено известное положение о том, что в результате интенсификации тепловой подвижности молекул воды ее структура в тонких порах кремнезема практически перестает отличаться от объемной при достижении 65–70°С [2–4]. Основываясь на этих данных, можно ожидать, что в окрестности 70°С коэффициенты диффузии растворенных в воде веществ окажутся независимыми от радиуса пор стеклянных мембран. С целью проверки этого предположения в данной работе исследовано влияние температуры на диффузионную подвижность $CoCl_2$ в пористых стеклах с преобладающим радиусом пор от 4.5 до 70 нм. Существование катиона Co^{2+} в водном растворе в виде устойчивого гексааквакомплекса, возможность его прямого фотометрического определения и пренебрежимо малая величина сорбции поверхностью кремнезема в кислой среде [14] существенно облегчают постановку и решение задачи, позволяя выделить радиус пор мембран и температуру в качестве основных факторов влияния на величину коэффициента диффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны из пористого стекла (ПС) были изготовлены в виде тонких (1 мм) дисков диаметром 25 мм. Параметры пористой структуры мембран (таблица) задавали путем предварительной термообработки и условий последующего кислотно-щелочного травления натриевоборосиликатного стекла ДВ-1М [8]. Как и в предыдущих работах [7–9], при исследовании диффузии мембраны закрепляли между двумя ячейками, в одну из которых (приемник) заливали воду – бидистиллят, а в другую (питающую) – водный 0.1 М раствор $CoCl_2$. О динамике диффузионного переноса судили по данным прямого фотометрического определения аквакомплексов Co^{2+} при $\lambda_{max} = 510$ нм [8]. Опыты осуществляли в условиях постоянного перемешивания растворов и термостатирования системы в интервале 25–70°С. Ранее было уста-

новлено [7, 8], что изменение уровня жидкости в питающей ячейке в пределах 10–20 мм не влияет на скорость диффузии, указывая на отсутствие проявления в экспериментах гидростатического и осмотического давлений.

Длительность установления стационарного диффузионного потока через мембраны зависела от температуры и параметров пористой структуры ПС. Во всех случаях по истечение часа регистрировали линейные зависимости количества соли Q, прошедшей через мембраны, от времени; серия прямых $Q(\tau)$, отражающая увеличение скорости диффузии при повышении температуры, представлена на рис. 1 для ПС с радиусом пор $r_п$ = = 4.5 нм. В расчетах коэффициента диффузии D градиент концентрации принимали равным

$$\Delta c/h = (c_{вх} - c_{вых})/h \sim c_{вх}/h, \quad (1)$$

где h = 1 мм – толщина мембраны, а $c_{вх}$ = 0.1 моль/л – концентрация раствора $CoCl_2$ на входе в мембрану, во всех случаях значительно превосходящая величину текущей концентрации $c_{вых}$ раствора в приемной ячейке. Стационарный диффузионный поток через мембраны представляли в соответствии с первым законом Фика в виде

$$dQ/d\tau = DS\delta c_{вх}/h, \quad (2)$$

принимая свободное сечение мембран равным их геометрической площади S = 4.9 см^2 с поправкой на величину пористости δ (таблица). Специально поставленные эксперименты показали отсутствие существенного изменения коэффициента диффузии в интервале концентраций рабочих растворов $CoCl_2$ 0.05–0.5 моль/л, что соответствует известному факту слабой концентрационной зависимости D в растворах электролитов [15].

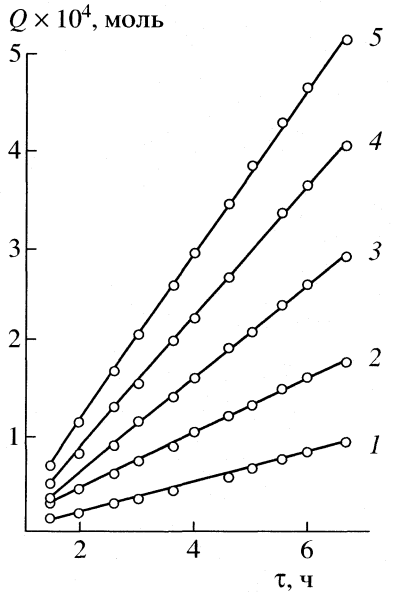


Рис. 1. Кинетические зависимости количества $CoCl_2$, перенесенного через мембрану с радиусом пор 4.5 нм при температуре 30 (*1*), 40 (*2*), 50 (*3*), 60 (*4*), 70°C (*5*).

Радиус пор ($r_п$), пористость (δ) стеклянных мембран и коэффициент диффузии $CoCl_2$ (D) в поровом растворе при температуре 25°C

$r_п$, нм	δ, см^3/см^3	$D \times 10^6$, см^2/с
4.5	0.265	1.70
6	0.345	2.19
9	0.350	3.37
13	0.580	4.12
32	0.513	5.40
45	0.426	5.90
70	0.569	6.43

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице сведены коэффициенты диффузии $CoCl_2$, полученные для серии мембран с радиусом пор $r_п$ = 4.5–70 нм при 25°C, а на рис. 2 представлены их температурные зависимости в координатах уравнения Аррениуса. Существенное снижение величины D в порах малого радиуса, наибо-

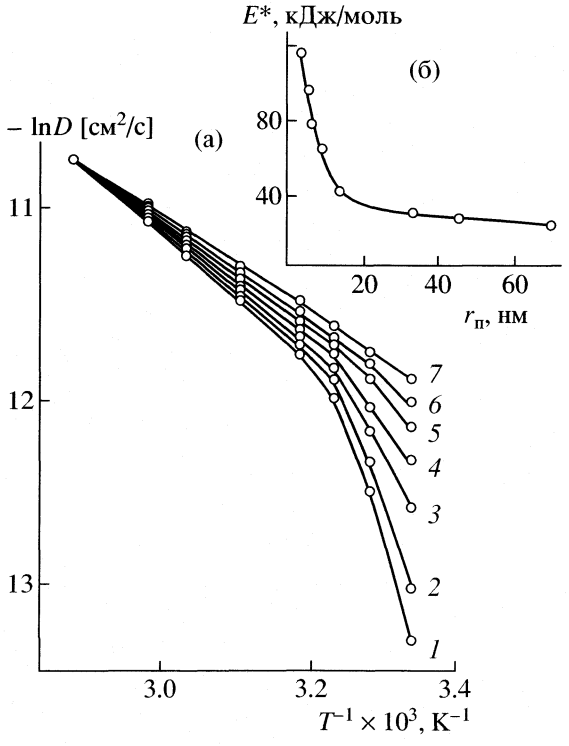


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии $CoCl_2$ (а) в мембранах с радиусом пор 4.5 (*1*), 6 (*2*), 9 (*3*), 13 (*4*), 32 (*5*), 45 (*6*), 70 нм (*7*); зависимость энергии активации диффузии (б) от радиуса пор мембран.

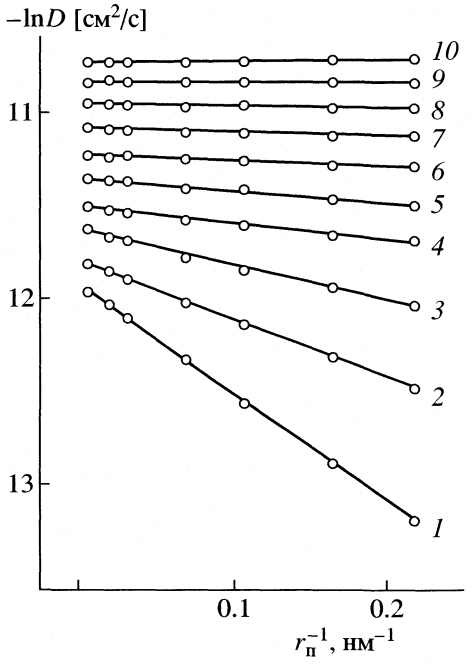


Рис. 3. Линеаризация в координатах уравнения (3) зависимостей коэффициента диффузии от радиуса пор мембран при температурах 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*), 40 (*4*), 45 (*5*), 50 (*6*), 55 (*7*), 60 (*8*), 65 (*9*), 70°C (*10*).

лее отчетливо наблюдаемое при температуре опыта 25°C, вполне определенно характеризует ограниченное участие пристеночного слоя жидкости в диффузионном процессе [7–9]. Повышение температуры, вызывающее рост коэффициентов диффузии, сопровождается быстрым сближением их величин для серии мембран на узком начальном участке 25–40°C; дальнейшее постепенно прогрессирующее сближение коэффициентов завершается их совпадением с достижением $D = (2.27 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$ см²/с при 70°C (рис. 2).

Активация тепловой подвижности компонентов порового раствора, прежде всего воды, преодолевает структурирующее действие кремнеземных стенок каналов ПС. Сопротивление этому процессу тем значительнее, чем меньше радиус пор мембран, а завершение его полностью соответствует известным представлениям [2–4] о том, что при 65–70°C свойства воды в тонких порах кремнезема перестают отличаться от объемных.

Характер зависимостей $\ln D(1/T)$ позволяет сделать предварительное заключение о том, что отклонение их от линейного вида определяется степенью перекрывания измененных слоев раствора, структурированных гидроксилированной поверхностью кремнезема, и, таким образом, наиболее значительно в порах малого радиуса. В связи с этим, есть основания полагать, что в наиболее широких порах с радиусом 70 нм перекрывание пристеночных слоев практически отсутствует (рис. 2). Упрочнение водородных связей между молекулами воды под влиянием поверхности пористого стекла находит отчетливое отражение в энергиях активации диффузии: на рис. 2 представлены величины E^*, рассчитанные для серии мембран на начальных псевдолинейных участках 25–30°C зависимостей $\ln D(1/T)$.

Полученные результаты (рис. 2) указывают на проявление существенного торможения диффузии в результате перекрывания пристеночных слоев электролита, отчетливое проявление которого наблюдается уже в порах с радиусом около 13–15 нм. «Жесткость» сетки водородных связей в области перекрывания определяет пониженную тепловую подвижность молекул воды, затрудняя диффузионный транспорт соли. Полагаем, что в данном случае можно достаточно определенно судить о доминирующем влиянии структурной составляющей сил, а именно, водородных связей, на диффузию. О малой значимости электростатических взаимодействий и роли двойного электрического слоя свидетельствует независимость коэффициентов диффузии от концентрации раствора. Кроме того, есть основания считать [16], что пристеночные слои воды обладают пониженной растворяющей способностью, и этот фактор может вызывать дополнительное ограничение диффузионного транспорта электролита – тем более существенное, чем уже каналы мембран.

Ранее нами была предложена [8, 9] аналитическая аппроксимация $D(r_п)$, представляющая собой частный случай обобщающей зависимости расклинивающего давления от размерных параметров

$$D = D_0 \exp(-K_п/r_п), \qquad (3)$$

где D_0 – величина коэффициента диффузии в свободном растворе, а $K_п$ – константа «дальнодействия» поверхности кремнезема. Асимптотика функции (3) отвечает физически оправданным условиям: $D \longrightarrow D_0$ при $r_п \longrightarrow \infty$ и $D \longrightarrow 0$ при $r_п \longrightarrow 0$. Подчинение полученных нами экспериментальных результатов уравнению (3) подтверждается отчетливо линейным видом зависимостей $\ln D(1/r_п)$ во всем температурном интервале 25–70°C (рис. 3). Обработка полученных изотерм методом наименьших квадратов приводит к оценке величин D_0 и $K_п$, представленных на рис. 4. Численные значения размерной константы определенно соответствуют эффективной толщине пристеночного слоя раствора, достаточно протяженного ($K_п$ = 60 нм) при 25°C и практически разрушенного ($K_п$ = 0.07 нм) при достижении температуры 70°C. Важно отметить уверенно прогнозируемый значительный рост $K_п$ при температурах ниже комнатной (рис. 4), что отражает быстро нарастающее преобладание структурирующего действия поверхности стекла над тепловой подвижностью молекул воды в его порах. Особенности проявления размерного фактора в области

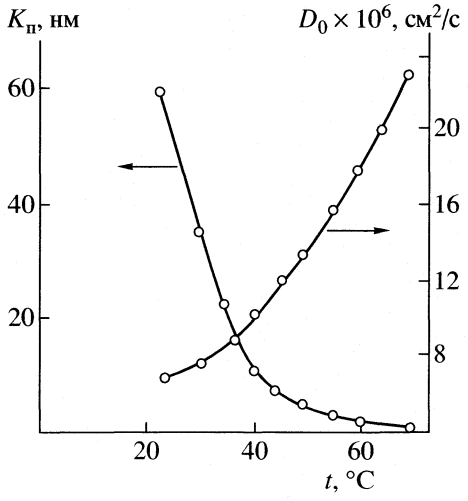


Рис. 4. Зависимости параметров уравнения (3) от температуры.

$t < 25$°C предполагается исследовать в развитие данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Churaev N.V.* // Adv. Coll. Interface Sci. 2003. V. 104. № 1. P. 15.
2. *Чураев Н.В.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 725.
3. *Derjaguin B.V., Churaev N.V.* // Langmuir. 1987. V. 3. № 2. P. 607.
4. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина. М.: Химия, 1989. С. 7.
5. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 279 с.
6. *Чураев Н.В.* Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах. М.: Химия, 1990. 272 с.
7. *Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099.
8. *Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Малькова С.В.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 12. С. 1959.
9. *Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М.* //Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1979.
10. *Takahashi R., Sodesava T., Nishida H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 12. P. 3800.
11. *Takahashi R., Sato S., Sodesava T., Kamomae Y.* // Ibid. 2000. V. 2. № 4. P. 1199.
12. *Koone N.D., Guo J.D., Zerda T.W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 211. № 1. P. 150.
13. *Sieminska L., Zerda T.W.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 12. P. 4569.
14. *Пак В.Н., Тихомирова И.Ю., Буркат Т.М., Лобов Б.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2024.
15. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Мир, 1963. 646 с.
16. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 150 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1602–1608

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.135:532.74:517.968

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДА ЛИТИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2005 г. М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 21.06.2004 г.

Исследованы структурные свойства концентрированных водных растворов LiI : nH$_2$O (n = 15, 8, 5) в широком диапазоне температур (298–623 K) при постоянном высоком давлении (1500 бар). С помощью анализа структурных характеристик показано, что в растворе LiI : 15H$_2$O с ростом температуры наблюдается значительное разрушение упорядоченности в структуре воды; при этом происходит ослабление межмолекулярного H-связывания, а тетраэдрическая структура растворителя существует только до 373 K. Отмечено, что в растворах LiI : 8H$_2$O и LiI : 5H$_2$O тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре. Установлено, что в растворах всех концентраций при нагреве происходит уменьшение координационного числа катиона и разрушение водородных связей между анионом и молекулами воды в его ближнем окружении. Определено, что с увеличением температуры в растворах значительно увеличивается количество контактных и уменьшается число ионных пар, разделенных молекулой воды.

В последнее время особое внимание уделяется исследованиям физико-химических свойств водных растворов электролитов при высоких температурах и давлениях, что связано с разработкой и развитием различных гидротермальных технологий [см., напр., 1, 2]. Настоящая работа является продолжением цикла исследований по прогнозированию в рамках метода интегральных уравнений структурных характеристик концентрированных водных растворов 1 : 1 электролитов в экстремальных условиях [3–9], в которых показано, что при нагреве структура растворов претерпевает существенные изменения. Наибольшее влияние температура оказывает на собственную структуру воды, образование водородных связей, на координационные сферы катионов и способность ионов к ассоциации.

В данной работе рассматривается влияние температуры (298–623 K) при постоянном высоком давлении (1500 бар) на структурные свойства концентрированных водных растворов LiI : nH$_2$O (n = 15, 8 и 5). Для расчетов структурных характеристик использовалось атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [10] с замыканием типа гиперцепного. Подробное рассмотрение данного уравнения в теории ионно-молекулярных систем и метод его численного решения приведены в работе [11]. Исследованные растворы моделировались как смесь из молекул воды и ионов с парными потенциалами следующего вида: для воды использовалась SPC-модель [12] с модифицированными параметрами [13]. Взаимодействия ион–вода описывались суммой потенциалов Леннард-Джонса [14] и кулоновского, межионные взаимодействия – потенциалом Хаггинса–Майера

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

где q_i – заряд i-го иона на расстоянии r от j-го иона, а параметры B_{ij}, C_{ij}, ρ_{ij} аналогичны тем, что использованы в [15].

В результате расчетов для исследуемых растворов иодида лития получены парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$, на основании которых определены межчастичные расстояния, наличие и вид ионных ассоциатов в растворах. Кроме того, рассчитаны координационные числа (КЧ) частиц

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_\beta \int_0^{r_{m1}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr,$$

где ρ_β – плотность частиц сорта β (Å^{-3}), r_{m1} – положение первого минимума на парной корреляционной функции $g_{\alpha\beta}(r)$. При анализе температурной зависимости структурных параметров исследованных растворов использовалось также относительное изменение величины $\Delta n_{\alpha\beta}$

$$\Delta n_{\alpha\beta}(r_{m1}) = \frac{n_{\alpha\beta}^{T}(r_{m1}) - n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m1})}{n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m1})} \times 100\%,$$

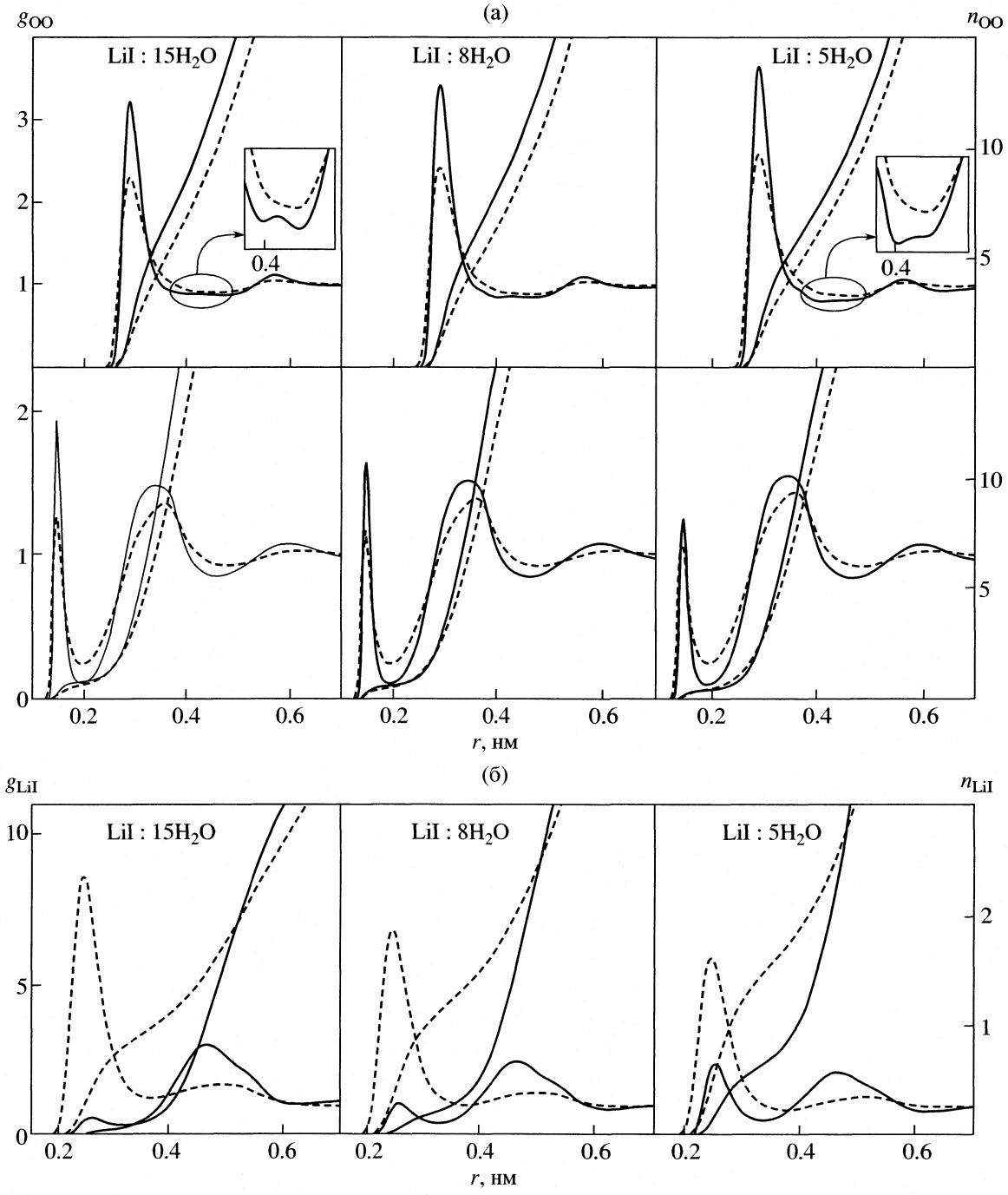


Рис. 1. Парные корреляционные функции W–W (а), Li–I (б) для систем LiI : $15H_2O$, LiI : $8H_2O$ и LiI : $5H_2O$, p = 1500 бар, T = 298 K (сплошная линия) и T = 623 K (пунктирная линия).

где $n_{\alpha\beta}^{T}(r_{m1})$ – значение координационного числа частицы при температуре, отличной от стандартной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные структурные параметры для исследованных систем представлены на рис. 1–3 и в таблице. В силу близости характеристических значений парные корреляционные функции $g_{\alpha\beta}(r)$ и функции $n_{\alpha\beta}(r)$ приведены для двух крайних термодинамических состояний: T_1 = 298 K и T_2 = 623 K (p_{const} = 1500 бар).

Корреляции вода–вода (W–W)

Для системы LiI : $15H_2O$ с ростом температуры при давлении 1500 бар на функции наблюдает-

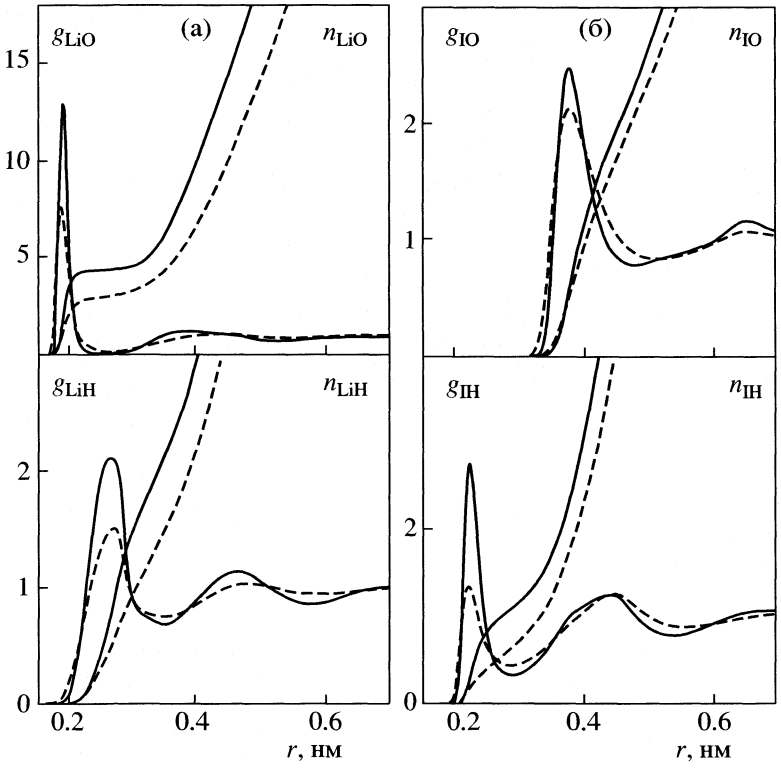


Рис. 2. Парные корреляционные функции Li–W (а), I–W (б) для системы LiI : $15H_2O$, p = 1500 бар, T = 298 K (сплошная линия) и T = 623 K (пунктирная линия).

ся заметное уменьшение интенсивности основного пика на расстоянии 0.290 нм, определяющегося взаимодействиями между молекулами воды в объемном растворителе (рис. 1а, таблица). Согласно экспериментальным структурным исследованиям (см., напр. [16–19]), функция радиального распределения для воды имеет пик на расстоянии 0.440–0.450 нм, определяющий тетраэдричность ее структуры. Как видно из рис. 1а, при стандартной температуре на ПКФ $g_{OO}(r)$ для системы LiI : $15H_2O$ имеется пик в области 0.426 нм, который существует лишь до T = 373 K. При нагреве первый минимум на рассматриваемой ПКФ исчезает, а второй пик "размывается" (рис. 1а). В интервале температур 298–373 K количество молекул воды ближайших соседей $n_{OO}^{(I)}$ в растворе LiI : $15H_2O$ незначительно возрастает ($\Delta n_{OO}^{(I)}$ = 3.3%), а число тетраэдрически упорядоченных молекул воды $n_{OO}^{(II)}$ уменьшается на 29.8% (рис. 3). Подобный характер изменения величины $n_{OO}^{(II)}$ 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 систем LiI : $8H_2O$ и LiI : $5H_2O$ (таблица) также наблюдается уменьшение высоты первого пика на функции $g_{OO}(r)$ (рис. 1а). Однако, в силу того, что с ростом температуры первый пик размывается, а глубина первого минимума уменьшается, величина $n_{OO}^{(I)}$ в этих системах практически не изменяется. В растворах LiI : $8H_2O$ и LiI : $5H_2O$ тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре (второй пик на функции отсутствует).

Для всех растворов с ростом температуры на функциях $g_{OH}(r)$ наблюдается существенное снижение высоты основного пика, его уширение и незначительное смещение положения первого максимума в сторону меньших расстояний (рис. 1а). Кроме того, заметно уменьшается глубина первого минимума. В результате в менее концентрированных системах нагрев вызывает заметное сокращение числа межмолекулярных водородных связей, что согласуется с результатами спектроскопических исследований [23, 24] и компьютерного моделирования [25, 26] чистой воды в докритических и сверхкритических условиях. В растворе LiI : $15H_2O$ величина n_{OH} уменьшилась на 19%, в растворе LiI : $8H_2O$ – на 8.8%. В то же время для высококонцентрированного раствора LiI : $5H_2O$ с

ростом температуры данная величина возрастает на 10.3% (рис. 3).

Корреляции катион-вода (Li^+–W)

Поскольку температурные изменения на функциях $g_{IW}(r)$ аналогичны для всех исследованных систем, на рис. 2 в качестве примера приведены парные функции только для системы LiI : $15H_2O$. При стандартных условиях для всех трех растворов на функциях $g_{LiO}(r)$ имеется пик на расстоянии 0.190 нм, который определяется взаимодействиями между ионом Li^+ и молекулами воды в его ближайшем окружении, что хорошо согласуется с большинством экспериментальных структурных исследований литиевых систем (см., например, работы [27–29]).

Во всех исследованных системах повышение температуры при постоянном высоком давлении приводит к существенному снижению основных пиков на функциях $g_{LiO}(r)$ и $g_{LiH}(r)$, а также к уменьшению глубины первого минимума (рис. 2а). Положение максимума в случае корреляций Li–O смещается в сторону меньших r, а в случае корреляций Li–H – в сторону больших r (таблица). Согласно расчетам, КЧ (Li^+) n_{LiO} снижается на 30.7% в растворе LiI : $15H_2O$, на 34.8% в растворе LiI : $8H_2O$ и на 37.4% в растворе LiI : $5H_2O$ (рис. 3). Таким образом, при повышенных температурах способность ионов координировать молекулы растворителя уменьшается. Полученные данные согласуются с результатами целого ряда спектроскопических исследований, анализ которых в [23, 24, 30] показывает, что для концентрированных водных растворов 1 : 1 электролитов (до мольных соотношений 1 : 10–1 : 6) увеличение температуры ведет к дегидратации катионов и усилению ассоциации ионов.

Корреляции анион–вода (I^-–W)

Во всех исследованных растворах рост температуры при давлении 1500 бар приводит к снижению основного пика на функции $g_{IO}(r)$, который определяется взаимодействиями между анионом и молекулами воды его первой гидратной сферы, осуществляемыми посредством водородной связи, а также к снижению основного пика на функции $g_{IH}(r)$ (таблица, рис. 2б). При этом глубина первого минимума уменьшается на обеих функциях. Основные максимумы и минимумы функции $g_{IO}(r)$ смещаются в сторону больших, а в случае функции $g_{IH}(r)$ – в сторону меньших r. Как видно из рис. 3, количество H-связей между анионом и молекулами воды с ростом температуры снижается: на 41.7% в растворе LiI : $15H_2O$, на 47.8% в растворе LiI : $8H_2O$ и на 51.2% в растворе LiI : $5H_2O$.

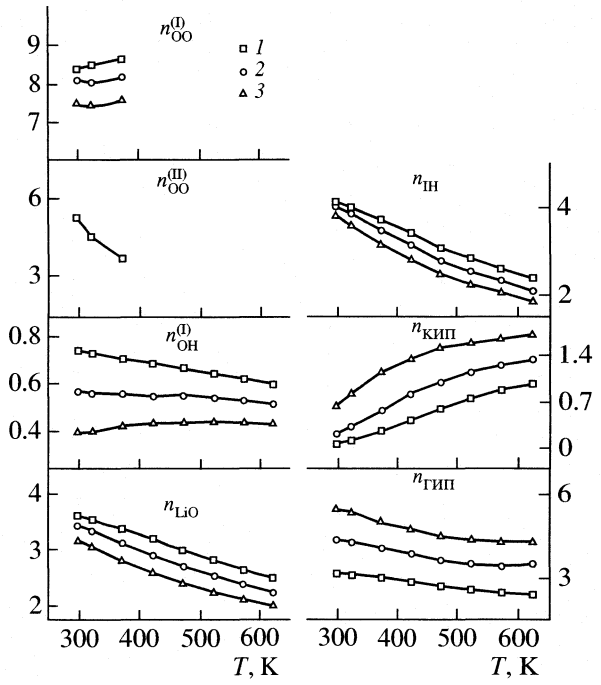


Рис. 3. Температурные зависимости координационных чисел частиц в исследованных растворах: LiI : $15H_2O$ (*1*), LiI : $8H_2O$ (*2*), LiI : $5H_2O$ (*3*).

Корреляции катион-анион (Li^+–I^-)

ПКФ $g_{Li-I}(r)$ для всех систем имеют два хорошо разрешенных пика (рис. 1б): первый характеризует присутствие в системах контактных ассоциатов (КИП), второй свидетельствует о наличии в растворах ионных пар, разделенных молекулой воды (ГИП). Сравнение величин $n_{КИП}$ и $n_{ГИП}$ показывает, что во всех растворах во всем рассмотренном интервале температур более предпочтительным является образование ГИП (таблица).

Повышение температуры при давлении 1500 бар приводит к значительному увеличению высоты и ширины основного пика на функциях $g_{LiI}(r)$ (рис. 1б). При этом наблюдается смещение положения первого максимума в сторону меньших r, а положения первого минимума – в область больших r. В то же время нагрев вызывает существенное уменьшение интенсивности второго пика на ПКФ $g_{LiI}(r)$. Подобные функциональные изменения сопровождаются сдвигом положений второго максимума и второго минимума в область больших расстояний (таблица).

Рост температуры вызывает резкое увеличение количества КИП: в системе LiI : $15H_2O$ – в 13.8 раза, в системе LiI : $8H_2O$ – в 6.3 раза, в системе LiI : $5H_2O$ – в 2.7 раза. Одновременно происходит снижение доли ГИП: в растворе LiI : $15H_2O$ – на 24.8%, в растворе LiI : $8H_2O$ – на 19.7%, в растворе LiI : $5H_2O$ – на 21.7% (рис. 3).

Характеристические значения некоторых структурных параметров для различных систем в условиях нагрева (298–623 K) при p = 1500 бар

Параметр	298 K	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
				LiI : $15H_2O$				
$g_{OO}(r_{M1})$	3.205 (0.290)	3.099 (0.290)	3.919 (0.290)	2.768 (0.290)	2.634 (0.290)	2.514 (0.290)	2.405 (0.290)	2.307 (0.290)
$g_{OO}^{(I)}(r_{m1})$	0.878 (0.398)	0.878 (0.402)	0.879 (0.410)	–	–	–	–	–
$n_{OO}^{(I)}$	8.40	8.49	8.68	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	0.887 (0.426)	0.883 (0.426)	0.880 (0.426)	–	–	–	–	–
$g_{OO}^{(II)}(r_{m2})$	0.865 (0.478)	0.867 (0.472)	0.871 (0.468)	0.875 (0.466)	0.880 (0.464)	0.887 (0.464)	0.893 (0.464)	0.901 (0.464)
$n_{OO}^{(II)}$	5.26	4.52	3.69	–	–	–	–	–
$g_{OH}(r_{M1})$	1.927 (0.146)	1.826 (0.146)	1.660 (0.146)	1.543 (0.144)	1.454 (0.144)	1.381 (0.144)	1.322 (0.144)	1.270 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.107 (0.194)	0.122 (0.194)	0.148 (0.194)	0.172 (0.194)	0.193 (0.194)	0.210 (0.194)	0.226 (0.194)	0.239 (0.194)
n_{OH}	0.74	0.73	0.71	0.69	0.67	0.64	0.62	0.60
$g_{LiO}(r_{M1})$	13.019 (0.190)	12.401 (0.190)	11.314 (0.190)	10.313 (0.190)	9.499 (0.188)	8.829 (0.188)	8.257 (0.188)	7.781 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.058 (0.258)	0.070 (0.258)	0.093 (0.260)	0.112 (0.262)	0.130 (0.262)	0.145 (0.264)	0.160 (0.264)	0.173 (0.266)
n_{LiO}	3.62	3.54	3.38	3.20	3.00	2.83	2.66	2.51
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.113 (0.268)	2.058 (0.268)	1.950 (0.270)	1.841 (0.272)	1.739 (0.272)	1.650 (0.272)	1.574 (0.272)	1.510 (0.272)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.687 (0.352)	0.699 (0.352)	0.717 (0.352)	0.730 (0.352)	0.739 (0.350)	0.746 (0.350)	0.750 (0.350)	0.753 (0.350)
n_{LiH}	10.54	10.34	9.88	9.37	8.71	8.19	7.71	7.25
$g_{IO}(r_{M1})$	2.477 (0.376)	2.487 (0.376)	2.469 (0.374)	2.420 (0.374)	2.353 (0.374)	2.282 (0.376)	2.208 (0.376)	2.136 (0.376)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.777 (0.476)	0.791 (0.480)	0.808 (0.486)	0.816 (0.492)	0.821 (0.498)	0.827 (0.504)	0.833 (0.508)	0.841 (0.512)
n_{IO}	11.61	12.02	12.54	12.87	13.05	13.12	12.98	12.76
$g_{IH}(r_{M1})$	2.759 (0.224)	2.590 (0.224)	2.288 (0.222)	2.026 (0.222)	1.798 (0.222)	1.616 (0.222)	1.471 (0.222)	1.352 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.335 (0.288)	0.357 (0.288)	0.391 (0.288)	0.413 (0.288)	0.425 (0.286)	0.432 (0.286)	0.435 (0.286)	0.436 (0.286)
n_{IH}	4.10	3.97	3.70	3.42	3.08	2.82	2.60	2.39
$g_{LiI}(r_{M1})$	0.543 (0.260)	0.918 (0.258)	2.061 (0.254)	3.514 (0.250)	4.968 (0.248)	6.354 (0.246)	7.578 (0.246)	8.644 (0.244)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.313 (0.316)	0.437 (0.322)	0.688 (0.332)	0.899 (0.340)	1.047 (0.348)	1.139 (0.356)	1.187 (0.364)	1.206 (0.370)
$n_{кип}$	0.07	0.12	0.26	0.43	0.60	0.75	0.88	0.97
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.979 (0.466)	2.861 (0.466)	2.620 (0.468)	2.374 (0.470)	2.142 (0.472)	1.944 (0.474)	1.780 (0.478)	1.647 (0.484)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.999 (0.628)	0.984 (0.630)	0.963 (0.636)	0.952 (0.642)	0.947 (0.650)	0.945 (0.660)	0.948 (0.672)	0.954 (0.684)
$n_{гип}$	3.19	3.14	3.02	2.87	2.72	2.58	2.48	2.40
				LiI : $8H_2O$				
$g_{OO}(r_{M1})$	3.419 (0.290)	3.294 (0.290)	3.088 (0.290)	2.917 (0.290)	2.774 (0.290)	2.646 (0.290)	2.532 (0.290)	2.432 (0.290)
$g_{OO}^{(I)}(r_{m1})$	0.852 (0.404)	0.853 (0.406)	0.858 (0.414)	–	–	–	–	–
$n_{OO}^{(I)}$	8.1	8.06	8.2	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$g_{OO}^{(II)}(r_{m2})$	–	–	–	0.862 (0.460)	0.868 (0.460)	0.876 (0.460)	0.883 (0.462)	0.890 (0.464)
$n_{OO}^{(II)}$	–	–	–	–	–	–	–	–
$g_{OH}(r_{M1})$	1.635 (0.146)	1.563 (0.146)	1.456 (0.146)	1.377 (0.144)	1.318 (0.144)	1.267 (0.144)	1.221 (0.144)	1.179 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.104 (0.192)	0.118 (0.192)	0.145 (0.192)	0.170 (0.192)	0.192 (0.194)	0.210 (0.194)	0.227 (0.194)	0.241 (0.194)
n_{OH}	0.57	0.56	0.56	0.55	0.55	0.54	0.53	0.52
$g_{LiO}(r_{M1})$	14.045 (0.190)	13.316 (0.190)	11.893 (0.190)	10.738 (0.188)	9.768 (0.188)	8.990 (0.188)	8.337 (0.188)	7.785 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.056 (0.258)	0.067 (0.258)	0.085 (0.260)	0.103 (0.260)	0.117 (0.264)	0.132 (0.264)	0.146 (0.266)	0.159 (0.266)
n_{LiO}	3.45	3.35	3.13	2.91	2.72	2.54	2.39	2.25
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.284 (0.270)	2.212 (0.270)	2.056 (0.272)	1.917 (0.272)	1.788 (0.272)	1.683 (0.272)	1.596 (0.272)	1.522 (0.272)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.717 (0.352)	0.726 (0.352)	0.740 (0.352)	0.749 (0.352)	0.755 (0.352)	0.759 (0.352)	0.762 (0.350)	0.763 (0.350)
n_{LiH}	9.95	9.69	9.13	8.58	8.05	7.56	7.01	6.62
$g_{IO}(r_{M1})$	2.572 (0.376)	2.569 (0.376)	2.526 (0.374)	2.465 (0.374)	2.391 (0.374)	2.319 (0.376)	2.248 (0.376)	2.181 (0.376)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.806 (0.478)	0.815 (0.482)	0.818 (0.488)	0.818 (0.496)	0.814 (0.500)	0.815 (0.504)	0.819 (0.508)	0.823 (0.512)
n_{IO}	10.93	11.27	11.64	12.00	11.99	11.92	11.81	11.68
$g_{IH}(r_{M1})$	3.052 (0.224)	2.835 (0.224)	2.424 (0.222)	2.095 (0.222)	1.815 (0.222)	1.605 (0.222)	1.440 (0.222)	1.310 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.356 (0.288)	0.376 (0.288)	0.404 (0.288)	0.423 (0.288)	0.434 (0.286)	0.439 (0.286)	0.442 (0.286)	0.444 (0.284)
n_{IH}	4.02	3.85	3.48	3.15	2.80	2.54	2.33	2.10
$g_{LiI}(r_{M1})$	1.026 (0.256)	1.616 (0.254)	2.870 (0.252)	4.145 (0.250)	5.022 (0.248)	5.793 (0.246)	6.382 (0.246)	6.836 (0.244)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.390 (0.326)	0.500 (0.330)	0.680 (0.338)	0.811 (0.346)	0.888 (0.352)	0.934 (0.360)	0.956 (0.366)	0.965 (0.372)
$n_{кип}$	0.21	0.33	0.57	0.82	0.99	1.14	1.25	1.33
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.420 (0.466)	2.316 (0.466)	2.088 (0.470)	1.883 (0.472)	1.707 (0.478)	1.568 (0.484)	1.461 (0.492)	1.381 (0.506)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.852 (0.624)	0.851 (0.626)	0.859 (0.630)	0.871 (0.634)	0.889 (0.638)	0.905 (0.646)	0.921 (0.658)	0.936 (0.676)
$n_{гип}$	4.37	4.30	4.10	3.87	3.65	3.50	3.44	3.51

Таблица. Окончание

Параметр	298 K	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
				LiI : $5H_2O$				
$g_{OO}(r_{M1})$	3.667 (0.288)	3.530 (0.288)	3.303 (0.288)	3.121 (0.288)	2.960 (0.288)	2.824 (0.288)	2.707 (0.288)	2.599 (0.288)
$g_{OO}(r_{m1})$	0.811 (0.406)	0.816 (0.408)	0.830 (0.416)	–	–	–	–	–
$n_{OO}^{(I)}$	7.49	7.45	7.58	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{M2})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$g_{OO}(r_{m2})$	–	–	–	0.842 (0.448)	0.852 (0.456)	0.862 (0.460)	0.871 (0.462)	0.879 (0.464)
$n_{OO}^{(II)}$	–	–	–	–	–	–	–	–
$g_{OH}(r_{M1})$	1.247 (0.146)	1.228 (0.146)	1.204 (0.146)	1.182 (0.146)	1.157 (0.144)	1.135 (0.144)	1.106 (0.144)	1.076 (0.144)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.097 (0.190)	0.112 (0.190)	0.141 (0.192)	0.168 (0.192)	0.191 (0.192)	0.211 (0.192)	0.229 (0.192)	0.245 (0.192)
n_{OH}	0.39	0.40	0.42	0.43	0.44	0.44	0.44	0.43
$g_{LiO}(r_{M1})$	14.923 (0.190)	13.974 (0.190)	12.265 (0.188)	10.962 (0.188)	9.925 (0.188)	9.029 (0.188)	8.312 (0.188)	7.719 (0.188)
$g_{LiO}(r_{m1})$	0.051 (0.258)	0.059 (0.260)	0.075 (0.260)	0.090 (0.262)	0.104 (0.264)	0.118 (0.264)	0.132 (0.266)	0.145 (0.266)
n_{LiO}	3.18	3.06	2.81	2.59	2.41	2.24	2.11	1.99
$g_{LiH}(r_{M1})$	2.415 (0.272)	2.319 (0.272)	2.127 (0.272)	1.956 (0.272)	1.819 (0.274)	1.699 (0.274)	1.604 (0.274)	1.525 (0.274)
$g_{LiH}(r_{m1})$	0.744 (0.352)	0.751 (0.352)	0.761 (0.352)	0.767 (0.352)	0.770 (0.352)	0.771 (0.352)	0.771 (0.352)	0.771 (0.352)
n_{LiH}	9.08	8.80	8.24	7.70	7.22	6.78	6.41	6.08
$g_{IO}(r_{M1})$	2.699 (0.376)	2.677 (0.376)	2.607 (0.374)	2.523 (0.374)	2.441 (0.374)	2.358 (0.374)	2.285 (0.374)	2.217 (0.376)
$g_{IO}(r_{m1})$	0.823 (0.482)	0.822 (0.486)	0.811 (0.492)	0.800 (0.496)	0.795 (0.500)	0.793 (0.504)	0.794 (0.508)	0.798 (0.510)
n_{IO}	10.36	10.60	10.84	10.84	10.79	10.70	10.62	10.43
$g_{IH}(r_{M1})$	3.259 (0.224)	2.972 (0.224)	2.469 (0.222)	2.074 (0.222)	1.786 (0.222)	1.553 (0.222)	1.384 (0.222)	1.252 (0.222)
$g_{IH}(r_{m1})$	0.375 (0.290)	0.393 (0.288)	0.418 (0.288)	0.434 (0.288)	0.443 (0.286)	0.448 (0.286)	0.452 (0.286)	0.453 (0.284)
n_{IH}	3.81	3.56	3.16	2.81	2.48	2.24	2.06	1.86
$g_{LiI}(r_{M1})$	2.353 (0.252)	3.123 (0.252)	4.248 (0.250)	4.896 (0.248)	5.437 (0.248)	5.564 (0.246)	5.778 (0.246)	5.932 (0.246)
$g_{LiI}(r_{m1})$	0.505 (0.334)	0.585 (0.338)	0.697 (0.346)	0.766 (0.352)	0.808 (0.358)	0.828 (0.364)	0.841 (0.368)	0.846 (0.374)
$n_{кип}$	0.63	0.83	1.14	1.33	1.50	1.57	1.64	1.70
$g_{LiI}(r_{M2})$	2.100 (0.466)	1.984 (0.468)	1.767 (0.472)	1.594 (0.478)	1.465 (0.484)	1.371 (0.496)	1.308 (0.514)	1.263 (0.520)
$g_{LiI}(r_{m2})$	0.792 (0.620)	0.800 (0.622)	0.825 (0.624)	0.856 (0.628)	0.884 (0.630)	0.913 (0.638)	0.933 (0.682)	0.946 (0.700)
$n_{гип}$	5.45	5.32	5.00	4.75	4.49	4.39	4.29	4.27

Обозначения: r_{Mi} – положение i-го максимума, r_{mi} – положение i-го минимума, $[r]$ = [нм].

Увеличение количества контактных ассоциатов при нагреве является типичным для большинства водно-электролитных растворов [30]. Кроме того, характер температурной зависимости ионной ассоциации в растворах LiI (рост КИП и уменьшение доли ГИП) хорошо согласуется с результатами МД-моделирования подобных систем [31–33].

Обобщение представленных результатов показывает, что во всех системах в условиях повышенных температур значительно уменьшается координационное число катиона. Наблюдается сильное разрушение водородных связей между анионом и молекулами воды в первой гидратной сфере иодид-иона. С ростом температуры в растворах значительно увеличивается количество контактных ассоциатов и уменьшается число ионных пар, разделенных молекулой воды. Кроме того, нагрев при постоянном высоком давлении оказывает значительное влияние на структуру растворителя в наименее концентрированном растворе. В системе LiI : $15H_2O$ наблюдается разрушение тетраэдрической сетки воды, что сопровождается незначительным увеличением числа молекул свободного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaw W. R., Brill T.B., Clifford A.A. et al.* // Chem. Eng. News. 1991. V. 69. № 51. P. 26.
2. *Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J. et al.* Emerging Tehnologies in Hazardous Waste Management III / Ed. by D.W. Tedder, F.G. Pohland Washigton, D.C.: Amer. Chem. Soc., 1993. V. 518. P. 35.
3. *Федотова М.В., Кузнецов В.В., Тростин В.Н.* // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. Глава 2. С. 52.
4. *Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. В. 11. С. 1779.
5. *Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 873.

6. *Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Изв.АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 897.
7. *Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N.* // J. of Molecular Liquids. 2001. V. 91. P. 123.
8. *Федотова М.В., Опарин Р.Д., Тростин В.Н.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 511.
9. *Федотова М.В., Грибков А.А., Тростин В.Н.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10.С. 1668.
10. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
11. *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.
12. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* In Intermolecular Forces (Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry). / Ed. by B. Pullman. 1981. Dordrecht: Reidel, P. 331.
13. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
14. *Lee S.H., Rasaiah J.C.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 4. P. 1420.
15. *Федотова М.В., Грибков А.А., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 643.
16. *Levy H.A., Danford M.D., Narten A.H.* // ORNL–3960. 1966. 54 p.
17. *Narten A.H., Danford M.D., Levy H.A.* // ORNL–3997. 1966. 64 p.
18. *Narten A.H.* // ORNL–4578. 1970. 70 p.
19. *Palinkas G., Kalman E., Kovacs P.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 3. P. 525.
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. Т. 24. № 5. С. 74.
23. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука. 1990. 270 с.
24. *Валяшко В.М.* // Термодинамика и строение растворов. Иваново. 1976. В.4. С. 89.
25. *Cummings P.T., Cochran H.D., Simonson J.M. et al.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5606.
26. *Kalinichev A.G., Bass J.D.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
27. *Narten A.U., Vaslov F., Levy H.A.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 11. P. 5017.
28. *Ohtomo N., Arakawa K.* // Bul. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52. № 10. P. 2755.
29. *Palinkas G., Radnai T. and Hajdu F.* // Z. Naturforsch. 1980. B. 35a. № 1. S. 107.
30. *Валяшко В.М.* // Пробл. совр. химии корд. соединений. М.: Наука, 1993. № 11. С. 75.
31. *Rode B.M.* // Z. Naturforsch. 1991. B. 46a. S. 351.
32. *Cui S.T., Harris J.G.* // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 17. P. 2749.
33. *Reagan M.T., Harris J.G., Jefferson W.T.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 37. P. 7935.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1609–1614

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536,539.196.6:547.466.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ α-АМИНОКИСЛОТ

© 2005 г. О. Ю. Зеленин

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановская государственная архитектурно-строительная академия"

E-mail: zelenin212@hotbox.ru

Поступила в редакцию 13.07.2004 г.

Методом прямой калориметрии измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов глицина, DL-α-аланина, L-валина и DL-лейцина с растворами LiOH, NaOH, KOH и HNO_3 при температуре 298.15 K и нескольких значениях ионной силы, создаваемой нитратами щелочных металлов. Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены стандартные энтальпии диссоциации указанных лигандов. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_{dis}G^\circ$, $\Delta_{dis}H^\circ$, $\Delta_{dis}S^\circ$, $\Delta_{dis}C_p^\circ$) процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах гомологического ряда аминокислот при 298.15 K. Проведен сравнительный анализ стандартных термодинамических характеристик ступенчатой диссоциации аминокислот и дипептидов. Отмечено, что при диссоциации дипептидов сохраняются основные тенденции, характеризующие протолитические равновесия в растворах аминокислот. Выявлены некоторые особенности реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах биологически важных лигандов. Установлены корреляции между термодинамическими характеристиками протолитических равновесий в растворах аминокислот и дипептидов со структурой этих соединений.

В настоящее время в литературе недостаточно данных по стандартным термодинамическим характеристикам ($\Delta_{dis}G^\circ$, $\Delta_{dis}H^\circ$, $\Delta_{dis}S^\circ$, $\Delta_{dis}C_p^\circ$) протолитических равновесий в растворах аминокислот. Влияние температуры и концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия с участием этих соединений изучено не достаточно полно.

В литературе довольно много работ [1–4], посвященных потенциометрическому исследованию протолитических равновесий в растворах указанных лигандов. Константы ступенчатой диссоциации определены при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами. Для сравнения результатов по константам диссоциации, полученным в различных концентрационных условиях, значения констант были пересчитаны нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [5]. Анализ показал, что в качестве наиболее вероятных величин термодинамических констант ионизации аминокислот при 298.15 K следует принять: $pK^\circ_{1(Gly)} = 2.35 \pm 0.02$ и $pK^\circ_{2(Gly)} = 9.78 \pm 0.02$, $pK^\circ_{1(Ala)} = 2.43 \pm 0.04$ и $pK^\circ_{2(Ala)} = 10.04 \pm 0.04$, $pK^\circ_{1(Val)} = 2.33 \pm 0.02$ и $pK^\circ_{2(Val)} = 9.78 \pm 0.02$, $pK^\circ_{1(Leu)} = 2.28 \pm 0.06$ и $pK^\circ_{2(Leu)} = 9.55 \pm 0.10$. Для интерпретации результатов калориметрических измерений наиболее вероятные значения термодинамических констант диссоциации аминокислот пересчитывали на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в [6].

В данной работе проводили термохимическое исследование процессов ступенчатой диссоциации α-аминокислот алифатического ряда: глицина, DL-α-аланина, L-валина, DL-лейцина. Для изучения влияния полярных заместителей на термодинамику кислотно-основного взаимодействия в растворах указанных биолигандов были выбраны L-валин и DL-лейцин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [7]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали аминокислоты фирмы "Реахим" (Россия) марки "ч." и "Reanal" (Венгрия) марки "хроматографически гомогенный". Перед проведением калориметрических опытов кристаллические препараты марки "ч." перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси. Аминокислоты марки "хроматографически го-

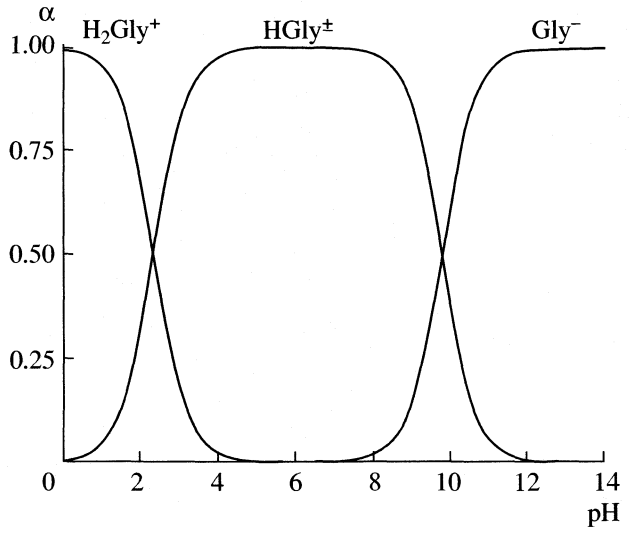


Рис. 1. Диаграмма протолитических равновесий в водном растворе глицина при температуре 298 K и нулевой ионной силе (α – доля соответствующей частицы).

могенный" дополнительной очистке не подвергались. Растворы аминокислот готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 K. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованные нитраты лития, натрия, калия марок "х.ч." и "ч.д.а.". Для опытов использовали реактивы HNO_3, LiOH, NaOH и KOH, квалификации "х.ч". Бескарбонатную щелочь готовили по методике [8]. Опыты проводили при 298.15K и нескольких значениях ионной силы. Для повышения надежности полученных результатов использовались две независимые методики. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали по программе RRSU [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительное различие в константах ступенчатой диссоциации исследуемых аминокислот позволило провести независимое определение тепловых эффектов в растворах этих соединений по каждой ступени. На рис. 1 в качестве примера приведена диаграмма равновесий в водном растворе глицина.

При подкислении водных растворов аминокислот в соответствии с диаграммой равновесий происходит протонирование карбоксильной группы этих соединений. Для определения теплового эффекта протонирования частицы $HL^{\pm}$ использовали две методики. По первой методике ампулу с точной навеской раствора аминокислоты разбивали в 0.1M раствор минеральной кислоты. Изменение энтальпии в процессе диссоциации катион–кислоты аминокислоты находили по уравнению

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

где $\Delta_{mix}H_1$ – теплота взаимодействия раствора аминокислоты с раствором минеральной кислоты, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора аминокислот в растворах фонового электролита, $\alpha_1 = ([H_2L^+]_{кон} - [H_2L^+]_{нач})/c^\circ_L$ – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$, которая по этой методике составляла не менее 92–95%; c°_L – общая концентрация аминокислоты, введенная в ампуле, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости.

По второй методике теплоту диссоциации протонированной частицы аминокислоты определяли по данным о теплотах взаимодействия раствора азотной кислоты, находящейся в ампуле, с раствором аминокислоты в интервале pH от 3.5 до 2.5 по соотношению

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

где $\Delta_{mix}H_2$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 с раствором аминокислоты, $\Delta_{dil}H_2$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе фонового электролита, α_2 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$ (по второй методике $\alpha_2 = ([H_2L^+]_{кон} - [H_2L^+]_{нач})/c^\circ_{HNO_3}$ составляла ~ 40–55%), $c^\circ_{HNO_3}$ – общая концентрация азотной кислоты, введенная в ампуле, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Величины $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ приведены в табл. 1. Более подробно экспериментальные данные представлены в [1–4].

При увеличении pH водных растворов аминокислот происходит диссоциация протона NH_3^+-группы. При определении теплового эффекта диссоциации $HL^{\pm}$ также использовали две методики. По первой методике калориметрической жидкостью служил 0.1 M раствор щелочи, точная навеска раствора аминокислоты находилась в ампуле; по второй – в ампулу помещали точную навеску раствора щелочи, в калориметрический стакан – раствор аминокислоты. Во второй методике, количество моль щелочи превышало количество моль аминокислоты в 2 раза. Тепловой эффект нейтрализации цвиттер–иона аминокислоты рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{neut}H(HL^{\pm}) = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha, \qquad (3)$$

где $\Delta_{mix}H$ – теплота смешения раствора аминокислоты (щелочи) с раствором щелочи (аминокислоты), $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения раствора аминокислоты (щелочи) в растворах фонового элект-

ролита, $\alpha = ([L^-]_{кон} - [L^-]_{нач})/c^\circ_L$ – полнота процесса нейтрализации аминокислоты, которая составляла не менее 99.5%.

По результатам определений энтальпий нейтрализации аминокислот были рассчитаны энтальпии ионизации бетаинового протона по следующей формуле:

$$\Delta_{dis}H(HL^\pm) = \Delta_{neut}H + \Delta H_w, \quad (4)$$

где ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворах "поддерживающих" электролитов [10].

В случае DL-лейцина была использована также следующая методика. В калориметрический стаканчик помещали раствор DL-лейцина ($pH_{исх}$ 10.5), в ампулу – точную навеску раствора азотной кислоты. При изменении pH от 10.5 до 9.0 в растворе происходит взаимодействие протона не только с анионом L^-, но и гидроксид-ионами

$$H^+ + OH^- = H_2O. \quad (5)$$

Тепловой эффект процесса диссоциации бетаинового протона DL–лейцина рассчитывали по формуле

$$\Delta_{dis}H(HL^\pm) = -\{\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_3 + \alpha_w\Delta H_w\}c^\circ_{HNO_3}/\Delta[HL^\pm], \quad (6)$$

где $\Delta_{mix}H_3$ – тепловой эффект смешения раствора DL–лейцина с раствором азотной кислоты в интервале pH от 10.5 до 9.0, $\Delta_{dil}H_3$ – тепловой эффект разведения азотной кислоты в растворе "фонового" электролита, $\alpha_w\Delta H_w$ – вклад процесса (5) в экспериментально измеренный тепловой эффект, $\Delta[HL^\pm]$ – изменение равновесной концентрации частицы $HL^\pm$ в результате калориметрического опыта.

Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации аминокислот при нулевой ионной силе были найдены экстраполяцией полученных величин по уравнению с одним индивидуальным параметром [11]

$$\Delta_{dis}H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{dis}H^0 + bI, \quad (7)$$

где $\Delta_{dis}H$ и $\Delta_{dis}H^\circ$ – тепловой эффект диссоциации аминокислоты при фиксированной ионной силе и $I = 0$, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически, b – эмпирический коэффициент.

Тепловые эффекты диссоциации каждой из функциональных групп аминокислот, найденные по двум методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятного значения стандартных теплот ступенчатой диссоциации исследованных соединений принимали средневзвешенные величины по результатам двух методик.

На рис. 2, в качестве примера, показана графическая экстраполяция теплот диссоциации карбоксильной группы DL-α-аланина на нулевую ионную силу по уравнению (7). Характер влияния природы и концентрации электролита, создающего ионную силу, можно видеть на рис. 2. Как и следовало ожидать, стандартные тепловые эффекты диссоциации, полученные экстраполяцией данных, измеренных на фоне различных электролитов, совпадают друг с другом в пределах погрешности измерений и расчетов. Индивидуальные свойства фоновых электролитов проявляются в различной величине эмпирического коэффициента b в уравнении (7). Относительное влияние природы катиона на тепловые эффекты реакций удобно проследить на электролитах, имеющих одинаковый анион (например, нитрат лития и нитрат калия). Эндотермичность процессов диссоциации с ростом концентрации нитрата лития резко возрастает, тогда как увеличение концентрации нитрата калия приводит к незначительно-

Таблица 1. Тепловые эффекты ступенчатой диссоциации (кДж/моль) катион-кислоты при различных значениях ионной силы при температуре 298.15 K

Электролит	I	Процесс	
		$H_2L^+ \rightleftharpoons HL^\pm + H^+$	$HL^\pm \rightleftharpoons L^- + H^+$
Глицин ($HGly^\pm$) [1]			
$LiNO_3$	0.5	4.69 ± 0.03	46.07 ± 0.21
	1.0	5.14 ± 0.03	47.62 ± 0.21
	1.5	5.30 ± 0.03	48.81 ± 0.21
Аланин ($HAla^\pm$) [2]			
$LiNO_3$	0.5	3.84 ± 0.07	47.51 ± 0.16
	1.0	4.50 ± 0.06	48.58 ± 0.18
	1.5	5.13 ± 0.08	49.74 ± 0.21
KNO_3	0.5	3.68 ± 0.06	46.51 ± 0.20
	1.0	3.93 ± 0.10	46.70 ± 0.19
	1.5	4.26 ± 0.13	47.03 ± 0.20
Валин ($HVal^\pm$) [3]			
$LiNO_3$	0.25	0.83 ± 0.15	49.53 ± 0.30
	0.50	1.12 ± 0.15	50.06 ± 0.30
	0.75	1.53 ± 0.15	50.63 ± 0.30
$NaNO_3$	0.25	0.81 ± 0.15	49.57 ± 0.30
	0.50	1.00 ± 0.15	49.84 ± 0.30
	0.75	1.24 ± 0.15	50.17 ± 0.30
KNO_3	0.25	0.80 ± 0.15	49.50 ± 0.30
	0.50	1.08 ± 0.15	49.70 ± 0.30
	0.75	1.24 ± 0.15	50.00 ± 0.30
Лейцин ($HLeu^\pm$) [4]			
$NaNO_3$	0.5	1.96 ± 0.25	49.24 ± 0.31
	1.0	2.26 ± 0.31	51.61 ± 0.31
	1.5	2.55 ± 0.21	53.72 ± 0.31

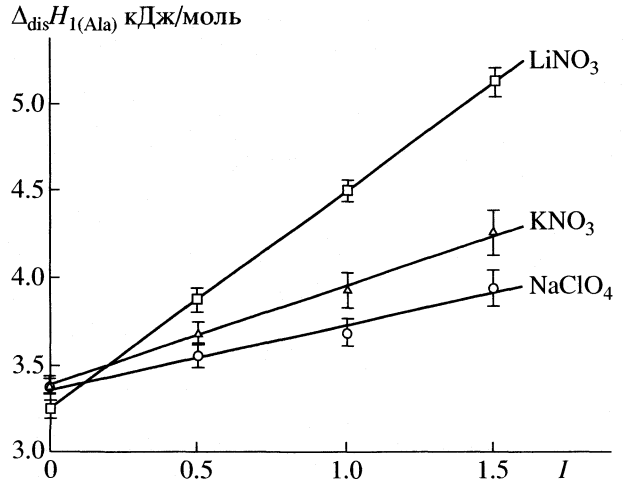


Рис. 2. Влияние концентрации и природы фонового электролита на теплоту ионизации α-аланина по первой ступени при 298.15 K (*I* – ионная сила раствора).

му возрастанию эндотермичности изучаемых реакций (табл. 1).

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации исследуемых аминокислот представлены в табл. 2 при 298.15 K. На основании полученных термодинамических данных можно выделить несколько основных тенденций, характеризующих процессы кислотно-основного взаимодействия в растворах аминокислот. При диссоциации аминогруппы этих соединений наблюдается значительная положительная величина изменения энтальпии. По-видимому, эндотермический вклад при разрыве связи азот–водород намного больше, чем экзотермические вклады сольватации аминогруппы и протона [12].

Изменение теплоемкости в процессах ионизации карбоксильных групп аминокислот отрицательно и значительно по абсолютной величине. Полученные значения энтальпий диссоциации алифатических аминокислот невелики по абсолютной величине, что типично для процесса диссоциации карбоксильных групп.

Поскольку аминокислоты обладают свойствами органических кислот и оснований, интересно сравнить их с типичными карбоновыми кислотами и органическими аминами.

Можно отметить несколько характерных особенностей процесса кислотно–основного взаимодействия в растворах аминокислот в отличие от карбоновых кислот и органических аминов (на примере глицина, уксусной кислоты и метиламина):

1) Наличие протонированной аминогруппы в молекуле глицина приводит к более высокой эндотермичности процесса отрыва протона от карбоксильной группы глицина ($\Delta_{dis}H_{1(Gly)}$ = 4.43 кДж/моль) [1] по сравнению с уксусной кислотой ($\Delta_{dis}H_{(HAc)}$ = = –0.42 кДж/моль), что можно считать проявлением индукционного эффекта положительно заряженной аммонийной группы;

2) Эндотермичность кислотной диссоциации метиламина [13] примерно на 12 кДж/моль меньше, чем у протонированной группы глицина. Уменьшение теплоты диссоциации аминогруппы в глицине, по-видимому, обусловлено достаточно близким расположением двух разноименно заряженных групп в составе молекулы аминокислоты, что связано с электростатическими взаимодействиями между функциональными группами глицина (эффект поля);

3) При удлинении углеводородной цепи влияние обоих эффектов ослабевает и энтальпии ионизации амино- и карбоксильных групп амино-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой ионизации алифатических α-аминокислот в водном растворе при 298.15 K

Процесс	pK°	$\Delta_{dis}G°$, кДж/моль	$\Delta_{dis}H°$, кДж/моль	$-\Delta_{dis}S°$, Дж/(моль K)
$H_2Gly^+ \rightleftharpoons HGly^\pm + H^+$	2.35 ± 0.02	13.41 ± 0.11	3.29 ± 0.08	30.1 ± 0.5
$HGly^\pm \rightleftharpoons Gly^- + H^+$	9.78 ± 0.02	55.80 ± 0.11	44.19 ± 0.19	39.6 ± 0.5
$H_2Ala^+ \rightleftharpoons HAla^\pm + H^+$	2.43 ± 0.04	13.87 ± 0.24	3.39 ± 0.13	35.2 ± 0.9
$HAla^\pm \rightleftharpoons Ala^- + H^+$	10.09 ± 0.04	57.57 ± 0.24	45.54 ± 0.27	40.4 ± 1.2
$H_2Val^+ \rightleftharpoons HVal^\pm + H^+$	2.33 ± 0.02	13.29 ± 0.11	0.55 ± 0.15	42.7 ± 1.0
$HVal^\pm \rightleftharpoons Val^- + H^+$	9.78 ± 0.02	55.80 ± 0.11	48.63 ± 0.15	24.0 ± 1.0
$H_2Leu^+ \rightleftharpoons HLeu^\pm + H^+$	2.28 ± 0.06	13.01 ± 0.34	1.66 ± 0.15	38.1 ± 1.0
$HLeu^\pm \rightleftharpoons Leu^- + H^+$	9.55 ± 0.10	54.47 ± 0.57	47.04 ± 0.15	24.9 ± 1.8
$H_2Ala\text{-}Ala^+ \rightleftharpoons HAla\text{-}Ala^\pm + H^+$	3.12 ± 0.02	17.81 ± 0.11	–1.72 ± 0.11	65.5 ± 0.7
$HAla\text{-}Ala^\pm \rightleftharpoons Ala\text{-}Ala^- + H^+$	8.54 ± 0.10	48.75 ± 0.11	45.89 ± 0.56	9.6 ± 1.5
$H_2Ala\text{-}Val^+ \rightleftharpoons HAla\text{-}Val^\pm + H^+$	3.10 ± 0.02	17.69 ± 0.11	–2.36 ± 0.28	67.3 ± 1.0
$HAla\text{-}Val^\pm \rightleftharpoons Ala\text{-}Val^- + H^+$	8.30 ± 0.02	47.36 ± 0.11	46.79 ± 0.40	1.9 ± 1.4

кислот приближаются к величине теплот диссоциации соответствующих групп метиламина и уксусной кислоты. По данным [14] у изолейцина энтальпийные характеристики реакций кислотно–основного взаимодействия уже приближаются к энтальпиям ионизации соотствующих групп уксусной кислоты и метиламина и составляют: $\Delta_{dis}H_{1(Ile)}$ = –0.08 кДж/моль и $\Delta_{dis}H_{2(Ile)}$ = = 48.45 кДж/моль.

С удлинением углеводородного радикала, присоединенного к группировке (HOOC–CH(NH_2)–), эндотермичность процесса диссоциации карбоксильной группы в ряду глицин–α-аланин–валин–лейцин монотонно убывает, а для процесса ионизации аминогруппы – монотонно возрастает.

Изменения энтропии в процессах ступенчатой диссоциации аминокислоты отрицательны. Интересно сравнить изменение энтропии в процессах диссоциации уксусной кислоты, глицина и, например, DL-лейцина. Различие $\Delta_{dis}S°$ диссоциации катион-кислоты DL-лейцина ($\Delta_{dis}S^{\circ}_{1(Leu)}$ = –39.09 Дж/(моль K)) и нейтральной молекулы уксусной кислоты ($\Delta_{dis}S^{\circ}_{(HAc)}$ = –93.30 Дж/(моль K)), по-видимому, связаны с различными вкладами гидратационных равновесий. Когда катион–кислота диссоциирует с отщеплением протона, изменение в количестве "связанной воды" много меньше, чем при диссоциации нейтральных молекул кислоты [15].

Для проведения сравнительного анализа аминокислот и дипептидов в табл. 2. приведены стандартные термодинамические характеристики диссоциации некоторых дипептидов [16, 17]. Обращает на себя внимание различие в величинах энтропии, характеризующих процессы ступенчатой диссоциации аминокислот и пептидов.

Положение карбоксильной и аминогруппы в структуре аминокислоты и пептида должно сказываться на величинах изменения энтропии при их диссоциации, поскольку степень гидратации цвиттер–ионов зависит от расстояния между носителями отрицательного и положительного заряда. Так, для глицина и DL-α-аланина абсолютная величина изменения энтропии при ионизации карбоксильной группы несколько меньше той же характеристики для процесса диссоциации бетаинового протона. Например, для DL-α-аланина имеем: $\Delta_{dis}S^{\circ}_{1(Ala)}$ = –35.2, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Ala)}$ = –40.4 Дж/(моль K) при 298.15 K. С ростом молекулярной массы алифатической α-аминокислоты (L-валин и DL-лейцин) наблюдается противоположная картина. Величина энтропии, характеризующая процесс диссоциации карбоксильной групп этих двух аминокислот, становится значительно больше по абсолютной величине, чем для аминогруппы. Так, для L-валина имеем: $\Delta_{dis}S^{\circ}_{1(Val)}$ = –41.7, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Val)}$ = –19.5 Дж/(моль K). Для пептидов характерно более отрицательное значение $\Delta_{dis}S°$ при диссоциации карбоксильной группы, чем $\Delta_{dis}S°$ диссоциации аминогруппы: $\Delta_{dis}S^{\circ}_{1(Ala-Ala)}$ = –65.5, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Ala-Ala)}$ = –9.6, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{1(Ala-Val)}$ = –61.3, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Ala-Val)}$ = –1.9 Дж/(моль K). Это связано с образованием в результате кислотной диссоциации пептидов цвиттер-иона, у которого носители отрицательного и положительного заряда расположены друг от друга на более значительном расстоянии, чем в аминокислотах. Следовательно, цвиттер-ионы дипептидов более сильно гидратированы, по сравнению с цвиттер-ионами алифатических аминокислот. Их диссоциация, т.е. отрыв протона от заряженной аминогруппы, не вызывает значительного изменения гидратационного равновесия.

При переходе от аминокислот к пептидам ослабляется действие индукционного эффекта, так как аминогруппа в пептидах отделена от карбоксильной группы большим количеством углеродных атомов, чем в аминокислотах. Ослабление действия индукционного эффекта при переходе от аминокислот к пептидам ведет к ослаблению азот–водородной связи в последних, и, как следствие, заряженная аминогруппа пептидов может связывать гораздо больше воды, чем NH_3^+-группа в аминокислотах. По этой причине $|\Delta_{dis}S^{\circ}_1|$ при диссоциации пептидов больше, чем $|\Delta_{dis}S^{\circ}_1|$ при диссоциации аминокислот.

Сумма $\Delta_{dis}S^{\circ}_1$ и $\Delta_{dis}S^{\circ}_2$ как для аминокислот, так и для дипептидов имеет близкое значение. Для DL-α-аланина и DL-α-аланил-DL-α-аланина суммарная величина $\Delta_{dis}S$ составляет ~75 Дж/(моль K) при 298 K, а для L-валина и DL-α-аланил-DL-валина – ~63 Дж/(моль K). Вероятно, гидратационные процессы при диссоциации аминокислот и дипептидов имеют одинаковую природу. Можно предположить, что в процессах ступенчатой ионизации в основном изменяются сольватные оболочки функциональных групп этих соединений [18].

Гидрофильная гидратация аммонийной группы и гидрофобная гидратация карбоксильной группы зависят от природы боковых цепей, находящихся рядом. Глицин, DL-α-аланин, L-валин, DL-лейцин, DL-α-аланил-DL-α-аланин и DL-α-аланил-DL-валин, могут быть использованы для изучения влияния боковых цепей на термодинамику кислотно–основного взаимодействия в растворах аминокислот и пептидов.

Замена атома водорода на метильную группу обусловливает некоторое увеличение теплового эффекта диссоциации аминогруппы DL-α-аланина по сравнению с глицином: $\Delta_{dis}H^{\circ}_{2(Ala)}$ = 45.54, $\Delta_{dis}H^{\circ}_{2(Gly)}$ = 44.19 кДж/моль при 298 K. При замене метильной группы DL-α-аланина на изопропильную группу в L-валине наблюдается дальней-

ший рост энтальпии ионизации аммонийной группы аминокислоты.

Величина изменения энтропии при диссоциации бетаинового протона глицина и DL-α-аланина совпадает в пределах погрешности ($\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Ala)}$ = = –40.4 ± 1.2, $\Delta_{dis}S^{\circ}_{2(Gly)}$ = –39.6 ± 1.1 Дж/(моль K) при 298 K). В то же время $\Delta_{dis}C^{\circ}_{p2(Ala)}$ = –55 ± 20 и $\Delta_{dis}C^{\circ}_{p2(Gly)}$ = –84±23 Дж/(моль K) соответственно равны для глицина и DL-α-аланина. Таким образом, величина изменения энтропии совпадает в пределах погрешности, а $\Delta_{dis}C^{\circ}_{p2(Gly)}$ более отрицательна, чем $\Delta_{dis}C^{\circ}_{p2(Ala)}$. Образованию сравнительно небольшой сольватной оболочки NH_2-группы при диссоциации бетаинового протона не мешает метильная группа, поэтому величина $\Delta_{dis}S^{\circ}_2$ практически одинакова для глицина и аланина.

Таким образом, на протолитические равновесия в растворах биологически важных α-аминокислот и дипептидов влияют два важных фактора – индукционный эффект и эффект поля. В водном растворе, обычной среде протекания биологических реакций, эти эффекты обуславливают большое разнообразие свойств, так что процессы кислотно-основных взаимодействий могут происходить в достаточно широком диапазоне pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев В.П., Кочергина Л.А.* // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. Вып. 9. С. 2042.
2. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Там же. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 213.
3. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А.* // Там же. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 259.
4. *Vasil'ev V.P., Zelenin O. Yu., Kochergina L.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2001. Suppl. 1. P. S165.
5. *Davies C.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
6. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. № 3. С. 353.
7. *Зеленин О.Ю.* Дис ... канд. хим. наук. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2003. 127 с.
8. *Коростелёв П. П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 398 с.
9. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: "Наука", 1964. 235 с.
10. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
11. *Васильев В.П., Ясинский Ф.Н.* // Там же. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.
12. *Горболетова Г.Г.* Дисс ... канд. хим. наук, Иваново: ИГХТУ, 1999. 175 с.
13. *Васильев В.П., Фролов В.Ю., Лыткин А.И.* // Изв. вузов "Химия и химическая технология". 1995. Т. 38. Вып. 4–5. С. 15.
14. *Rodante F.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 149. P. 157.
15. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
16. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1020.
17. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12.
18. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 404. С. 2145.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1615–1617

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.49

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСА ИОД–ИОДИД–АМИЛОЗА

© 2005 г. А. В. Владимиров, Т. В. Волкова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: tvv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.10.2004 г.

Методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии исследовано влияние поверхностно-активных веществ: цетилпиридиний хлорида, децилсульфата натрия и *n-трет*-алкилфеноксиполиоксиэтилен эфира (тритон X-100) на устойчивость комплекса иод–иодид–амилоза в водных растворах при 298.15 K. Показано, что поверхностно-активные реагенты оказывают на комплекс эффективное дестабилизирующее действие, сила которого зависит от природы ПАВ. По данным потенциометрических измерений рассчитаны константы устойчивости комплекса иод–иодид–амилоза в присутствии ПАВ.

Химические взаимодействия в растворах макромолекул с малыми молекулами представляют интерес для исследования процессов, имеющих важное значение в разработке ряда биологически-активных соединений и лекарственных препаратов на основе молекулярных и ион-молекулярных комплексов.

С этой точки зрения комплекс иод–иодид–амилоза может являться моделью для исследования биохимических процессов, поскольку иод является мощным биоактивным соединением. В то же время ионные мицеллы ПАВ благодаря дифильности и заряженной поверхности имеют сходство с биологическими мембранами, поэтому их часто выбирают как системы, которые имитируют реакционную среду биологических субстратов. Поэтому исследование влияния ПАВ на образование и разрушение комплекса иод–иодид–амилоза представляет научный и практический интерес.

В предыдущей работе [1] нами исследовалось воздействие неорганических солей на устойчивость комплексов иод–иодид–амилоза. В связи с этим интересной задачей представляется рассмотрение влияния на этот комплекс разнообразного класса органических реагентов, используемых в анализе, – поверхностно-активных веществ (ПАВ), выступающих в качестве универсальных "модификаторов" физико-химических свойств различных соединений.

Следует отметить ограниченное число исследований, посвященных данной проблеме, которые наряду со сведениями качественного характера не содержат информации по количественным характеристикам влияния ПАВ на комплекс [2]. Проведенный нами эксперимент включал в себя спектрофотометрические и потенциометрические исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

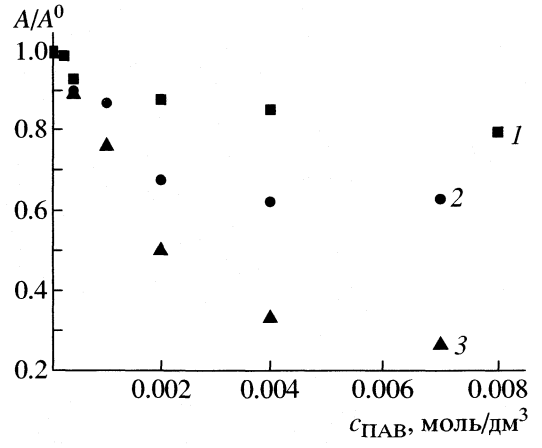
В работе использованы следующие реагенты: иод металлический (дважды возогнанный), иодид калия "ос.ч.", растворимый крахмал (амилоза) ТУ-26388-025-00334735-96 с параметрами: средняя молекулярная масса $M = 26500$ и средняя степень полимеризации $P = 164$, определенными нами вискозиметрически по методике, описанной в [3], а также поверхностно-активные вещества с различными критическими концентрациями мицелообразования (ККМ): цетилпиридиний хлорид (катионный ПАВ, ККМ = 0.6×10^{-3} моль/дм^3 ("х.ч."), децилсульфат натрия (анионный ПАВ, ККМ = 2×10^{-3} моль/дм^3) ("х.ч.") и тритон X-100 (неионный ПАВ, ККМ = 2×10^{-4} моль/дм^3) (SIGMA) [4]. Все исследования выполнены при температуре 298.15 K.

Потенциометрические измерения проведены в герметичной термостатируемой с точностью ±0.01 K ячейке посредством иономера И-130. Значения ЭДС (E) обратимой цепи с переносом:

$$\text{Ag/AgCl/KCl// раствор, } I^- \; m_1, \; I_2 m_2/\text{Pt}$$

измерены с точностью ±0.0001 В. Титрантом выступал раствор ($I_2 + I^-$) с концентрациями: $m_1(I^-) = 1.49 \times 10^{-3}$ моль/дм^3 и $m_2(I_2) = 2.98 \times 10^{-3}$ моль/дм^3. Работа платинового электрода в условиях проведенного эксперимента являлась устойчивой, о чем свидетельствовало постоянство величины константы устойчивости триодидного комплекса ($\lg K = 2.86$), определенной по методике, подробно описанной в [5], во всем диапазоне исследованных концентраций ПАВ.

Концентрация амилозы составила 7.2×10^{-3} моль/дм^3 (в расчете на мономер). Соотношения концентраций реагентов определялись не-



Зависимости отношения оптической плотности растворов комплекса иод–иодид–амилоза в присутствии ПАВ к оптической плотности раствора комплекса иод–иодид–амилоза (A/A^0) от концентрации ПАВ: *1* – ЦПХ; *2* – ДСН; *3* – тритон X-100.

обходимостью получения наиболее информативной кривой титрования [6]. Методика эксперимента, включая калибровку электродной системы, подробно описана в [1].

Константа равновесия ($\lg K^{1/n}$) процесса

$$Am + nI_2 + nI^- = Com, \quad (1)$$

где Am – амилоза и Com – комплекс, представляющий спираль амилозы, заполненную цепочками $(I_3^-)n$, в растворах ПАВ определена согласно алгоритму расчета, представленному в [1, 7].

Спектрофотометрические измерения растворов комплекса иод–иодид–амилоза в присутствии ПАВ выполнены при постоянных концентрациях иода – 6.0×10^{-5} моль/дм^3, иодида – 3.0×10^{-4} моль/дм^3 и амилозы – 9.6×10^{-5} моль/дм^3 (в расчете на мономер) на длине волны $\lambda = 610$ нм в соответствии с рекомендациями [2, 8]. Погрешность определения оптической плотности составила ±0.01.

Зависимость констант устойчивости ($\lg K^{1/n}$) комплекса иод–иодид–амилоза от концентрации (c) ПАВ

$c \times 10^3$, моль/дм^3	$\lg K^{1/n}$		
	I	II	III
0.09	7.76	6.82	7.65
0.18	7.64	6.81	7.63
0.40	7.53	6.74	7.57
2.00	7.52	6.61	6.48
3.00		6.55	6.44
4.00			6.40

Обозначения: I – цетилпиридиний хлорид, II – децилсульфат натрия, III – тритон X-100.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние как ионных, так и неионного ПАВ на образование комплекса иод–иодид–амилоза представлено на рисунке и в таблице. Как видно из этих данных, ПАВ способствуют разрушению комплекса, что показано и в [2], причем наиболее активным дестабилизирующим действием обладает тритон X-100, а наиболее слабым – цетилпиридиний хлорид.

Спектральные данные, полученные в широком концентрационном диапазоне ПАВ (рисунок), дают четкое представление о факторах, способствующих образованию и разрушению комплекса. Кроме этого, рассчитаны количественные характеристики ($\lg K^{1/n}$) образования комплекса иод–иодид–амилоза,отражающие влияние ПАВ, представленные в таблице.

На рассматриваемые процессы большое влияние оказывают свойства ПАВ, определяемые значениями их критической концентрации мицелообразования. Нами показано, что наиболее сильное дестабилизирующее действие тритона X-100 начинает проявляться выше ККМ, а именно: значения $\lg K^{1/n}$ практически не меняющиеся до концентрации 2×10^{-4}, далее резко уменьшаются, что подтверждается и спектральными данными.

Таким образом, происходит перенос иод-иодидных частиц из полости спирали амилозы в мицеллы этого детергента или потеря связи иода с частью спирали амилозы вследствие нарушения структуры спирального окружения, необходимого для существования поляризационных эффектов полииодидной цепи, усиливающих синюю окраску.

Далее рассмотрим эффекты ионогенных ПАВ. В растворе децилсульфата натрия отрицательно заряженный децилсульфат-ион может конкурировать с иод–иодидными частицами при вхождении в гидрофобную полость амилозной спирали аналогично полости α- и β-циклодекстринов при концентрациях ниже, чем ККМ [9]. Выше ККМ (2×10^{-3} моль/дм^3) эффект децилсульфата натрия подобен действию тритона X-100, а именно: иод-иодид переносится из амилозной спирали в мицеллы ПАВ, но наряду с этим возможно действие и первого фактора, что подтверждается полученными нами экспериментальными данными (величины $\lg K^{1/n}$ заметно уменьшаются).

Что касается действия катионного ПАВ – цетилпиридиний хлорида, то при концентрациях ниже ККМ (0.6×10^{-3} моль/дм^3) катион цетилпиридиний хлорида образует комплекс с высвобождающимися из амилозной спирали отрицательно заряженными иод-иодидными частицами, тем са-

мым способствуя разрушению иод-иодид-амилозного комплекса (величины $\lg K^{1/n}$ уменьшаются). Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что выше ККМ происходят многоцентровые ассоциативные взаимодействия между частями мицеллы, обладающими положительным зарядом, и иод-иодид-амилозным комплексом в целом [4, 10]. Поэтому при данных концентрациях ПАВ дальнейшее разрушение комплекса не происходит, а константа его устойчивости практически не изменяется.

Следует отметить, что величины $\lg K^{1/n}$, представленные в таблице при малых добавках ПАВ, существенно отличаются от значения $\lg K^{1/n}$ = = 8.28, полученного для комплекса иод–иодид–амилоза в водном растворе [5], что вызвано дестабилизацией комплекса, вследствие конкуренции между молекулами поверхностно-активных веществ и иод-иодидными частицами за вхождение в полость амилозы.

Таким образом, ПАВ, независимо от их природы, снижают устойчивость комплекса иод–иодид–амилоза, однако протекание этого процесса объясняется индивидуальными особенностями ПАВ (природа ПАВ, ККМ), а также условиями проведения эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агафонов А.В., Владимиров А.В., Волкова Т.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1.
2. *Moulik S., Gupta S.* // Carbohydrate Research. 1979. V. 71. P. 251.
3. *Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф.* Избранные методы исследования крахмала / Пер с нем. Бабиченко Л.В. и др. М.: Пищевая промышленность, 1975. 200 с.
4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
5. *Владимиров А.В., Волкова Т.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2215.
6. *Владимиров А.В., Волкова Т.В., Агафонов А.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 690.
7. *Kuge T., Ono S.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. V. 33. № 9. P. 1269.
8. *Thorn W., Mohazzeb S.* // Stärke. 1990. V. 42. № 12. P. 455.
9. *Hersey A., Robinson B.H., Kelly H.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1986. V. 82. P. 1271.
10. *Polewski K., Napierala D.* // Carbohydrate Research. 1999. V. 315. P. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1618–1625

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, ФЛУКТУАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2005 г. В. А. Дуров

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

E-mail: durov@phys. chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2004 г.

Дано обобщение модели внутреннего поля Лоренца для анизотропных состояний, обусловленных флуктуационными явлениями в веществе. Приведены соотношения, обобщающие макроскопическую и микроскопические формулы Клаузиуса–Моссотти и Лорентца–Лоренца для неравновесных анизотропных состояний вещества. Получены выражения для изотропных и анизотропных составляющих тензора диэлектрической проницаемости (показателя преломления), его взаимосвязи с поляризуемостями вещества и молекул, и интегральным рассеянием света в неупорядоченных конденсированных системах. Получены общие выражения для изотропной и анизотропной составляющих рассеяния света в жидких системах. Показано, что проявления эффектов внутреннего поля в изотропной и анизотропной компонентах релеевского рассеяния света выражаются множителем $[(\varepsilon + 2)/3]^4 = [(n^2 + 2)/3]^4$.

Проблема описания локального внутреннего поля в веществе имеет длительную историю (см., например, [1–8]). Ее решение существенно для теории диэлектриков [3–7], молекулярной спектроскопии [2, 8, 9], релеевского рассеяния света в конденсированных системах [1–4], описания межмолекулярных взаимодействий в веществе [5–7, 10–13], и др. Отличия локального электрического поля **f**, действующего на молекулу в веществе, от напряженности среднего электрического поля **E**, обусловлены комплексом причин, сводящихся к проявлениям коллективного характера поведения ансамбля взаимодействующих полярных поляризуемых частиц в веществе.

Микроскопическое описание локального поля в веществе требует совместного решения микроскопических уравнений Максвелла в системе взаимодействующих частиц на основе методов статистической механики плотных систем [14–16], которое труднореализуемо не столько принципиально или вычислительно, сколько с точки зрения получения соотношений, позволяющих проводить конкретные расчеты свойств конденсированных систем различной природы и протекающих в них явлений.

С задачей о внутреннем поле тесно связаны проблемы теории диэлектрической проницаемости и показателя преломления конденсированных систем, сводящиеся к установлению взаимосвязей этих величин с параметрами молекул и структурой вещества (дипольный момент, тензор поляризуемости молекул, их трансляционно-ориентационные корреляции) и макроскопическими характеристиками состояния вещества (плотность, температура, концентрация). По аналогии с калорическим и термическим уравнениями состояния в термодинамике выражения такого типа для диэлектрической проницаемости и показателя преломления по существу представляют собой электрооптические уравнения состояния вещества.

Поэтому интересны попытки решения этих задач в рамках подходов, сочетающих строгие соотношения макроскопической электродинамики с молекулярными моделями вещества.

К наиболее известным моделям внутреннего поля **f** для конденсированных однородных и изотропных систем относится поле Лорентца:

$$\mathbf{f} = \frac{(\varepsilon + 2)}{3}\mathbf{E}, \qquad (1)$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость, **E** – напряженность среднего электрического поля в веществе. Формула (1) была получена Лорентцом для модели кубического кристалла, в узлах которого находятся точечные диполи. Последующее развитие состояло в учете высших мультиполей молекул, и в распространении уравнения (1) на неупорядоченные изотропные системы (см., например, [1–8]). Отметим здесь классическую работу Онсагера [17], рассмотревшего сферическую полость молекулярных размеров в изотропной среде, и показавшего, что среднее внутреннее поле в сферической полости с изотропной поляризуемостью и находящимся в ее центре точечным диполем дается формулой (1). В модели Онсагера внутреннее поле в веществе **f**

подразделялось на две составляющие, а именно, поле полости **G**, определяющее ориентацию диполей при наложении внешнего электрического поля, и реактивное поле **R**, одинаково направленное с дипольным моментом диполя и не играющее, следовательно, роли в его ориентационной поляризации, причем среднее внутреннее поле $\langle \mathbf{f} \rangle = \langle \mathbf{G} \rangle + \langle \mathbf{R} \rangle = \frac{(\varepsilon + 2)}{3} \mathbf{E}$. Ряд последующих работ [18–20] (см. их обсуждение в [5–8, 21]) связан с рассмотрением допущений модельного подхода Онсагера, из которого явствует, что, по крайней мере, часть из них не слишком существенна.

Уравнение (1) в сочетании с известным уравнением электростатики

$$\mathbf{M} = \alpha_{mV}\mathbf{f} = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} V\mathbf{E}, \qquad (2)$$

где **M** – дипольный момент элемента объема V, α_{mV} – макроскопическая поляризуемость этого элемента объема, приводит к макроскопическому уравнению Клаузиуса–Моссотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3V}\alpha_{mV}. \qquad (3)$$

Для систем, состоящих из неполярных частиц, или же для оптического диапазона частот, для которого $\varepsilon = n^2$, где n – показатель преломления, уравнение (3) переходит в уравнение Лорентца–Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3V}\alpha_{mV}^{\text{opt}} = \frac{4\pi N_\text{A}}{3V_m}\bar{\alpha}, \qquad (4)$$

где V_m – молярный объем, N_A – число Авогадро. При переходе ко второму равенству в уравнении (4) макроскопическая поляризуемость α_{mV}^{opt} выражена через среднюю молекулярную поляризуемость $\bar{\alpha}$ при помощи соотношения $\alpha_{mV}^{\text{opt}} = N\bar{\alpha}$, предполагающего аддитивность вклада средних поляризуемостей молекул в макроскопическую поляризуемость изотропного вещества. В свою очередь, это допущение предполагает слабое влияние межмолекулярных взаимодействий на среднюю молекулярную поляризуемость. Оно подтверждается сопоставлением молярных рефракций R_m, определяемых выражением (5), для газов и для жидкостей, и связанных со средней поляризуемостью молекул $\bar{\alpha}$ соотношением

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{4\pi N_\text{A}\bar{\alpha}}{3}, \qquad (5)$$

которые согласуются, как правило, в пределах нескольких процентов, включая и системы с относительно сильными направленными межмолекулярными взаимодействиями типа водородных связей [1, 22–25].

Ниже рассмотрен вопрос о внутреннем поле в системах, нарушение средней изотропии которых связано с анизотропными флуктуационными процессами и найдено выражение для флуктуационных составляющих тензора диэлектрической проницаемости и поляризуемости вещества. Далее охарактеризованы некоторые приложения этих результатов в теории релеевского рассеяния света.

Внутреннее поле в анизотропных флуктуационных состояниях вещества

Рассмотрим сферическую область изотропной в среднем среды объема V, находящуюся в вакууме, и помещенную во внешнее электрическое поле с напряженностью $\mathbf{E}_0$. Тензор диэлектрической проницаемости среды, который будем считать симметричным [26], обозначим $\boldsymbol{\varepsilon} = \|\varepsilon_{ij}\|$, $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \boldsymbol{\varepsilon}_{ji}$. Предположение о симметричности тензора диэлектрической проницаемости не является принципиальным как в плане общности изложения, так и поскольку учет антисимметричной составляющей тензора диэлектрической проницаемости важен при рассмотрении явлений поглощения излучения, или рассмотрении явлений в оптически активных средах, которые выходят за рамки этой работы.

Решение электростатической задачи о поле в анизотропной сфере имеет вид [26]:

$$\sum_{j=1}^{3} (\varepsilon_{ij} + 2\delta_{ij})E_j = 3E_{0i}, \qquad (6)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, или в матричной форме:

$$(\boldsymbol{\varepsilon} + 2\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E} = 3\mathbf{E}_0, \qquad (7)$$

где $\boldsymbol{\delta}_3$ – единичная матрица третьего порядка.

Анизотропия диэлектрической проницаемости для изотропной в среднем сферической области может быть вызвана как сильным электрическим полем, что полагается обычно, так и иметь флуктуационное происхождение благодаря анизотропным флуктуациям, происходящим в веществе в ходе теплового движения молекул, и приводящим к нарушению его средней изотропии. Независимо от физической природы возникновения анизотропии, соотношения (6), (7) являются точным решением соответствующей электростатической задачи.

С другой стороны, тензор макроскопической поляризуемости сферы $\boldsymbol{\alpha}_{mV}$ определяется выражением

$$\mathbf{M} = \frac{(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\delta}_3)V\mathbf{E}}{4\pi} = \boldsymbol{\alpha}_{mV}\mathbf{E}_0, \qquad (8)$$

где $\mathbf{M}$ – дипольный момент рассматриваемого элемента объема. Из соотношений (7), (8) получаем

$$\frac{4\pi}{3V}\boldsymbol{\alpha}_{mV}(\boldsymbol{\varepsilon}+2\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E} = (\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E}, \qquad (9)$$

или

$$\frac{4\pi}{3V}\boldsymbol{\alpha}_{mV} = (\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\delta}_3)(\boldsymbol{\varepsilon}+2\boldsymbol{\delta}_3)^{-1}. \qquad (10)$$

Уравнения (9), (10) представляют точное обобщение макроскопического уравнения Клаузиуса–Моссотти (3) для анизотропных систем. Они дают описание диэлектрической проницаемости, и соответственно, в оптическом диапазоне частот – показателя преломления n, $\varepsilon = n^2$ для анизотропных флуктуационных состояний вещества. Это позволяет использовать уравнение (10) для явлений рассеяния излучения, в частности релеевского рассеяния света. Включение в рассмотрение неравновесных флуктуаций, для описания которых недостаточно базовых термодинамических переменных (например, плотность, температура, концентрация) возможно на основе введения дополнительных внутренних переменных различной природы и тензорной размерности [10–13, 27, 28].

Переходя к вопросу о локальном поле в веществе $\mathbf{f}$, выделим в образце диэлектрика физически бесконечно малую сферическую область объема v, линейные размеры которой $r \cong v^{1/3}$ существенно превышают размеры молекул r_0, но малы по сравнению с характерными размерами диэлектрика, $r_0 \ll v^{1/3} \ll V^{1/3}$.

Локальное поле $\mathbf{f}$ в элементе объема v обусловлено вкладом полей частиц вне сферы $\mathbf{f}_e$, и частиц внутри сферы $\mathbf{f}_i$:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_e + \mathbf{f}_i. \qquad (11)$$

Первое слагаемое в соотношении (11) может быть найдено путем решения задачи электростатики, и имеет вид:

$$\mathbf{f}_e = \mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{M}_v}{3v} = \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}+2\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E}}{3}, \qquad (12)$$

где использовано соотношение электростатики $(\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E} = 4\pi\mathbf{P}_v = 4\pi\mathbf{M}_v/v$ (см. (8)), и $\mathbf{P}_v$, $\mathbf{M}_v = \mathbf{P}_v v$ – поляризация и дипольный момент элемента объема v, соответственно. Имеем далее:

$$\mathbf{M}_v = \alpha_{mv}\mathbf{f} = \frac{v(\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E}}{4\pi}. \qquad (13)$$

Поскольку в силу однородности системы $\boldsymbol{\alpha}_{mv}/v = \boldsymbol{\alpha}_{mV}/V$, то из соотношений (8)–(12) следует

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_e = \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}+2\boldsymbol{\delta}_3)\mathbf{E}}{3}. \qquad (14)$$

Таким образом, соотношение (14) обобщает формулу (1) для анизотропных, вообще говоря, неравновесных, состояний вещества. Следует подчеркнуть, что формула (14) носит макроскопический характер, поскольку получена на основе решения электростатических задач. Поэтому ее применения дают описание локальных полей в веществе в среднем. При переходе к молекулярным расстояниям роль не учитываемых факторов, обусловленных микроскопической природой вещества, межмолекулярными взаимодействиями, определяющими трансляционно-ориентационные корреляции молекул [10–13, 29], и служащими также источником различного рода индуцированных эффектов [10–13, 30–33], приводящих к возмущениям как дипольных моментов, так и поляризуемостей молекул, например, появлению наведенных дипольных моментов в неполярных молекулах или оптической анизотропии у изотропных в изолированном состоянии молекул, может становиться существенной.

Флуктуационные составляющие тензора диэлектрической проницаемости (показателя преломления)

Представим тензор диэлектрической проницаемости $\boldsymbol{\varepsilon}$ и тензор поляризуемости элемента объема $v(\boldsymbol{\alpha}_{mv})$ в виде суммы равновесных (средних) значений и флуктуационных составляющих:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \boldsymbol{\alpha}_{mv} = \alpha_{mv}\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv}. \qquad (15)$$

Подставляя выражения (15) в формулу (10), сохраняя в ней величины первого порядка по флуктуационным составляющим тензоров диэлектрической проницаемости и поляризуемости, и учитывая, что для равновесных (средних) величин выполняется формула (3), имеем:

$$\Delta\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv}. \qquad (16)$$

Представляя далее флуктуационные составляющие тензоров диэлектрической проницаемости и поляризуемости в виде суммы скалярной (изотропной) и симметричной (анизотропной) составляющих, получаем:

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \Delta\varepsilon\delta_{ij} + \Delta\varepsilon^s_{ij}, \quad \Delta\boldsymbol{\varepsilon} = \Delta\varepsilon\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}^s, \qquad (17)$$

$$\Delta\alpha_{mv,ij} = \Delta\alpha_{mv}\delta_{ij} + \Delta\alpha^s_{mv,ij},$$
$$\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv} = \Delta\alpha_{mv}\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\alpha}^s_{mv}, \qquad (18)$$

где

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\Delta\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \varepsilon^s_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\boldsymbol{\varepsilon}\delta_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon\delta_{ij},$$
$$\mathrm{Tr}\boldsymbol{\varepsilon}^s = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3), \qquad (19)$$

$$\Delta\alpha_{mv} = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv},$$

$$\Delta\alpha^{s}_{mv,ij} = \Delta\alpha_{mv,ij} - \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv}\delta_{ij} = \quad (20)$$

$$= \Delta\alpha_{mv,ij} - \Delta\alpha_{mv}\delta_{ij}, \quad \mathrm{Tr}\boldsymbol{\varepsilon}^{s} = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3);$$

знак Tr в формулах (19), (20) обозначает операцию нахождения суммы диагональных элементов (следа) матрицы. Подставляя выражения (16), (17) в формулу (15), находим:

$$\Delta\varepsilon\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}^{s} = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2(\Delta\alpha_{mv}\boldsymbol{\delta}_3 + \Delta\boldsymbol{\alpha}^{s}_{mv}). \quad (21)$$

В явлениях рассеяния первые слагаемые в уравнении (21) отвечают за изотропную (скалярную), а вторые – анизотропную (симметричную), составляющие рассеяния излучения. Эти составляющие рассеяния в изотропных средах являются статистически независимыми.

Поскольку интенсивность рассеяния света (I) определяется средними квадратами флуктуаций компонент тензора диэлектрической проницаемости (показателя преломления), $I \sim \langle\Delta\varepsilon^2_{ij}\rangle$ (см. далее), то эффект внутреннего поля в явлениях рассеяния, согласно уравнению (21) выражается множителем типа $[(\varepsilon + 2)/3]^4 = [(n^2 + 2)/3]^4$ как для изотропной (скалярной), так и для анизотропной (симметричной) составляющих рассеяния света. В связи с этим заметим, что множитель вида $[(\varepsilon + 2)/3]^4$ в выражении для изотропного рассеяния света известен со времен классической работы Эйнштейна [34], построившего феноменологическую теорию изотропного релеевского рассеяния света на флуктуациях плотности ρ, принявшего для изотропной составляющей флуктуаций диэлектрической проницаемости (показателя преломления) выражение $\Delta\varepsilon = (\partial\varepsilon/\partial\rho)_T\Delta\rho$, и в которой далее для нахождения значения производной диэлектрической проницаемости (показателя преломления) по плотности $(\partial\varepsilon/\partial\rho)_T = 2n(\partial n/\partial\rho)_T$ было использовано уравнение Лорентца–Лоренца (4). Следует отметить, что зависимость интенсивности релеевского рассеяния от фактора внутреннего поля в четвертой степени обусловлена, в свою очередь, ее квадратичной зависимостью от флуктуирующего дипольного момента элемента рассеивающего объема.

Развитие микроскопической теории изотропного и анизотропного рассеяния в неупорядоченных конденсированных системах (см., напр., [15, 16, 35–37]) пошло по пути главным образом учета трансляционно-ориентационных корреляций молекул в плотных средах методами статистической физики, и полученный результат для учета эффектов внутреннего поля фактически произвольно умножался на множитель вида $[(\varepsilon + 2)/3]^2 = [(n^2 + 2)/3]^2$. Иными словами, учитывался лишь один из основных факторов, отличающих конденсированные среды от разреженных газов, а именно, трансляционно-ориентационные корреляции молекул, обусловленные их взаимодействиями, а эффекты внутреннего поля рассматривались формальным образом, что и приводило в конечном итоге к неверному учету эффектов внутреннего поля, и расхождениям микроскопической и феноменологической теорий рассеяния. В этой связи отметим работу [15], в которой фактор внутреннего поля фигурирует во второй степени в выражениях как для изотропного, так и для анизотропного рассеяния света, что проистекало вследствие простой замены среднего поля в веществе **E** на эффективное поле **f** в соответствии с уравнением (1). Основы последовательно микроскопического подхода к описанию рассеяния в плотных средах, учитывающего равноценным образом эффекты молекулярных корреляций и поля в среде, намечены в работе [14], хотя в ней и не приведено окончательных выражений.

Отметим и другую, в известном смысле, крайнюю точку зрения [3.4], согласно которой, в сущности, отрицается роль ориентационных корреляций молекул в жидкостях, и для совпадения поляризуемостей молекул, рассчитанных по данным об интегральном рассеянии света в жидкостях, со значениями этих величин в газовой фазе проводятся эмпирические модификации выражения для внутреннего поля в конденсированном веществе. Заметим также, что корректный учет эффектов внутреннего поля необходим при применениях метода интегрального релеевского рассеяния света в задачах определения молекулярных параметров (масса, размеры, тензор поляризуемости и его скалярные инварианты) (см., напр., [38–40]), и где вопросу о внутреннем поле не уделяется должного внимания. В задачах динамического рассеяния света (см., напр., [16, 35–37, 41]) при ограничении приложениями к определению кинетических параметров процессов, протекающих в веществе, роль фактора внутреннего поля в известной степени нивелируется, хотя, разумеется, этот вопрос с принципиальной точки зрения остается столь же важным и здесь.

Флуктуации диэлектрической проницаемости (показателя преломления) и релеевское рассеяние света

Рассмотрение рассеяния света в оптическом диапазоне частот может основываться как на макроскопическом приближении, оперирующем макроскопическими тензорами $\Delta\boldsymbol{\varepsilon} = 2n\Delta\mathbf{n}$ и $\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv}$, так и на микроскопическом подходе, который требует установления взаимосвязей этих величин с молекулярными поляризуемостями ($\boldsymbol{\alpha}$).

В первом случае компоненты тензоров $\Delta\boldsymbol{\varepsilon}$, $\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv}$ (16) рассматриваются как функции внешних (например, плотность (или давление), температура, тензоры деформации и напряжений, и концентрация – в растворах) и внутренних (например, степени полноты квазихимических процессов различной природы и тензорной размерности) параметров состояния [1, 2, 10–13, 27, 28]. Введение внутренних переменных позволяет учесть неравновесные флуктуации в веществе, для описания которых недостаточно внешних термодинамических переменных [27].

Для реализации второго подхода макроскопический тензор поляризуемости в оптическом диапазоне частот $\boldsymbol{\alpha}_{mv}$ необходимо выразить через тензор поляризуемости молекул. Для однокомпонентной жидкости имеем:

$$\boldsymbol{\alpha}_{mv} = \sum_{l=1}^{N} \boldsymbol{\alpha}_l, \tag{22}$$

где суммирование распространяется на молекулы жидкости, находящиеся в элементе объема v.

Здесь следует отметить, прежде всего, что величины $\boldsymbol{\alpha}_l$ в формуле (22) являются поляризуемостями молекул в веществе, и поэтому включают, вообще говоря, как влияние внешних параметров состояния (плотность, температура, и концентрация – в растворах), так и внутренних переменных [27]. В эти переменные могут быть включены также и те, которые необходимы для описания упомянутых выше индуцированных эффектов, обусловленных межмолекулярными взаимодействиями.

В простейшем приближении будем полагать, что тензор поляризуемости молекул $\boldsymbol{\alpha}$ в формуле (22) совпадает с таковым для газовой фазы. Для простоты исключим также рассмотрение в явлениях рассеяния флуктуаций температуры и внутренних переменных, роль которых обычно мала по сравнению с вкладами флуктуаций плотности, а также эффектов, индуцированных межмолекулярными взаимодействиями [10–13, 27].

Для флуктуационного изменения тензора макроскопической поляризуемости в однокомпонентной жидкости имеем:

$$\Delta\alpha_{mv} = \sum_{l=1}^{N} \alpha_l - \langle N\rangle\bar{\alpha}, \tag{23}$$

где $\langle N\rangle$ – среднее число частиц в элементе объема v, $\bar{\alpha}$ – средняя поляризуемость молекул.

Представим тензор поляризуемости молекул $\boldsymbol{\alpha}$ в виде, аналогичном (17)–(20)

$$\boldsymbol{\alpha} = \bar{\alpha}\boldsymbol{\delta}_3 + \boldsymbol{\alpha}^s, \quad \alpha_{ij} = \bar{\alpha}\delta_{ij} + \alpha^s_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3), \tag{24}$$

где

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\boldsymbol{\alpha}, \quad \boldsymbol{\alpha}^s = \boldsymbol{\alpha}^s - \frac{1}{3}\boldsymbol{\delta}_3\mathrm{Tr}\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^s - \bar{\alpha}\boldsymbol{\delta}_3, \quad \mathrm{Tr}\boldsymbol{\alpha}^s = 0. \tag{25}$$

Величины $\bar{\alpha}$ и $\boldsymbol{\alpha}^s$ (24), (25) определяют изотропную и симметричную бесследовую составляющие тензора поляризуемости молекул $\boldsymbol{\alpha}$ соответственно.

После подстановки выражений (24) соотношение (23) принимает вид

$$\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv} = \sum_{l=1}^{N} \boldsymbol{\alpha}_l - \langle N\rangle\bar{\alpha}\boldsymbol{\delta}_3 = (N - \langle N\rangle)\bar{\alpha}\boldsymbol{\delta}_3 + \sum_{l=1}^{N} \boldsymbol{\alpha}^s_l. \tag{26}$$

Первое слагаемое в уравнении (26) описывает изотропные флуктуации диэлектрической проницаемости, связанные с флуктуациями числа частиц (плотности) в элементе объема v, и соответственно, обусловленное ими изотропное рассеяние света, а второе – анизотропные флуктуации, определяющие анизотропное рассеяние света.

Введем тензор $\boldsymbol{\beta}$ [10, 42, 43], связанный с симметричным бесследовым тензором $\boldsymbol{\alpha}^s$ (24), (25) соотношением

$$\boldsymbol{\alpha}^s = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\boldsymbol{\beta}. \tag{27}$$

Удобство введения тензора $\boldsymbol{\beta}$ (27) связано с тем, что второй инвариант молекулярного тензора поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}$, а именно, анизотропия тензора поляризуемости γ^2:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{11} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2], \tag{28}$$

где α_{ii} ($i = 1, 2, 3$) – главные значения тензора поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}$, приведенного к диагональному виду, выражается через элементы тензора $\boldsymbol{\beta}$ соотношением

$$\gamma^2 = \mathrm{Tr}(\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\beta}) = \sum_{i,j=1}^{3} \beta^2_{ij}. \tag{29}$$

Поскольку след тензора не зависит от выбора базисной системы координат, соотношение (29) выражает молекулярную анизотропию γ^2 при записи тензора поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}$ в произвольной системе координат.

Из элементов тензора второго порядка $\boldsymbol{\beta}$ (27) можно построить вектор девятого порядка $\boldsymbol{\gamma}$:

$$\tilde{\boldsymbol{\gamma}} = [\beta_{11}\ \beta_{12}\ \beta_{13}\ \beta_{12}\ \beta_{22}\ \beta_{23}\ \beta_{13}\ \beta_{23}\ \beta_{33}], \tag{30}$$

где знак "~" обозначает операцию транспонирования матриц, и выражение (29) для величины γ^2 может быть записано в виде

$$\gamma^2 = \tilde{\boldsymbol{\gamma}}\boldsymbol{\gamma}. \quad (31)$$

Из уравнений (21), (26) для изотропной и симметричной составляющих флуктуаций диэлектрической проницаемости получаем

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \Delta\alpha_{mV} = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \Delta N\bar{\alpha}, \quad (32)$$

$$\Delta\boldsymbol{\varepsilon}^s = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \Delta\boldsymbol{\alpha}^s_{mV} = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\alpha}^s_l = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\beta}_l. \quad (33)$$

Далее для определенности рассмотрим рассеяние неполяризованного излучения с частотой ν_0, распространяющегося вдоль оси X лабораторной системы координат, и наблюдаемого при угле рассеяния $\theta = 90$ град вдоль оси Y декартовой системы координат (рисунок). Коэффициент Релея R_{90}, определяемый свойствами среды и длиной волны падающего излучения λ_0, $r_0 \ll \lambda_0 \ll V^{1/3}$, дается соотношением [1–3, 44, 45]

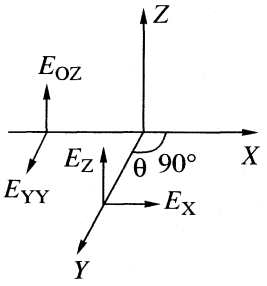
$$R_{90} = I_{90}r^2/I_0V, \quad (34)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I_{90} – интенсивность света, рассеянного под углом $\theta = 90$ град, r – расстояние от рассеивающего объема V до точки наблюдения излучения. Коэффициент Релея для других углов наблюдения рассеянного излучения θ рассчитывается из величин R_{90} по известным соотношениям [1–3].

Коэффициент Релея для изотропного рассеяния естественного света $R_{90,\,is}$ в предположении независимости флуктуаций, происходящих в различных элементах объема V жидкости, позволяющем суммировать интенсивности излучения, рассеянного различными элементами объема, дается выражением [1, 2, 28, 44, 45]

$$R_{90,\,is} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4}V\langle\Delta\varepsilon^2\rangle. \quad (35)$$

Подставляя в формулу (35) соотношение (32), проводя усреднение с использованием известной формулы для флуктуаций числа частиц в элементе объема V, $\langle\Delta N^2\rangle = \frac{(\langle N\rangle)^2 kT}{V}\beta_T$, где $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$



Направления электрических векторов падающего (E_{0Z}, E_{0Y}) и рассеянного (E_Z, E_X) света при наблюдении рассеянного света вдоль оси Y (угол рассеяния $\theta = 90$ град).

есть изотермическая сжимаемость [28, 44, 45], получаем:

$$R_{90,\,is} = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4\bar{\alpha}^2 kT\beta_T d^2 = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4\frac{\bar{\alpha}^2 kT\beta_T N_A^2\rho^2}{M^2}. \quad (36)$$

При переходе ко второму равенству в формуле (36) числовая плотность $d = \langle N\rangle/V$ выражена через массовую плотность ρ согласно соотношению $d = \rho N_A/M$, где M – молярная масса. Используя выражение для производной $\partial\varepsilon/\partial\rho$, $\varepsilon = n^2$ вытекающее из уравнения Лорентца–Лоренца

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = \frac{4\pi N_A\bar{\alpha}}{M}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2, \quad (37)$$

запишем формулу (36) в виде

$$R_{90,\,is} = \frac{\pi^4}{2\lambda_0^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2\rho^2 kT\beta_T = \frac{2\pi^4}{\lambda_0^4}\left(\frac{\partial n}{\partial\rho}\right)^2 n^2\rho^2 kT\beta_T. \quad (38)$$

Это выражение совпадает с формулой, получаемой для коэффициента Релея рассеяния света на флуктуациях плотности в однокомпонентной жидкости в феноменологической теории рассеяния света [1, 44, 45].

Наконец, известная взаимосвязь изотермической сжимаемости с радиальной функцией распределения $g(r)$ [46]

$$kTd\beta_T = 1 + 4\pi d\int_0^\infty [g(r) - 1]r^2 dr \quad (39)$$

связывает изотропное рассеяние света с пространственными корреляциями молекул в жидкости.

Для разреженных газов $g(r) \cong 1$, $\beta_T = M/kTN_A\rho = 1/kTd$, и формула (36) в которой $\varepsilon \cong 1$ переходит в классическое соотношение для изотропного рассеяния света в идеальных газах, полученное Релеем

$$R_{90,is} = \frac{8\pi^4 N_A \rho}{\lambda_0^4 M}\bar{\alpha}^2 = \frac{8\pi^4 d}{\lambda_0^4}\bar{\alpha}^2. \quad (40)$$

Рассмотрим рассеяние света на анизотропных флуктуациях диэлектрической проницаемости (показателя преломления). Для естественного падающего излучения имеем:

$$R_{90,an,X} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} v[\langle(\Delta\varepsilon_{12}^s)^2\rangle + \langle(\Delta\varepsilon_{13}^s)^2\rangle] = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 v}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4\left[\left\langle\left(\sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\alpha}_{l,12}^s\right)^2\right\rangle + \left\langle\left(\sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\alpha}_{l,13}^s\right)^2\right\rangle\right], \quad (41)$$

$$R_{90,an,Z} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} v[\langle(\Delta\varepsilon_{23}^s)^2\rangle + \langle(\Delta\varepsilon_{33}^s)^2\rangle] = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 v}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4\left[\left\langle\left(\sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\alpha}_{l,23}^s\right)^2\right\rangle + \left\langle\left(\sum_{l=1}^{N}\boldsymbol{\alpha}_{l,33}^s\right)^2\right\rangle\right]. \quad (42)$$

Усреднение, обозначенное в формулах (41), (42) угловыми скобками, включает как усреднение по трансляционно-ориентационным переменным молекул в жидкости, так и по числу частиц в элементе объема v. Поскольку каждое слагаемое в выражениях (42), (43) пропорционально числу частиц, то второе из указанных усреднений приведет к замене числа частиц N на его среднее значение $\langle N\rangle$ в элементе объема v. Это лишний раз выражает статистическую независимость флуктуаций плотности и анизотропных флуктуаций [27]. В целом проведение усреднения в выражениях (42), (43) требует специального рассмотрения.

Отметим также, что развитый подход допускает непосредственное обобщение для растворов. В этом случае соотношения (22), (23) записываются в виде

$$\boldsymbol{\alpha}_{mv} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{N_j}\boldsymbol{\alpha}_{jl}, \quad (43)$$

$$\Delta\boldsymbol{\alpha}_{mv} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{N_j}\boldsymbol{\alpha}_{jl} - \sum_{j=1}^{k}\langle N_j\rangle\bar{\alpha}_j = \sum_{j=1}^{k}(N_j - \langle N_j\rangle)\bar{\alpha}_j + \sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{N_j}\boldsymbol{\alpha}_{jl}^s, \quad (44)$$

где $\langle N_j\rangle$ обозначает среднее число частиц компонента j в элементе объема v.

Формулы (32), (33) для многокомпонентных систем имеют вид

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\bar{\varepsilon}+2}{3}\right)^2\Delta\alpha_{mv} = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\bar{\varepsilon}+2}{3}\right)^2\sum_{j=1}^{k}(N_j - \langle N_j\rangle)\bar{\alpha}_j, \quad (45)$$

$$\Delta\varepsilon^s = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\bar{\varepsilon}+2}{3}\right)^2\Delta\alpha_{mv}^s = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\bar{\varepsilon}+2}{3}\right)^2\sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{N_j}\alpha_{jl}^s = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{\bar{\varepsilon}+2}{3}\right)^2\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{N_j}\beta_{jl}. \quad (46)$$

Соотношение (45) определяет вклад коррелированных флуктуаций плотности и концентрации в растворах, определяющих изотропную составляющую рассеяния света (формула (35)). Рассмотрение изотропных флуктуаций температуры, плотности, концентрации и скалярных внутренних переменных в растворах и их вкладов в рассеяние света в раствора выполнено в работах [27, 44, 45]. Соотношение (46) определяет симметричную (анизотропную) составляющую рассеяния, даваемую формулами (41), (42) [10, 11, 27, 44].

Работа поддержана Государственной программой поддержки ведущих научных школ (код проекта № 1275.2003.3) и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шахпаронов М.И.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1970. Т. 5. С. 5–80.
2. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света М.: Наука, 1965. 512 с.
3. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
4. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 336 с.
5. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
6. *Браун В.* Диэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 328 с.
7. *Bottcher C.J.F.* Theory of polarization. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1973. V. 1. 400 p.; 1978; V. 2. 520 p.
8. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.
9. Raman spectroscopy of Gases and Liquids / Topics in Current Physics. V. 11. / Ed. by A. Weber. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 375 p.
10. *Дуров В.А.* // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170–254.
11. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
12. *Durov V.A.* // Pure and Applied Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 1.

13. *Durov V.A.* // Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations / J. Samios, and V.A. Durov, eds. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, V. 133. Kluwer, Dordrecht, 2004. P. 17.
14. *Климонтович Ю.Л.* Кинетическая теория электромагнитных процессов. М.: Наука, 1980. 374 с.
15. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 672 с.
16. *Kivelson D., Madden P.A.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 523.
17. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1486.
18. *Dekker A.* // Physica. 1946. V. 15. P. 437.
19. *Frood D., Dekker A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1030.
20. *Scholte T.* // Ibid. 1953. V. 21. P. 2087.
21. *Дуров В.А.* Квазихимические модели в физико-химии жидких неэлектролитов. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 396 с.
22. *Шахларонов М.И., Кораблева Е.Ю., Паначев Ф.И.* Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. Т. 12. С. 94.
23. *Bridge N.J., Buckingham A.D.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2526.
24. *Bridge N.J., Buckingham A.D.* // Proc. Royal Soc. 1966. V. 295. P. 334.
25. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Изд-е 3-е. Л.: Химия, 1983. 351 с.
26. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. 2-е изд-е. М. Наука, 1982. 620 с.
27. *Durov V.A.* // J. Mol. Liq. 2004. V. 113. P. 81.
28. *Леонтович М.А.* Термодинамика. Статистическая физика. М.:Наука, 1983. 416 с.
29. *Durov V.A.* / Chemical Thermodynamics. A 'Chemistry for the 21st Century'. London: Blackwell Science, 1999. P. 327.
30. *Смит К.* // Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306.
31. *Cole R.H.* // Molecular liquids. Dynamics and interactions / Ed. by A.J. Barnes, W.J. Orvill-Thomas, and J. Yarwood. Dordrecht: Reidel, 1984. P. 59.
32. *Смит Ч.Ф.* // Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 33.
33. *Stumper U.* // Adv. Mol. Relax. Processes. 1975. V. 7. P. 199.
34. *Einstein A.* // Ann. Physik. 1910. Bd. 33. S. 1275.
35. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering with reference to physics, chemistry and biology. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1976. 360 p.
36. *Flygare H.H.* // Chem. Soc. Rev. 1977. V. 6. P. 109.
37. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy / Ed. by H.Z. Cummins, E.R. Pike, N.-Y.: Plenum Press, 1974. 584 p.
38. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. 288 с.
39. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
40. *Верещагин А.Н.* Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982. 307 с.
41. *Crosignani B., Di Porto P., Bertolotti P.* Statistical Properties of Scattered Light. N.Y.: Academic Press, 1975. 202 p.
42. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2226, 2231.
43. *Дуров В.А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 882.
44. *Дуров В.А.* // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1987. Т. 28, № 1. С. 54.
45. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003. 248 с. Главы 4, 7.
46. *Мюнстер А.* // Термодинамика необратимых процессов. М.: Изд-во иност. лит., 1962. С. 36.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1626–1630

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.52

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ФРОНТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ И РАСТВОРОВ. РОЛЬ ПРОТОНОВ И ОРИЕНТАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

© 2005 г. А. В. Шавлов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы земли, Тюмень

E-mail: shavlov@ikz.ru

Поступила в редакцию 16.04.2004 г.

Установлено, что из трех моделей с различными носителями заряда для описания разделения зарядов при кристаллизации чистой воды и разбавленных растворов наиболее подходящей является модель с носителями заряда – ориентационными дефектами; для концентрированных растворов пригодна ионная модель.

Модель на протонах

Сформулируем задачу разделения электрических зарядов при кристаллизации на собственных носителях заряда – протонах и ионах гидроксида с учетом реального профиля потенциальной энергии носителей в окрестностях фронта кристаллизации. Построим энергетическую диаграмму протонов. Для этого воспользуемся сведениями о низкочастотной электропроводности чистой воды, $\sigma_2 \sim 10^{-4}$ Ом$^{-1}$ м$^{-1}$, и льда, $\sigma^1 \sim 10^{-8}$ Ом$^{-1}$ м$^{-1}$ [1]. (Низкочастотная электропроводность воды и льда, как было отмечено ранее, в равной степени осуществляется ориентационными дефектами и протонами (ионами гидроксида)). При значении протонной подвижности во льду $b_{p1} = 8 \times 10^{-7}$ м^2/(В с) [2, 3] и таком же примерно в воде, $b_{p2} = 8 \times 10^{-7}$ м^2/(В с), получим значения равновесных концентраций протонов во льду и в воде $n_1 = \sigma_1/(eb_{p1}) = 10^{17}$ м$^{-3}$ и $n_2 = = \sigma_2/(eb_{p2}) = 10^{21}$ м$^{-3}$ соответственно. Различие концентраций связано с тем, что энергия образования пары протон–гидроксид во льду $(E_1–E_1^1)$ выше, чем в воде $(E_2–E_2^1)$ (см. рис. 1 [4, 5]).

На рис. 1 величины E_1 и E_2 – энергии гидратированных ионов гидроксида во льду и в воде, E_1^1, E_2^1 – соответственно энергии гидратированного протона там же, с тем лишь отличием от ионов гидроксида, что для протонов шкала энергий направлена в противоположную сторону, подобно энергетическим диаграммам электронов и дырок в физике твердого тела. Химический потенциал (F) носителей заряда расположен посередине между уровнями E_1 и E_1^1 во льду и посередине между E_2 и E_2^1 в воде. При условиях, близких к фазовому равновесию, химические потенциалы воды и льда совпадают. Поэтому представленная на рис. 1 диаграмма имеет симметричный вид относительно уровня F.

В соответствии с рассмотренной энергетической диаграммой, для перемещения протона (иона гидроксида) из воды в лед требуются затраты энергии, связанные с преодолением потенциального барьера высотой $\Delta W = kT\ln(n_2/n_1) = 0.21$ эВ. Обратное перемещение сопровождается высвобождением энергии. Протоны и ионы гидроксида отторгаются льдом при кристаллизации подобно анионам и катионам примесей, т.е., будучи захваченными при кристаллизации в лед, они частично диффундируют назад в воду, релаксируют в основное состояние и не могут вернуться снова в лед за счет диффузии.

Запишем систему уравнений для протонов и ионов гидроксида. Для воды ($x > 0$) в стационарном случае имеем:

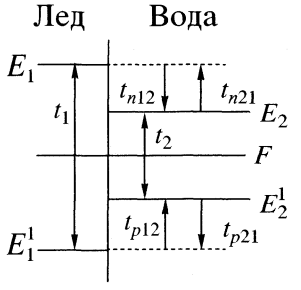


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней протонов и ионов гидроксида: E_1, E_2 – энергии ионов гидроксида во льду и в воде; E_1^1, E_2^1 – энергии протонов там же; F – химический потенциал носителей; t_{n12}, t_{n21}, t_{p12}, t_{p21} – время релаксации и теплового возбуждения ионов гидроксида и протонов соответственно; t_1, t_2 – времена рекомбинации носителей во льду и в воде.

$$D_{n2}\frac{d^2n}{dx_2} + \frac{d}{dx}[(v + b_{n2}E)(n + n_2)] - \frac{n + p + np/n_2}{t_2} = 0, \quad (1)$$

$$D_{p2}\frac{d^2p}{dx_2} + \frac{d}{dx}[(v - b_{p2}E)(p + n_2)] - \frac{n + p + np/n_2}{t_2} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(n - p). \quad (3)$$

Последние слагаемые в (1), (2) описывают рекомбинацию носителей [3]. $t_2 = 1/(sv_Tn_2)$ – время рекомбинации, s – сечение рекомбинации, v_T – тепловая скорость; n, p – неравновесные концентрации ионов гидроксида и протонов, n_2 – равновесная концентрация ионов гидроксида и протонов; D_{n2}, D_{p2}, b_{n2}, b_{p2} – их коэффициенты диффузии и подвижности.

Для льда ($x < 0$) справедливы аналогичные уравнения с подстрочным индексом 1 вместо 2. Граничные условия имеют вид:

$$D_{n1}\left.\frac{dn}{dx}\right|_{x=-0} + b_{n1}E|_{x=-0}(n|_{x=-0} + n_1) + n|_{x=-0}\left(v - \frac{1}{t_{n12}y_{n2}}\right) - n|_{x=+0}\left(v - \frac{1}{t_{n21}y_{n2}}\right) = vn_2, \quad (4)$$

$$D_{p1}\left.\frac{dp}{dx}\right|_{x=-0} - b_{p1}E|_{x=-0}(p|_{x=-0} + n_1) + p|_{x=-0}\left(v - \frac{1}{t_{p12}y_{p2}}\right) - p|_{x=+0}\left(v - \frac{1}{t_{p21}y_{p2}}\right) = vn_2, \quad (5)$$

$$(j_n + j_p)_{x=-0} = (j_n + j_p)_{x=+0}, \quad (6)$$

$$E|_{x=-0} = E|_{x=+0}, \quad (7)$$

$$n|_{x\to\pm\infty} = p|_{x\to\pm\infty} = E|_{x\to\pm\infty} = 0, \quad (8)$$

где

$$y_{n2} = -\frac{v}{2D_{n2}} - \left(\frac{v^2}{4D_{n2}^2} + \frac{1}{D_{n2}t_{n12}}\right)^{1/2},$$

$$y_{p2} = -\frac{v}{2D_{p2}} - \left(\frac{v^2}{4D_{p2}^2} + \frac{1}{D_{p2}t_{p12}}\right)^{1/2}$$

– корни характеристических уравнений, соответственно для ионов гидроксида на уровне E_1: $D_{n2}(y_{n2})^2 + vy_{n2} - 1/t_{n12} = 0$, и протонов на уровне E_1^1 в воде: $D_{p2}(y_{p2})^2 + vy_{p2} - 1/t_{p12} = 0$,

$$j_{n,p}|_{x=-0} = -D_{n1,p1}\left.\frac{d(n,p)}{dx}\right|_{x=-0} - (v \pm b_{n1,p1}E|_{x=-0})((n,p)_{x=-0} + n_1),$$

$$j_{n,p}|_{x=+0} = -D_{n2,p2}\left.\frac{d(n,p)}{dx}\right|_{x=+0} - (v \pm b_{n2,p2}E|_{x=+0})((n,p)_{x=+0} + n_2).$$

Условие (4) получено из баланса потоков, подобного уравнению баланса (14) в [6]

$$-j_n|_{x=-0} = v(n|_{x=+0} + n_2) - j_i|_{x=+0}, \quad (9)$$

где

$$-j_j|_{x=+0} = \frac{n|_{x=-0}}{t_{n12}y_{n2}} - \frac{n|_{x=+0}}{t_{n21}y_{n2}} + vn_1,$$

по аналогии с уравнением (16) из [6].

Условие (5) получено аналогично условию (4). Условие (6) предусматривает равенство суммарного потока ионов гидроксида и протонов в воде таковому во льду (в противном случае процесс не был бы стационарным); (7) – условие электронейтральности; (8) – ограниченность решений на бесконечности.

Для численных расчетов были приняты следующие значения параметров: $n_1 = 10^{17}$ м$^{-3}$, $n_2 = 10^{21}$ м$^{-3}$, $b_{p1} = b_{p2} = 8 \times 10^{-7}$ м^2/(В с), $D_{p1} = D_{p2} = 1.8 \times 10^{-8}$ м^2/с, $b_{n1} = b_{n2} = b_{p1}/10 = 8 \times 10^{-8}$ м^2/(В с), $D_{n1} = D_{n2} = D_{p1}/10 = 1.8 \times 10^{-9}$ м^2/с [2]; $t_{p12} = 1/(sv_TN) = 10^{-13}$ с (при $s = 10^{-19}$ м^2, $v_T = 2 \times 10^3$ м/с – тепловая скорость протонов, $N = 3 \times 10^{28}$ м$^{-3}$ – концентрация молекул воды), $t_{n12} = 1/(sv_TN) = 2 \times 10^{-12}$ с (при $s = 10^{-19}$ м^2, $v_T = 10^2$ м/с – тепловая скорость ионов гидроксида (различие тепловых скоростей носителей противоположного знака выбрано в соответствии с различием их подвижностей)), $t_{p21} = t_{p12}(n_2/n_1) = 10^{-9}$ с, $t_{n21} = t_{n12}(n_2/n_1) = 2 \times 10^{-8}$ с. Время рекомбинации $t_1 = 10^{-3}$ с вычислено с помощью известного значения константы рекомбинации во льду $K_d = 3 \times 10^{-9}$ с$^{-1}$ по формуле [1] $t_1 = 1/(K_rn_1) = n_1/(K_dN)$, где $K_r = K_dN/(n_1)^2$ – константа скорости рекомбинации, N – концентрация молекул воды. Время рекомбинации в воде $t_2 = t_1(n_1/n_2) = 10^{-7}$ с.

На рис. 2 (кривая *1*) представлена зависимость коэффициента распределения протонов от скорости кристаллизации, а на рис. 3 (кривая *1*) – результаты расчета потенциала кристаллизации для линеаризованной задачи. Линеаризованная задача получается при пренебрежении в уравнениях слагаемыми, содержащими произведения nE, pE, np, что эквивалентно приближению слабого поля и

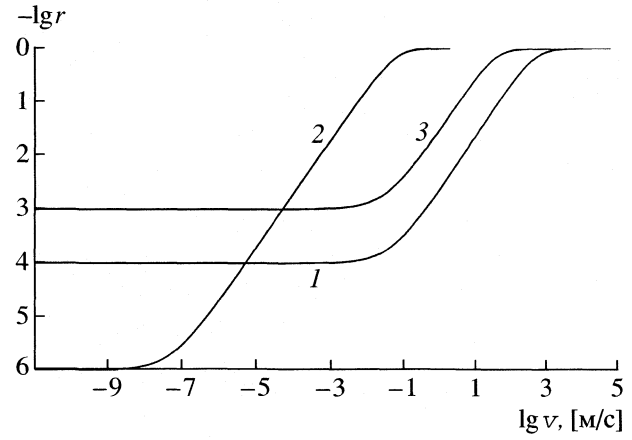


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения (r) протонов (*1*), ориентационных L-дефектов (*2*) и примесных анионов (*3*) от скорости кристаллизации (v).

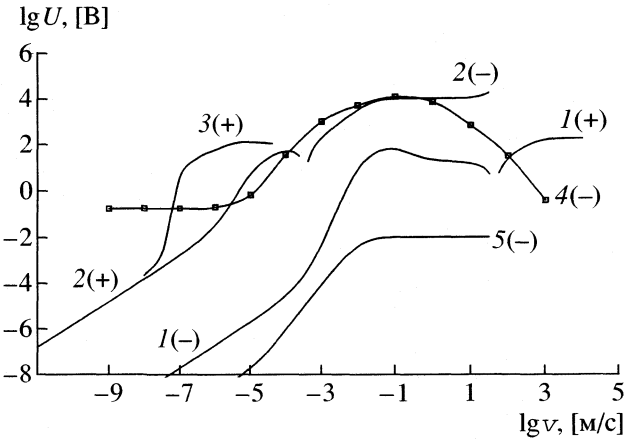


Рис. 3. Потенциалы кристаллизации для протонного механизма (*1*), для механизма на ориентационных дефектах (*2*), на ориентационных дефектах в нелинейном случае (*3*), для ионного механизма в нелинейном случае (*4*), разность потенциалов в модели плавления на ориентационных дефектах (*5*). В скобках указан знак потенциала льда относительно воды: U – разность потенциалов, v – скорость кристаллизации.

малого отклонения концентрации от равновесного значения: $|E| \ll v/b_{n,p}$, $|n|, |p| \ll n_{1,2}$. Решения линейной задачи менее точны, но технически могут быть получены во много раз быстрее, чем решения нелинейной.

Потенциал достигает максимального значения 100 В при скорости кристаллизации 0.01–0.1 м/с. При скорости 10^{-5} м/с потенциал составляет 10^{-6} В. При этом лед заряжен отрицательно. Таким образом, протонный механизм не может объяснить ни знак, ни большую величину потенциала, наблюдаемую в опытах при скорости 10^{-5} м/с.

Из рис. 3 видно, что при высокой скорости кристаллизации, более 10 м/с, знак потенциала меняется на противоположный. Смена знака потенциала связана, с одной стороны, с уменьшением межфазного разделения заряда, поскольку эффективность отторжения носителей фронтом падает с увеличением его скорости, а, с другой стороны, с увеличением вклада в потенциал процесса разделения заряда внутри льда. Разделение заряда внутри льда обусловлено различной подвижностью протонов и ионов гидроксида. Неравновесные протоны за время релаксации успевают продиффундировать от фронта кристаллизации на большее расстояние, чем ионы гидроксида, поэтому глубокие слои льда положительно заряжаются относительно слоев, прилегающих к фронту.

Модель на ориентационных дефектах

Построим энергетическую диаграмму ориентационных дефектов в окрестности фронта кристаллизации. Для этого сравним концентрации ориентационных дефектов во льду и в воде. Во льду концентрация L- и D-дефектов равна $n_1 = 10^{22}$ м$^{-3}$ [2]. Концентрацию L- и D-дефектов в воде (n_2) оценим из опытных значений времен диэлектрической релаксации: 2×10^{-5} с во льду и 2×10^{-11} с в воде [1]. Отождествим эти времена с временами рекомбинации t_1 и t_2 изложенной выше модели: т.е. $t_1 = 1/(sv_T n_1) = 2 \times 10^{-5}$ с, $t_2 = 1/(sv_T n_2) = 2 \times 10^{-11}$ с. Разделим первое время на второе и получим $n_2 = n_1(t_1/t_2) = 10^{28}$ м$^{-3}$. Большей концентрации ориентационных дефектов в воде по сравнению со льдом соответствует меньшее значение потенциальной энергии дефектов. Таким образом, для ориентационных дефектов подходит энергетическая диаграмма, аналогичная диаграмме для протонов и ионов гидроксида (рис. 1) со всеми вытекающими последствиями. Подобно протонам и ионам гидроксида, а также анионам и катионам химических примесей ориентационные дефекты отторгаются фазовым фронтом при кристаллизации.

Для описания процесса разделения зарядов на ориентационных дефектах годится система уравнений (1)–(3) с граничными условиями (4)–(8). С целью выполнения численных расчетов уточним значения подвижностей, коэффициентов диффузии и времен релаксации ориентационных дефектов. Будем считать, в соответствии с выводами работы [1], что подвижность L-дефектов в три раза превышает подвижность D-дефектов. Во льду эффективное значение подвижности L-дефектов, стесненной протонной системой (прохождение ориентационного дефекта по цепочке молекул воды должно чередоваться с прохождением ионного дефекта по той же траектории, поскольку указанные дефекты поворачивают молекулы воды при движении в противоположных направлениях), составляет $b_{n1} = 8 \times 10^{-12}$ м^2/(В с). $D_{n1} = (kT/e)b_{n1} = 1.6 \times 10^{-13}$ м^2/с. В воде в соответствии с концен-

трацией ориентационных дефектов $n_2 = 10^{28}$ м$^{-3}$, концентрацией протонов $c_2 = 10^{21}$ м$^{-3}$ и подвижностью протонов $b_{c2} = 8 \times 10^{-7}$ м^2/(В с) подвижность L-дефектов равна $b_{n2} = b_{c2}(c_2/n_2) = 8 \times 10^{-14}$ м^2/(В с), $D_{n2} = (kT/e)b_{n2} = 1.6 \times 10^{-15}$ м^2/с. Время релаксации L-дефектов $t_{n12} = 1/(s v_T N) = 6 \times 10^{-13}$ с (при $s = 10^{-19}$ м^2, $v_T = 500$ м/с), $t_{n21} = t_{n12}(n_2/n_1) = 6 \times 10^{-7}$ с. Аналогично для D-дефектов получим $b_{p2} = b_{n2}/3 = 2.7 \times 10^{-14}$ м^2/(В с), $D_{n2} = 0.5 \times 10^{-15}$ м^2/с, $t_{p12} = 2 \times \times 10^{-12}$ с (при $s = 10^{-19}$ м^2, $v_T = 170$ м/с (тепловые скорости L- и D-дефектов различаются во столько же раз, во сколько различаются коэффициенты диффузии)), $t_{p21} = 2 \times 10^{-6}$ с.

Результаты расчета коэффициента распределения ориентационных дефектов приведены на рис. 2 (кривая *2*), а кристаллизационной разности потенциалов для линеаризованной задачи – на рис. 3 (кривая *2*). При низкой скорости кристаллизации лед в соответствии с расчетом заряжается положительно относительно воды. Это соответствует знаку заряда льда, наблюдаемому в опыте. Разность потенциалов достигает максимального значения ~100 В при скорости кристаллизации 10^{-5}–10^{-4} м/с, что также согласуется с опытом. При скорости кристаллизации выше 3×10^{-4} м/с разность потенциалов меняется на противоположную, как и в протонной модели, из-за уменьшения разделения зарядов между фазами и увеличения разделения зарядов внутри льда. Из рис. 3 следует, что механизм разделения зарядов на фронте кристаллизации воды с участием ориентационных дефектов является наиболее подходящим для описания опытных данных при скорости кристаллизации около 10^{-5} м/с по сравнению с механизмами на других носителях заряда.

Далее найдем численное решение *нелинейной* задачи разделения зарядов с участием ориентационных дефектов, способной более точно по сравнению линейной задачей описать электрокинетические процессы в реальных водных системах. Воспользуемся системой уравнений (1)–(8). Результат расчета разности потенциалов методом Рунге–Кутта представлен на рис. 3 (кривая *3*).

Из рис. 3 видно, что кристаллизационная разность потенциалов в нелинейной задаче заметно выше, чем в линейной в интервале скоростей кристаллизации 10^{-8}–10^{-4} м/с. Значение потенциала ~100 В в нелинейном случае достигается при меньшей скорости кристаллизации, т.е. при 10^{-6}–10^{-5} м/с. Данное различие связано с явлением эксклюзии носителей заряда во льду (вытягиванием носителей электрическим полем), которое может быть выявлено только при решении нелинейной задачи. Эксклюзию иллюстрируют графики распределения полной концентрации, напряженности поля и потенциала кристаллизации вблизи фронта кристаллизации, приведенные на рис. 4. Видно, что при низкой скорости, 10^{-8} м/с, полная концентрация самых подвижных носителей заряда во льду – L-дефектов почти не отличается от равновесной (эксклюзии пока еще нет). При скорости 10^{-7} м/с полная концентрация на расстоянии 0.1 мкм от фронта становится почти в 100 раз меньше равновесной (эксклюзия есть). При дальнейшем увеличении скорости роста эксклюзия постепенно ослабевает. Увеличение разности потенциалов (U) при эксклюзии вызвано, в соответствии с соотношением $U = EL_э$, увеличением длины экранирования ($L_э$) электрического поля (E) носителями заряда вследствие уменьшения концентрации последних.

По мере того, как полная концентрация более подвижных носителей заряда во льду (L-дефектов) при эксклюзии уменьшается, концентрация менее подвижных носителей (D-дефектов) растет. Так, при скорости 10^{-7} м/с полная концентрация D-дефектов на расстоянии 0.1 мкм от фронта становится почти в 100 раз больше равновесной (см. рис. 4). Последнее должно приводить к высоким значениям диэлектрической проницаемости льда позади фронта кристаллизации, так как, согласно [1] за диэлектрическую проницаемость льда ответственны D-дефекты. Напомним, что опытные значения диэлектрической проницаемости в окрестности фронта кристаллизации в десятки и даже сотни раз превышают равновесное значение [7].

Аналогичным образом можно сформулировать задачу разделения заряда для процесса плавления. Для этого может быть использована энергетическая диаграмма, изображенная на рис. 1 с фазовым фронтом, движущимся справа налево. Годится система уравнений (1)–(3) с граничными условиями:

$$j_n|_{x=-0} + v(n|_{x=-0} + n_1) = j_{ni}|_{x=+0},$$

$$j_p|_{x=-0} + v(p|_{x=-0} + n_1) = j_{pi}|_{x=+0},$$

$$(j_n + j_p)|_{x=-0} = (j_n + j_p)|_{x=+0},$$

$$E|_{x=-0} = E|_{x=+0},$$

где j_n, j_p – полные потоки отрицательно и положительно заряженных носителей на основных энергетических уровнях; j_{ni}, j_{pi} – то же на возбужденных уровнях в воде, n_1 – равновесная концентрация отрицательно и положительно заряженных носителей во льду.

На рис. 3 (кривая *5*) представлена зависимость электрического потенциала плавления от скорости плавления для линейной задачи с носителями заряда – ориентационными дефектами. Согласно расчетам, лед при плавлении заряжается отрицательно. Наибольшее падение потенциала достигается в воде. Потенциал возрастает с увеличением скорости плавления и выходит на насыщение

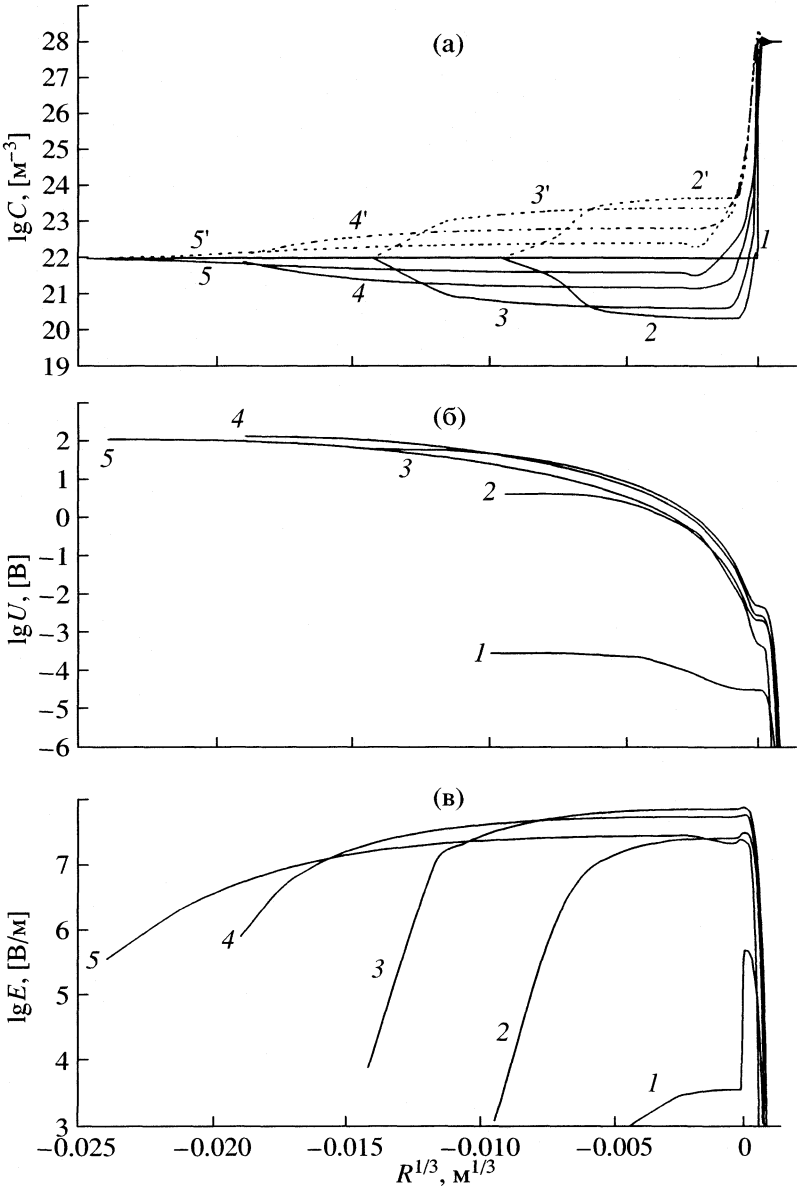


Рис. 4. Пространственное распределение полной концентрации (C) L-дефектов (сплошные кривые) и D-дефектов (пунктирные кривые) – а, потенциала кристаллизации ($F_к$) – б и напряженности электрического поля (H) – в при различных скоростях кристаллизации (v, м/с): 10^{-8} (*1*), 10^{-7} (*2*) и (*2'*), 10^{-6} (*3*) и (*3'*), 10^{-5} (*4*) и (*4'*), 4×10^{-5} (*5*) и (*5'*). Отрицательные значения оси абсцисс соответствуют льду, положительные – воде; R – расстояние до фронта кристаллизации.

при скорости $>10^{-2}$ м/с. Максимальная величина потенциала не превышает значения kT/e, т.е. несколько десятков милливольт. Этот результат согласуется с опытными данными [8].

Выражаю благодарность В.П. Мельникову за поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hobbs P.V.* Ice physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. 837 p.
2. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
3. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М: Физматгиз, 1963. 496 с.
4. *Шавлов А.В.* Лед при структурных превращениях. Новосибирск: Наука, 1996. 188 с.
5. *Шавлов А.В.* // Криосфера земли. 1998. Т. 2. № 2. С. 58.
6. *Шавлов А.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8.
7. *Качурин Л.Г., Григоров Н.О.* // Там же. 1977. Т. 51. № 7. С. 2864.
8. *Розенталь О.М., Четин Ф.Е.* Многослойное структурное упорядочение в гетерогенных процессах льдообразования. Свердловск: Изд. гос. пед. ин-та, 1974. 134 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1631–1638

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.6.26.06

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ C_nF_{2n+2} И C_nF_{2n}

© 2005 г. Л. Н. Игнатьева*, В. М. Бузник**

Российская академия наук

** Дальневосточное отделение, Институт химии Владивосток*

*** Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск*

E-mail: <ignatieva@ich.dvo.ru>

Поступила в редакцию 19.05.2004 г.

В рамках методов DFT(B3LYP) (базис 6-311+G(*d*)) и HF (базис 6-31G) выполнены расчеты геометрического строения, колебательных спектров конформеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} (n = 3–13). Из анализа полученных результатов выявлено, что, начиная с n = 5, оптимальное строение цепочечной молекулы C_nF_{2n+2} представляет собой зигзагообразную цепь с длинами связей R(C–C)=1.53–1.54 Å и R(C–F) = = 1.36–1.34 Å, сворачивающуюся в спираль с углом отклонения от плоскости 17 град. Показано, что ИК-спектры чувствительны к дефектности структуры конформера C_nF_{2n+2} и могут быть использованы для обнаружения дефектов в структуре политетрафторэтилена, связанных с появлением в цепях боковых $-CF_3$-групп. На основании присутствия в ИК-спектре полосы при 1785–1783 $см^{-1}$ сделан вывод о наличии в структуре полимера концевых олефиновых групп.

Несмотря на широкое практическое применение политетрафторэтилена (ПТФЭ), ведутся активные исследования способов модифицирования полимера с целью изменения его свойств, что может еще больше расширить области и объемы его использования. Пути модифицирования могут быть различными, включая методы теплового, радиационного, механического воздействия [1]. Для изучения влияния модификации на строение полимера активно используется метод ИК-спектроскопии. Как показали исследования, ИК-спектры образцов ПТФЭ, подверженных радиационному облучению [1–3], диспергированию термо-газодинамическим способом [4], ударному механическому воздействию [5], имеют специфические особенности: появляются новые линии, смещаются и уширяются отдельные компоненты спектра. Возникающие особенности отображают изменение микроскопического строения макромолекул полимера. Исследователи сталкиваются с проблемой однозначной и достоверной интерпретации эмпирических данных, которую можно устранить проведением квантово-химических расчетов ИК-спектров макромолекул ПТФЭ. Разумеется, что квантово-химический расчет не реален для больших макромолекул. Однако согласно литературным источникам, энергия быстрых электронов достаточна для того, чтобы привести к диссоциации C–C- и C–F-связи [6]. Из образующихся при этом радикалов должны формироваться главным образом короткоцепочечные олигомеры, расчеты электронного строения, геометрических параметров и ряда физико-химических характеристик для которых могут быть выполнены квантово-химическими методами с вполне приемлемой точностью.

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты ИК-спектров конформеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} (n = 5–13), сопоставление которых с экспериментальными данными позволяют определить природу вариации микроскопического строения макромолекул ПТФЭ при различном (главным образом радиационном) модифицирующем воздействии. Помимо спектроскопических характеристик олигомеров, проводился анализ их топологических параметров (межатомных расстояний и валентных углов).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Результаты квантово-химических расчетов существенным образом зависят от используемого расчетного метода и базиса атомных орбиталей, поэтому в работе проведен расчет ряда модельных фторуглеродных молекул, что позволило выбрать оптимальные условия расчетной процедуры и получить наиболее достоверные результаты.

В работе использовались два неэмпирических метода (ab initio): метод Хартри–Фока (HF) и метод функционала электронной плотности (DFT). В приближении HF влияние на каждый электрон остальных электронов системы заменяется действием некоторого эффективного поля. Тогда со-

Таблица 1. Расчетные значения длин связей молекулы CF_4

Метод	R(C–F), Å	Метод	R(C–F), Å
HF	1.34	MP4	1.37
HF	(1.298)	DFT(B3LYP)	1.367
MP2	1.38	DFT(B3LYP)	(1.330)

Примечание. Расчеты выполнены в базисе 6-31G, значения в скобках – расчеты выполнены в базисе 6-311 + G(*d*); экспериментальное значение R(C–F) = 1.32 Å [9].

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры молекул C_2F_6 и C_2F_4

Параметр	HF	MP4	DFT(B3LYP)	Эксперимент
C_2F_6				[10, 9]
R(C–F), Å	1.34	1.389	1.378 (1.336)	1.326
R(C–C), Å	1.51	1.54	1.530 (1.55)	1.545
θ(FCF), град	109	109	109 (109.9)	109.5
θ(FCC), град	109.9	109.9	109.9 (109.7)	109.7
C_2F_4				[9, 8]
R(C–F), Å	1.33	1.377	(1.32)	1.32
R(C–C), Å	1.30	1.33	(1.32)	1.31
θ(FCF), град	113	113.6	(113)	113
θ(FCC), град	123.5	123.2	(123.4)	123.7

Примечание. В скобках – расчеты выполнены в базисе 6-311 + + G(*d*).

стояние электрона молекулы становится функцией его координат в потенциальном поле, создаваемом остальными электронами и ядерными зарядами. Метод HF дает хорошие результаты при решении многих проблем для самых различных молекулярных систем, но обычно он используется для первого уровня расчетов: оценки структуры и колебательных частот стабильных молекул [7]. Метод имеет ограничения, вследствие пренебрежения корреляционными эффектами – учетом межэлектронного взаимодействия. Для систем и ситуаций, когда этот эффект важен, метод HF не дает удовлетворительных результатов. К таким ситуациям относится точное моделирование энергетических реакций или диссоциации связи. Существует несколько подходов, позволяющих улучшить расчеты, и лучшие результаты дает метод DFT [7], который добавляет шаг к каждой фазе расчета Хартри–Фока. Этим шагом является численное интегрирование функционала (или различных производных функционала), поэтому точность расчета зависит от числа точек, используемых при интегрировании. При удачном выборе базиса метод позволяет выполнять расчеты энергии, стабильности системы, геометрии, колебательных частот, химических сдвигов (ЯМР) с достаточной степенью точности. Необходимым условием при проведении таких расчетов, как в прочем и других, является соблюдение единых условий расчета (заданная точность расчета, используемый метод, базис и т.д.).

Опыт проведения квантово-химических расчетов для различных молекул позволяет выявить предпочтительные методы и базисы для различных типов расчетов. Однако конечным критерием адекватности полученных результатов является сопоставление с экспериментальными данными. Поэтому для выбора метода расчета и оптимального базиса в настоящей работе были выполнены тестовые расчеты геометрии и частот колебаний молекул CF_4, C_2F_4 и C_2F_6, а также колебательных спектров C_4F_{10}, C_3F_6 и C_4F_8, для которых известны соответствующие экспериментальные данные. Расчеты выполнялись в рамках методов HF, MP2 и DFT (с использованием функционала B3LYP) и базисов 6-31G и 6-311+G(*d*) по программе GAUSSIAN-03 [8]. Приведенные в табл. 1–7 результаты получены для полной оптимизации геометрии изученных систем.

Проведенные расчеты для молекулы CF_4 показали, что геометрические параметры (длины связей) в основном состоянии наилучшим образом описываются методами DFT(B3LYP,базис 6-311+G(*d*)) и HF (базис 6-31G) (ошибка ~1%) и почти с 5%-ой ошибкой в рамках методов MP2 и DFT(B3LYP) и использованием базиса 6-31G. Величина угла во всех случаях соответствовала тетраэдрическому (109 град).

Представленные в табл. 2 результаты расчетов геометрических параметров молекул C_2F_6 и C_2F_4 показывают, что не только значение длины связи C–F, но длины связей C–C и C=C, равно как и углы, вполне удовлетворительно описываются в рамках методов DFT(B3LYP) (базис 6-311+G(*d*)) и HF (базис 6-31G), поэтому тестовые расчеты колебательных спектров были выполнены главным образом с использованием этих методов.

Анализ результатов расчетов частот колебаний в ИК-спектрах фторуглеродных молекул, выполненный в рамках методов HF (базис 6-31G) и DFT(B3LYP, базис 6-311+G(*d*)), и сравнение расчетных и экспериментальных данных привели к следующим выводам. Метод DFT(B3LYP) с использованием базиса 6-311+G(*d*) описывает значения частот с ошибкой, не превышающей 2–3%. Точность расчета частот в рамках метода HF намного хуже. Ошибка при расчете для некоторых частот достигает 7%. Метод HF (базис 6-31G) завышает численные значения (особенно в области валентных колебаний C–F), но сохраняет порядок следования частот соответствующих колебаний. В таких случаях проблема решается введением

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные [9, 10, 11] значения колебательных частот молекул CF_4, C_2F_6 и C_4F_{10} ($см^{-1}$)

Координата	HF	DFT(B3LYP)	[9]
	CF_4		
δ(FCF)	628, *1.006*, (668)	571, (617, *1.02*)	632
ν_{ac}(C–F)	1428, *0.898*, (1437)	1254, (1236, *1.03*)	1283
	C_2F_6		[10]
δ(FCF)	524, *0.996*	477, (515, *1.012*)	522
δ(FCF)	714	648, (704, *1.014*)	714
ν_c(C–F)	1196, *0.933*	1085, (1097, *1.017*)	1116
ν_{ac}(C–F)	1395, *0.896*	1223, (1213, *1.030*)	1250
	C_4F_{10}		[11]
$\chi(CF_2)$ $\delta(FC^2C^3)$	221	(203)	
$\chi(CF_3)$	311, *0.942*	(287, *1.002*)	293
$\delta(CF_3)$	744, *0.978*	(722, *1.008*)	728
$\nu_{ac}(CF_3)$ $\delta(FC^3C^2)$	967, *0.931*	(887, *1.01*)	900
$\nu_{ac}(CF_2)$	1339, *0.886*	(1132, *1.048*)	1187
$\nu_{ac}(CF_3)$	1394, *0.889*	(1199, *1.034*)	1240
$\nu(C^2–C^3)$	1441, *0.961*	(1224, *1.13*)	1385
$\nu(C^2–C^3)$ $\nu(CF_3)$	1445, *0.960*	(1270, *1.09*)	1388

Примечание. Расчеты выполнены в базисе 6-31G, значения в скобках – расчеты выполнены в базисе 6-311 + G(*d*), курсивом даны корректирующие коэффициенты. В случае MP4 для CF_4 значения δ(FCF) = 569, ν_{ac}(C–F) = 1278.

Таблица 4. Расчетные (6-31G) и экспериментальные значения частот колебаний связи C=C в молекулах C_3F_6 и C_4F_8 ($см^{-1}$)

Соединение	HF	HF – 0.879	DFT(B3LYP)	DFT(B3LYP) – 0.984	Эксперимент	Литература
CF_3CFCF_2	2041	1792	1824	1794	1795	[12]
$CF_3CF_2CFCF_2$	2034	1787	1813	1783	1780	[13]
$CF_3CCF_2CF_3$	1965	1755	1785	1756	1755	[14]
$CF_2CFCFCF_2$	1990	1749	1764	1741	1740	[13]

корректирующих коэффициентов, обычно используются усредненные значения коэффициентов, для метода HF – 0.893, для DFT(B3LYP) – 0.961 [7].

Сложность в проведении расчетов колебательных спектров заключается еще и в том, что разные области спектра описываются с неодинаковой точностью. Это относится к обоим используемым методам. Точность значений частот, полученных в рамках обоих методов расчета, существенно зависит от типа колебаний. Частоты деформационных колебаний, как и ожидалось, близки к экспериментальным значениям. Наибольшая ошибка прослеживается для частот асимметричных валентных колебаний C–F. Сложность ситуации усугубляется тем, что величина корректирующих коэффициентов несколько изменяется в зависимости от области спектра (типа колебаний). Эта трудность обходится следующими путями. Можно определить усредненные значения коэффициентов для каждого типа колебаний. Это даст возможность предсказать усредненный колебательный спектр. Если решаемая задача позволяет ограничиться узкой областью спектра, то следует либо использовать корректирующие коэффициенты, которые в узкой области имеют близкие значения, либо подобрать метод расчета и базис, который для данного типа колебаний дает наиболее близкие к эксперименту результаты.

Например, расчеты для молекул C_3F_6, C_4F_8, C_4F_6 (рис. 1) позволили найти значения корректирующих коэффициентов для значений частот связей C=C, полученных в расчетах рассматриваемых олигомеров: методом HF – 0.879 методом DFT – 0.984.

Таким образом, проведенное исследование показало неплохое согласие с экспериментом при описании геометрических и спектроскопических характеристик (при разумных затратах машинного времени) при использовании метода DFT(B3LYP) с

Таблица 5. Расчетные значения длин связей (R, Å), углов (θ, град) в цепочечных $C_nF_{2n+2}(t)$ и разветвленных $C_nF_{2n+2}(d)$ соединениях

Параметр	C_5F_{12}	C_5F_{12}(d)	C_6F_{14}	C_6F_{14}(d)	C_7F_{16}	C_7F_{16}(d)	C_8F_{18}	C_8F_{18}(d)
$R(C^2–F)$	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
$R(C^3–F)_к$	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
$R(C^1–F)$		1.37		1.37		1.37		1.37
$R(C^3–F)$		1.33		1.33		1.33		1.33
$R(C^2–C^2)$	1.56		1.56		1.57	1.56	1.57	1.57
$R(C^2–C^3)_к$	1.56	1.57	1.56		1.56	1.57	1.56	1.57
$R(C^1–C^3)$		1.57		1.57		1.57		1.57
$R(C^2–C^1)$		1.58		1.59		1.59		1.59
$θ(FC^2F)$	109	107	109	109	109	109	109	109
$θ(FCF)_к$	109	109	109	109	109	109	109	109
$θ(FC^3F)$		108.7		107		108.7		108.7
$θ(FC^1C^3)$		106		105		105.7		106
$θ(CCC^3)_к$	115	116	115	120	115	119	115	115
$θ(C^3C^1C^2)$		113		114.7		111.6		114
θ(CCCC)	162.8	136	162.9	169.6	162.9	176	162.8	168
				163		168		166

базисом 6-311+G(d), поэтому дальнейшие расчеты были выполнены в основном этим методом. В области частот валентных колебаний вводились корректирующие коэффициенты. Метод HF (базис 6-31G) использовался для сравнения и для наиболее длинных (из рассчитываемых) олигомеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов олигомеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} (n = 5–13) были использованы для ответа на ряд конкретных вопросов, возникших в ходе исследования ПТФЭ после его радиационной обработки. При облучении ПТФЭ в ИК-спектре появляется ряд новых полос, в частности, при 986 или 1785 см$^{-1}$ [2, 3, 15], происхождение которых интерпретируется не всегда однозначно. Область расположения полосы при 986 см$^{-1}$ дает возможность отнести ее к колебаниям трифторметильной группы [2, 3]. Неясным остается место нахождения этой группы в макромолекуле, а, следовательно, и природа происходящего процесса: деструкция с увеличением вследствие этого числа концевых трифторметильных групп или образование дефектов – боковых ветвей.

Таблица 6. Рассчитанные значения частот колебаний в ИК-спектрах конформеров C_nF_{2n+2} (см$^{-1}$)

Координата	C_5F_{12}		C_6F_{14}		C_7F_{16}	C_8F_{18}
	HF	DFT	HF	DFT	HF	HF
ν^*_{C-C} $\nu_{C-F}(CF_2)$*	1340	1344	1350	1353	1376	1371
$\nu_{C-F}(CF_3)$*	1254	1261	1250	1257	1248	1251
$\nu_{C-F}(CF_2)$*	1230	1232	1152	1154	1154	1156
$\gamma(CF_3)$ $\gamma(CF_2)$	870	828	727	712	724	723
$\gamma(CF_3)$ $\gamma(CF_2)$	729	721	662	658	671	676
$\chi(CF_3)$	311	293	289	291	289	290
$\chi(CF_2)$	220	210	205	209	206	310

Примечание. Звездочкой отмечены значения частот с учетом корректирующих коэффициентов.

Расчеты олигомеров C_5F_{12}, C_6F_{14}, C_7F_{16} и C_8F_{18} были выполнены для цепочечной (t) и разветвленной (d) конформаций (рис. 2). Мы проследили изменения геометрии и ИК-спектров при удлинении цепи и конформации олигомера. В табл. 5 приведены полученные в расчетах значения геометрических параметров для олигомеров C_nF_{2n+2} различной конфигурации и длины.

Выполненные расчеты дают несколько заслуживающих внимания результатов.

Значения длин связей и углов близки к экспериментальным значениям для ПТФЭ [15–17]. Удлинение цепи, согласно выполненным расчетам, не приводит к заметному изменению длин связей и углов в рассматриваемых системах. Вариация углов между связями С–С составляют 115–114 град, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной 116 град для ПТФЭ [17]. Величина двугранного (диэдрического) угла СССС, начиная с пятифрагментной молекулы, составляет 163 град. Полученное значение полностью совпадает с экспериментальным [17] и расчетным значениями

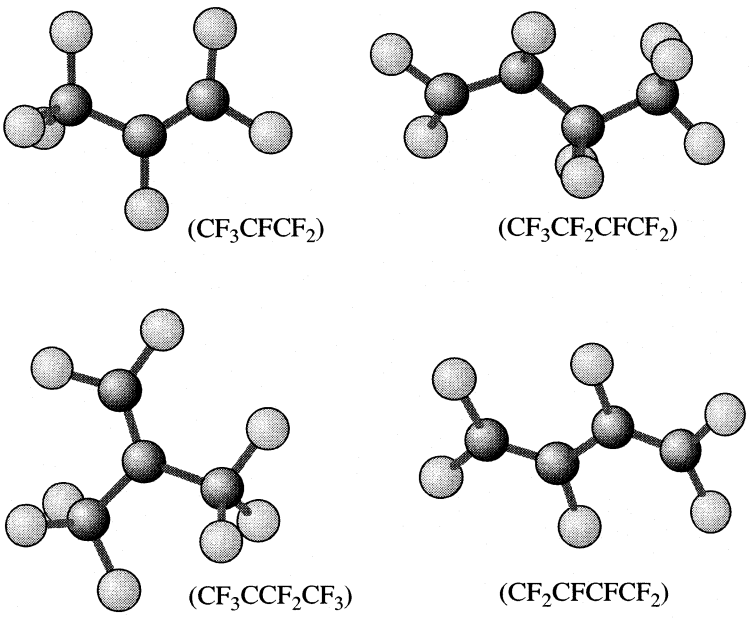


Рис. 1. Модели тестовых молекул, C_3F_6, C_4F_8 и C_4F_6.

для ПТФЭ [15]. Считается, что такую форму молекула принимает в связи с тем, что атомы фтора имеют большой ван-дер-ваальсовый радиус и поворот каждой связи C–C на ~17 град увеличивает расстояние между двумя атомами углерода, разделенных третьим углеродным атомом, уменьшая, тем самым, отталкивание между атомами фтора. Действительно, согласно выполненным расчетам [18], при скручивании цепи в спираль расстояние между названными атомами углерода увеличивается на 0.07 Å, а между атомами фтора, связанными с этими атомами, – на 0.25 Å, и это дает выигрыш в энергии ~6 ккал/моль.

В табл. 6 представлены значения частот полос, характеризующихся наибольшей интенсивностью по каждой группе (рис. 3а–г). Согласно данным табл. 6, ни группа полос в области 1300–1100 $см^{-1}$, характеризующих валентные колебания ν(C–C) и ν(C–F) внутрицепочечных группировок CF_2 и концевых CF_3 групп, ни полосы, характеризующие деформационные и внеплоскостные колебания группировок в цепи и цепи в целом (область 700 $см^{-1}$ и ниже), не показывают какой-либо закономерности изменений частот при удлинении цепи.

Перераспределение интенсивностей полос, наблюдаемое в ИК-спектрах олигомеров, по мере удлинения цепи (рис. 3), связано с изменением по мере удлинения цепи соотношения вкладов в каждую из полос деформационных и даже внеплоскостных колебаний $\gamma(CF_3)$, $\gamma(CF_2)$ и $\chi(CF_2)$.

Наиболее характерным отличием ИК-спектров конфигураций *t* и *d* является наличие полосы в области 980–995 $см^{-1}$ (с учетом шкалирующего коэффициента) в ИК-спектрах разветвленных (*d*) и отсутствие таковой в ИК-спектрах цепочечных (*t*) конформеров (рис. 3). Согласно сделанным на основании расчетов отнесениям, эта полоса характеризует валентные колебания боковой трифторметильной группы, и как следует из рис. 3 в ИК-спектре хорошо заметна.

Если обратиться к экспериментальным данным, то в ИК-спектре стандартного ПТФЭ, построенного из цепей C_nF_{2n+2}, в области 980–995 $см^{-1}$ полосы действительно отсутствуют [19, 20]. На-

Таблица 7. Значения частот валентных колебаний C=C в олигомерах C_nF_{2n} ($см^{-1}$)

Соединение	HF-0.879	DFT(B3LYP)-0.984
t-C_6F_{10}	1780	
$CF_3CF_2CF_2CFCF_2$	1785	1783
$CF_3CCF_3CFCF_3$	1717	1705
$CF_3CF_2CCF_2CF_3$	1756	1734
$CF_3CF_2CFCFCF_3$	1761	
$CF_2CF(CF_2)_2CFCF_2$	1785	1783
$CF_3(CF_2)_2CFCF_2$	1787	1783
$CF_2CF(CF_2)_2CFCF_2$	1785	1783
$CF_3(CF_2)_4CFCF_2$	1787	1783
$CF_3(CF_2)_5CFCF_2$	1787	
$CF_3CF_2CCF_2CF_2CF_3$	1759	1736
$CF_3(CF_2)_2CCF_2(CF_2)_2CF_3$	1753	
$CF_3(CF_2)_{10}CFCF_2$	1787	
$CF_3(CF_2)_5CCF_2(CF_2)_4CF_3$	1753	
$CF_3(CF_2)_nCFCF_2$	1785 [3, 15]	

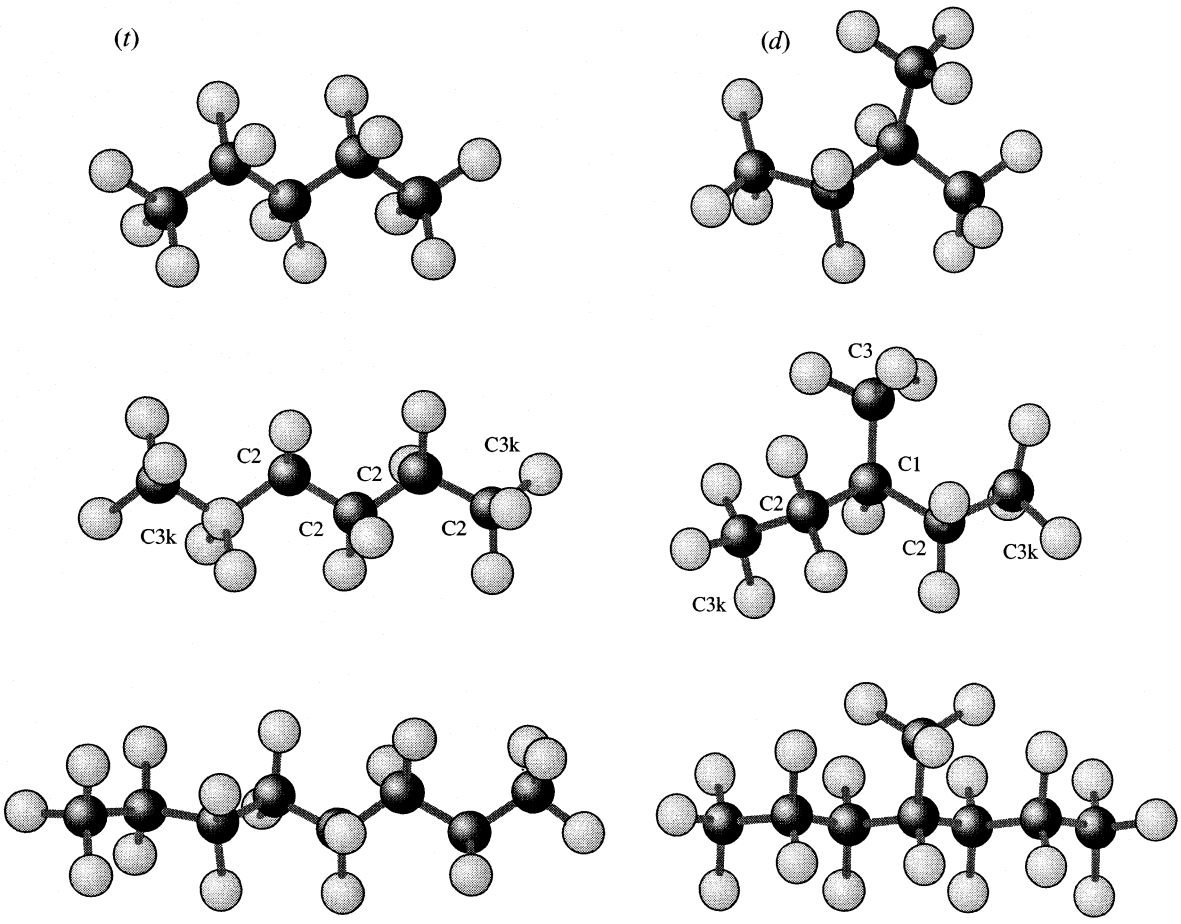


Рис. 2. Модели олигомеров C_5F_{12}, C_6F_{14} и C_8F_{18} в цепочечной (*t*) и разветвленной (*d*) конформациях.

против, в ИК-спектрах облученных образцов ПТФЭ [2, 3] или ультрадисперных модификаций ПТФЭ (УПТФЭ), полученных термогазодинамическим методом [4], в большинстве случаев четко идентифицируется полоса при 986 $см^{-1}$. Результаты расчета подтверждают обоснованность отнесения этой полосы к колебаниям $–CF_3$-групп и позволяют уточнить место нахождения этой $–CF_3$-группы, а именно, в боковой ветви. Это, на первый взгляд, небольшое уточнение кажется нам немаловажным, поскольку позволяет идентифицировать наличие разветвлений (дефектов) в структуре обсуждаемых материалов, что может привести к изменению, супрамолекулярного строения и, соответственно, свойств полимера.

Появление дефектов (боковых разветвлений в цепях), вследствие замещения одного из атомов фтора в цепи на фрагмент $–CF_3$, как показали расчеты, приводит к перераспределению электронных зарядов в системах, а именно к заметному увеличению электронной плотности на атоме углерода, к которому присоединяется боковая трифторметильная группировка [18]. Отталкивание ближайших к этому атому атомов углерода и фтора приводит к появлению в структурах более длинных C–C-связей, удаленного атома фтора и изменению диэдрического угла, т.е. скрученности спирали (табл. 5). Таким образом, в месте присоединения $–CF_3$-группы происходит искажение цепи. Эти факторы могут приводить к изменению гибкости, регулярности, а, следовательно, и кристалличности полимера. Это согласуется с выявленной в [21] корреляцией между появлением в ИК-спектрах УПТФЭ полосы при 986 $см^{-1}$ и возрастанием доли аморфной составляющей в образцах.

Появление в ИК-спектре ПТФЭ после облучения высокочастотной полосы при 1785–1783 $см^{-1}$ указывает на образование двойных связей в структуре полимера. Однако эти двойные связи могут быть внутрицепочечными, в боковых ветвях или концевыми.

Для уточнения отнесения обсуждаемой полосы при 1785–1783 $см^{-1}$, чаще всего наблюдаемой в ИК-спектрах облученных образцов ПТФЭ, были выполнены расчеты олигомеров с концевой олефиновой группировкой и двойной C=C связью, расположенной в различных местах цепи. Значе-

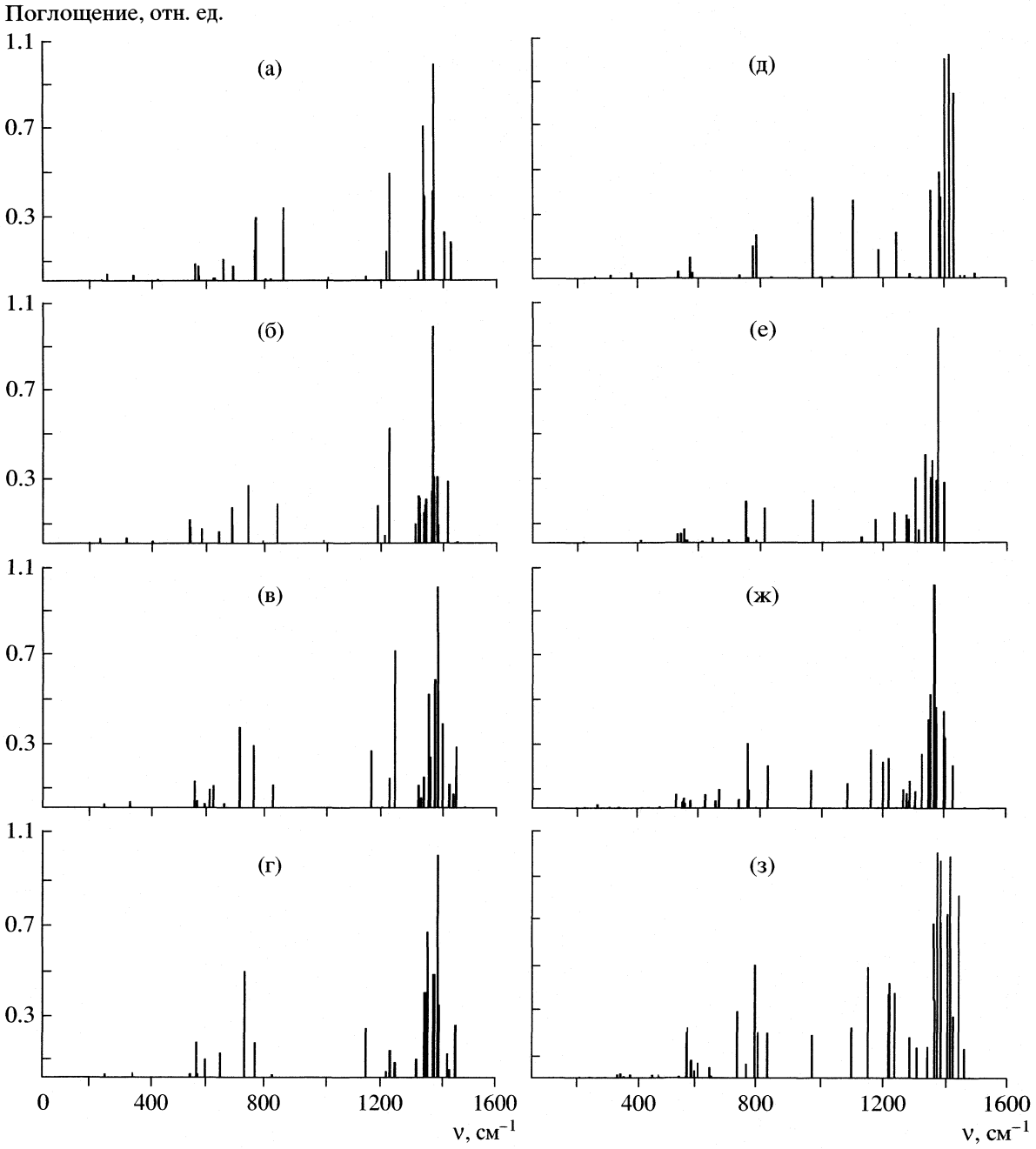


Рис. 3. Рассчитанные ИК-спектры цепочечных олигомеров: C_5F_{12} (а), C_6F_{14} (б), C_7F_{16} (в), C_8F_{18} (г) и разветвленных олигомеров: C_5F_{12} (д), C_6F_{14} (е), C_7F_{16} (ж), C_8F_{18} (з).

ния частот валентных колебаний таких группировок приведены в табл. 7. Как следует из расчетов значение частоты колебаний связи C=C в существенной мере зависит от места расположения этой связи в цепи. ИК-спектры олигомеров с концевой олефиновой группой (–CF=CF_2), согласно результатам расчетов, должны характеризоваться наличием полосы при 1783 (1785–1787 для метода HF) см$^{-1}$. Причем положение полосы не изменяется при удлинении цепи. Данный факт согласуется с нечувствительностью геометрических параметров олефиновой группы к удлинению цепи. Во всех изученных случаях длина связи C=C имеет значение 1.330 Å, C–F_k – 1.312 Å, C_1–F – 1.341 Å. В то время как в случае группировки >C = CF_2 (боковое ответвление) длина связи C=C несколько увеличивается (1.334 Å). Полоса, характеризующая это колебание, располагается почти на 30 см$^{-1}$ ниже. Колебание внутрицепочечной двойной связи C=C неактивно в ИК-спектре, однако при несим-

метричном окружении (например –CF–C<), полоса, характеризующая это колебание, активна, но располагается еще ниже, чем колебание двойной связи в боковой ветви. Таким образом, проведенные расчеты показали, что появление полосы при 1785–1783 $см^{-1}$ в ИК-спектрах ПТФЭ при облучении отражает структурные изменения, связанные с образованием концевых олефиновых групп.

Анализ данных табл. 7 дает еще один заслуживающий внимания результат. Расчеты, выполненные в рамках метода HF, приводят к тем же выводам, что и расчеты в рамках метода DFT. С учетом корректирующих коэффициентов полученные значениям частот очень близки, что является примером возможности использования метода HF для работ подобного рода, причем со значительно меньшими затратами машинного времени даже при расчетах крупных конформеров, например $C_{13}F_{26}$.

Работа выполнена по междисциплинарному интеграционному проекту СО РАН и ДВО РАН № 159.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фторполимеры / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Мир, 1975. 448 с.
2. *Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1999. B 151. P. 222.
3. *Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 157.
4. *Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Салдин В.И. и др.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 69.
5. *Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М.* // Там же. 2002. Т. 43. № 5. С. 821.
6. *Mishra R., Tripathy S.P., Dwivedi A.K. et al.* // Radiation measurement. 2003. V. 37. P. 247.
7. *Foresman J.F., Frisch E.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 1996. Gaussian, Inc. USA. 302.
8. *Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T.A., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Chalcombe M., Peng C.Y., Yaala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewarts J.P., Head-Gordon M., Gonzales, Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B 04. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003. C.
9. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
10. *Rothlisherger U., Laasonen K., Klein M.L, Sprik M.* // J. Chem. Phys. 1996. 104. № 10. P. 3692.
11. *Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. 1992. 96. P. 3698.
12. *Edgell W.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2816.
13. *Haszeldine R.N.* // J. Chem. Soc. 1952. C. 4423.
14. Фтор и его соединения / Под ред. Дж. Саймонса. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, Т. 2. 496 с.
15. *Napolitano R., Puccariello R., Villani V.* // Macromol. Chem. 1990. V. 191. P. 2755.
16. *Baneriea A., Taylor P.L.* // J. Appl. Phys. 1982. 53. № 10. P. 6532.
17. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторпласты. М.: Химия, 1978. 230 с.
18. *Игнатьева Л.Н., Белолипцев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 631.
19. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
20. *Cutler D.J., Hendra P.J., Rakankar R.R., Gadby M.E.A.* // Polymer. 1981. 22. P. 726.
21. *Игнатьева Л.Н, Цветников А.К., Горбенко О.И. и др.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1639–1643

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.317

СТРУКТУРА ТЕНЗОРА ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ДВУХФАЗНОЙ УПРУГОЙ СРЕДЫ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2005 г. М. А. Гузев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт автоматики и процессов управления, Владивосток

E-mail: guzev@iacp.dvo.ru

Поступила в редакцию 21.06.2004 г.

При отсутствии диссипации на межфазной поверхности в условиях термического равновесия получено условие непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала в динамическом случае. Показана неоднозначность введения тензора химического потенциала в теории локального химического потенциала. В рамках теории абсолютного химического потенциала предложено термодинамически корректное определение тензора химического потенциала для двухфазной модели сплошной среды.

Еще Гиббс показал [1], что для растворимого твердого тела, находящегося в состоянии механического и химического равновесия со своими растворами при разных давлениях, должно выполняться условие равенства химических потенциалов в соприкасающихся фазах. Полученные им условия равновесия показывают, что введенный им химический потенциал неподвижного компонента зависит от выбора положения границы твердого тела. Хотя Гиббс не указал на целесообразность введения понятия тензора химического потенциала, но оно естественным образом вводится в теории гетерогенных фазовых равновесий многокомпонентных веществ [2], а также при исследовании направленного характера физико-химических превращений в материалах (см. [3] и ссылки там). В первом случае соответствующий подход принято называть теорией локального химического потенциала, а во втором – теорией абсолютного химического потенциала. Во второй теории в отличие от первой химический потенциал рассматривается как тензорный объект вне зависимости от наличия выделенной поверхности. Тем не менее, в квазистатическом приближении оба подхода дают одинаковое определение тензора химического потенциала.

Но наряду с квазистатическими фазовыми превращениями целесообразно проанализировать условия фазового равновесия в динамическом случае. Интуитивно ясно, что условие непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала остается. Но учет динамики среды может изменить определение тензора химического потенциала. В связи с этим следует указать работу [4], в которой для частного случая, соответствующего жидким или газообразным фазам, вводится обобщённый химический потенциал

$$X = \psi + (L - v_n)^2/2, \qquad (1)$$

где ψ – термодинамический потенциал Гиббса, L – скорость движения межфазной поверхности относительно наблюдателя, v^i – компоненты скорости, $v_n = v^k n_k$, n_k – компоненты внешней (по отношению к одной из фаз) единичной нормали к поверхности разрыва, а по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. В [4] показано, что в отсутствие диссипации на межфазной поверхности в условиях термического равновесия обобщенный химический потенциал X остается непрерывным на границе раздела фаз.

В данной работе на основе теории локального химического потенциала вводится тензор химического потенциала двухфазной упругой среды в динамическом случае. Показано, что этот тензор определяется неоднозначно. Решение проблемы выбора тензора химического потенциала в динамическом случае предлагается на основе теории абсолютного химического потенциала.

СООТНОШЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Хорошо известно [2, 5], что в условиях термического равновесия и отсутствия источников энергии, энтропии и несовместности деформаций на границе раздела фаз упругой среды справедли-

вы следующие соотношения для скачков кинематических и термодинамических характеристик в эйлеровых переменных:

$$[\rho(L - v_n)] = 0, \quad (2)$$

$$[\rho(L - v_n)v^i] + [\sigma_{ik}]n_k = 0, \quad (3)$$

$$[\rho(L - v_n)(u + |\mathbf{v}|^2/2)] + [\sigma_{ik}v^i]n_k = [J_k^{(q)}]n_k, \quad (4)$$

$$[\rho(L - v_n)s] = [J_k^{(q)}]n_k/T, \quad (5)$$

$$[\rho(L - v_n)F_k^i] + [\rho v^i F_k^j]n_j = 0. \quad (6)$$

Символ $[f] = f|_+ - f|_-$ обозначает скачок величины f на сторонах поверхности разрыва, ρ – плотность среды, σ_{ik} – тензор напряжений Коши, $J_k^{(q)}$ – компоненты вектора потока тепла, u и s – массовая плотность внутренней энергии и энтропии соответственно, T – абсолютная температура, F_k^i – компоненты градиента деформации.

Из (2) следует, что $\rho(L - v_n) = m = \text{const}$. Исключая из (4), (5) нормальную компоненту вектора теплового потока, имеем

$$m[(f + |\mathbf{v}|^2/2)] + [\sigma_{ik}v^i]n_k = 0, \quad (7)$$

где $f = u - Ts$ – массовая плотность энергии Гельмгольца сплошной среды. Опуская математические вычисления, которые сводятся к преобразованию слагаемых в соотношении (7) с помощью формулы $[ab] = [a]b|_- + [b]a|_+$, получаем условие

$$m[f] - \frac{m}{|\mathbf{S}|^2}[F_k^i S_k n_j \sigma_{ji}] + \frac{m^3}{2|\mathbf{S}|^4}[F_k^i S_k F_q^i S_q] = 0, \quad (8)$$

в котором компоненты $S_k = \rho F_k^j n_j$ образуют вектор $\mathbf{S}$. Используя (6), легко показать, что $[\mathbf{S}] = 0$, тогда (8) является условием непрерывности нормальной компоненты тензора X_i^j:

$$m[n_i X_i^j n_j] = 0, \quad (9)$$

$$X_i^j = \frac{g^{jk}x_{ik}}{g^{pq}n_p n_q}, \quad g^{ij} = F_k^i F_k^j,$$
$$x_{ik} = -\frac{\sigma_{ik}}{\rho} + \delta_{ik}f + m^2\frac{g^{ik}}{2\rho^2 g^{pq}n_p n_q}. \quad (10)$$

Переход к квазистатическому приближению соответствует пренебрежению первым слагаемым по сравнению со вторым в уравнении для импульсов (3). Это означает, что в данном приближении не учитывается последний вклад в x_{ik}, тогда из (9), (10) следует непрерывность нормальной компоненты эйлерова тензора химического потенциала:

$$[n_i \Psi_i^j n_j] = 0, \quad \Psi_i^j = \frac{g^{jk}\psi_{ik}}{g^{pq}n_p n_q},$$
$$\psi_{ik} = -\frac{\sigma_{ik}}{\rho} + \delta_{ik}f. \quad (11)$$

При этом тензор ψ_{ik} совпадает с симметричным тензором химического потенциала Боуэна [6], а непрерывность нормальной компоненты тензора Ψ_i^j является условием обращения в нуль ведущего слагаемого в (9) при разложении по параметру $m \longrightarrow 0$.

Для модели газа-жидкости тензор напряжений равен $\sigma_{ik} = -\delta_{ik}p$, где p – давление, тогда из (11) вытекает классическое условие равновесия фаз Гиббса

$$[p/\rho + f] = 0.$$

Другой предельный случай соотношений (9), (10) для газа–жидкости можно получить в одномерной модели. Прямым вычислением легко убедиться, что условие (9) эквивалентно непрерывности обобщенного химического потенциала (1) на границе раздела фаз.

Таким образом, соотношение (9) можно рассматривать как условие непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала X_i^j (10) на границе раздела фаз упругой среды при учете ее динамики.

НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ ВЫБОРА ТЕНЗОРА ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Определение (10) для тензора химического потенциала неоднозначно, поскольку допустимо любое преобразование вида $X_i^j \longrightarrow X_i^j + f_i\tau^j$ (τ^j – компоненты касательного вектора к поверхности разрыва, f_i – компоненты произвольного вектора), не меняющее условия непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала. С другой стороны, существуют преобразования для тензора x_{ik}, сохраняющие условие непрерывности нормальной компоненты тензора

X_i^j. Действительно, если ввести тензоры y_{ik}, Y_i^j вместо x_{ik}, X_i^j согласно формулам

$$y_{ik} = -\frac{\sigma_{ik}}{\rho} + \delta_{ik}\left(f + m^2\frac{g^{pq}g^{sq}n_p n_s}{2\rho^2 g^{pq}n_p n_q}\right),$$
$$Y_i^j = \frac{g^{jk}y_{ik}}{g^{pq}n_p n_q}, \qquad (12)$$

то нетрудно проверить, что $[n_i Y_i^j n_j] = [n_i X_i^j n_j] = 0$, т.е. нормальная компонента тензора Y_i^j остается непрерывной.

Переход от x_{ik} к y_{ik} является принципиальным при определении тензора химического потенциала. Дело в том, что анизотропия тензора x_{ik} определяется анизотропией тензора напряжений σ_{ik} и обратного метрического тензора g^{ik}, а анизотропия y_{ik}, как следует из (12), определяется анизотропией только тензора напряжений. С точки зрения физики, тензор напряжений является характеристикой внутреннего механического состояния среды, а обратный метрический тензор характеризует деформацию среды. Известно [3], что влияние механического состояния материала на химические и физико-химические превращения в нем изучается в механохимии. Соотношения (10), (12) показывают, какую структуру может иметь тензор химического потенциала упругой среды и, в конечном счете, химическое сродство. Поскольку последнее влияет на скорость химической реакции, то знание правильной структуры тензора химического потенциала необходимо при моделировании процессов в материалах.

Заметим, что контроль структуры тензора химического потенциала по известным предельным случаям, например, для модели газа–жидкости в динамическом случае [4] или для упругой среды в квазистатическом приближении [2, 5] не позволяет осуществить выбор между X_i^j и Y_i^j в ситуации общего положения, поскольку для них предельные результаты одинаковы. Подход к решению этой проблемы возможен на основе теории абсолютного химического потенциала [3]. В работе [3] предлагается придать изменению числа молей направленный характер, тогда возникающая анизотропия тензора химического потенциала определяется анизотропией тензора напряжений. Ниже показано, что этот результат справедлив в динамическом случае для модели двухфазной упругой среды.

МОДЕЛЬ СПЛОШНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СРЕДЫ

Система балансовых уравнений сохранения для сплошной двухфазной среды включает закон сохранения массы, импульса, энергии и энтропии [7]:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial j^k}{\partial x^k} = 0, \quad \frac{\partial j^i}{\partial t} + \frac{\partial\Pi^{ik}}{\partial x^k} = 0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial Q^k}{\partial x^k} = 0, \quad \frac{\partial\rho s}{\partial t} + \frac{\partial J^k}{\partial x^k} = D, \quad D \geq 0.$$

Здесь $j^k = \rho_1 v_1^k + \rho_2 v_2^k$ – поток массы, равный сумме потоков масс, связанных с каждой из фаз. Коэффициенты ρ_1 и ρ_2 являются плотностями каждой из фаз и их сумма равна плотности материала: $\rho = \rho_1 + \rho_2$. Величина $\Pi^{ik} = \rho_1 v_1^i v_1^k + \rho_2 v_2^i v_2^k - \sigma^{ik}$ определяет тензор плотности потока импульса, Q^k и J^k – компоненты вектора потока энергии и вектора потока энтропии, D – диссипативная функция. К приведенным уравнениям необходимо добавить еще уравнение для скорости v_2^k второй фазы и величины, характеризующей деформации материала. Уравнение для скорости v_2^k представим в виде

$$\frac{\partial v_2^k}{\partial t} + v_2^i\frac{\partial v_2^k}{\partial x^i} = I^k,$$

где мы ввели источник для второй фазы. В качестве характеристики деформации двухфазной среды выбран метрический тензор g_{ij}, который в процессе движения изменяется следующим образом [8]:

$$\frac{\partial g_{ij}}{\partial t} + u^k\frac{\partial g_{ij}}{\partial x^k} + g_{ik}\frac{\partial u^k}{\partial x^j} + g_{jk}\frac{\partial u^k}{\partial x^i} = 0.$$

Тензор g_{ij} характеризует деформацию материала в целом, поэтому u^k рассматриваются как компоненты среднемассовой скорости движения смеси: $u^k = j^k/\rho$.

Если предположить, что в твердом теле, наряду с компонентами решетки, присутствуют подвижные компоненты, свободно перемещающиеся по всему объему решетки, то при построении балансовых соотношений необходимо ввести плотность одной из фаз в качестве дополнительного параметра модели. В этом случае закон сохране-

ния массы для первой фазы выражается уравнением

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho_1 v_1^k}{\partial x^k} = -\frac{\partial i^k}{\partial x^k},$$

где i^k – плотность потока первой фазы.

Постулирование балансовых уравнений – первый этап при формулировке модели. Второй постулат – требование галилеевой инвариантности уравнений. С этой целью перейдем в систему отсчета K_0, в которой вторая фаза покоится. Значения потока массы и энергии в системе отсчета наблюдателя связаны с их значениями в системе K_0 следующими известными из механики [9] формулами преобразования:

$$j^k = \rho v_2^k + j_0^k, \quad j_0^k = \rho_1 w^k,$$
$$w^k = v_1^k - v_2^k, \quad E = \rho|\mathbf{v}_2|^2/2 + j_0^k v_2^k + E_0.$$

Конкретный выбор модели определяется заданием связи энергии E_0 с некоторым набором кинематических и термодинамических характеристик. Полагаем, что энергия E_0 рассматривается как функция компонент метрического тензора g_{ij}, удельной энтропии s, потока массы j_0^k, плотности первой фазы ρ_1 и удовлетворяет термодинамическому соотношению

$$dE_0 = \mu^{ij} dg_{ij} + Td(\rho s) + w^k dj_0^k + \mu_1 d\rho_1.$$

Рассмотрим следствия системы сформулированных уравнений для некоторых случаев. Пусть $D = 0$, а энергия $E_0 = E_0(s, g, j_0^k)$, где g – детерминант тензора g_{ij}. Если ввести плотность в виде $\rho = \rho_0 g^{1/2}$, то, используя тождество $\partial g/\partial x^k = g g^{ij} \partial g_{ij}/\partial x^k$, нетрудно показать, что $2\mu^{ij} = \rho\mu g^{ij}$. Тогда соотношения для кинематических и термодинамических характеристик совпадают с соответствующими формулами в модели сверхтекучего гелия [9], а функция μ является химическим потенциалом, который определяет источник для второй фазы $I^k = -\partial\mu/\partial x^k$.

Другой бездиссипативный случай соответствует модели двухфазной упругой сплошной среды. Для нее энергия $E_0 = E_0(s, g_{ij}, j_0^k)$, тензор μ^{ij} и источник для второй фазы I^k определяются формулами

$$\mu^{ij} = \frac{1}{2} g^{ik} \rho \mu_k^j, \quad \mu_k^j = \left[-\frac{\sigma_k^j}{\rho} + \delta_k^j (e_0 - Ts - c_1 |\mathbf{w}|^2) \right],$$
$$I^k = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Gamma_q^k}{\partial x^q} - \frac{1}{\rho} g_{ij} \frac{\partial \mu^{ij}}{\partial x^k}, \quad \Gamma_i^j = \delta_i^j \mu^{ks} g_{ks} - 2\mu^{kj} g_{ki}, \tag{13}$$

в которых e_0 – массовая плотность энергии в системе отсчета K_0, c_1 – концентрация первой фазы. Пусть фазы находятся в механическом равновесии. Если выбрать в твердом теле поверхность, нормаль к которой соответствует одному из главных направлений тензора напряжений σ_k^j, то значение μ_k^k на этой поверхности равно

$$\mu_k^k = u_0 - Ts - \sigma_k^k/\rho. \tag{14}$$

В работе [3] показано, что правую часть соотношения (14) можно понимать как главное значение тензора химического потенциала μ_j^i неподвижного компонента твердого тела. Следовательно, формула (13) определяет тензор химического потенциала для модели двухфазной упругой среды при относительном движении фаз. Из нее также видно, что в динамическом случае анизотропия тензора химического потенциала обусловлена только анизотропией тензора напряжений.

Пусть $E_0 = E_0(s, g_{ij}, j_0^k, \rho_1)$ и диссипативные процессы в среде определяются переносом массы первой фазы. В механохимии [3] этот случай соответствует присутствию подвижных компонентов, перемещающихся по всему объему среды. Тензор μ^{ij} дается формулой

$$\mu^{ij} = \frac{1}{2} g^{ik} \rho \mu_k^j,$$
$$\mu_k^j = \left[-\frac{\sigma_k^j}{\rho} + \delta_k^j (e_0 - Ts - c_1 |\mathbf{w}|^2 - c_1 \mu_1) \right]. \tag{15}$$

Физический смысл функции μ_1 можно понять, если рассмотреть механическое равновесие фаз. Выбирая в твердом теле поверхность, нормаль к которой соответствует одному из главных направлений тензора напряжений σ_k^j, имеем

$$\mu_k^k = u_0 - Ts - \sigma_k^k/\rho - c_1\mu_1. \tag{16}$$

Соотношение (16) является обобщением (14) на случай присутствия подвижных компонентов в твердом теле. При этом величина μ_k^k совпадает с главным значением тензора химического потенциала μ_j^i неподвижного компонента твердого тела, а μ_1 является химическим потенциалом подвижного компонента [3]. Значит, при наличии подвижных компонентов формула (15) определяет тензор химического потенциала для двухфазной сплошной среды в динамическом случае. Формула (15), как и (13), наглядно демонстрирует, что

анизотропия химического потенциала обусловлена только анизотропией тензора напряжений.

В заключение отметим, что дальнейшее обобщение полученных соотношений для более широкого класса моделей требует конкретизации как структуры энергии E_0, так и диссипативной функции D. Поэтому объединение усилий исследователей, работающих в разных областях, детальный анализ экспериментов, в которых проявляются анизотропные свойства материалов, будет способствовать дальнейшему развитию представлений о природе химического потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-01-01134), Фонда содействия отечественной науке и гранта Президента РФ (код проекта МД-362.2003.05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. *Еремеев В.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1827.
3. *Русанов А.И.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 3. С. 353–382.
4. *Трускиновский Л.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 256. № 2. С. 306.
5. *Кондауров В.И.* // Прикладная математика и механика. 2004. Т. 68. № 1. С. 73.
6. *Bowen R.M.* // Arch. Rat. Mech. Anal. 1967. V. 24. № 5. С. 370.
7. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
8. *Годунов С.К., Роменский Е.И.* Элементы механики сплошной среды. Новосибирск: Научная книга, 1998. 280 с.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1644–1648

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.2:535.34

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АТМОСФЕРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ВОДЫ

© 2005 г. А. Е. Галашев*, О. Р. Рахманова*, В. Н. Чуканов**

Российская академия наук, Уральское отделение

* *Институт теплофизики, Екатеринбург*

** *Институт промышленной экологии, Екатеринбург*

E-mail: galashev@ecko.uran.ru

Поступила в редакцию 19.07.2004 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны частотные спектры диэлектрической проницаемости кластеров воды, спектры поглощения ИК-излучения водными агрегатами, содержащими от 5 до 90 молекул. Определено частотное распределение разности фаз векторов электрической индукции (**D**) и электрического поля (**E**) и диэлектрических потерь в кластерах. Установлены размерные зависимости экстремальной частоты поглощения ИК-излучения и максимального коэффициента поглощения кластеров.

Аналитические расчеты поглощения атмосферой отраженного Землей излучения Солнца затруднены неопределенностью в выборе параметров [1]. Интерес к поглощению атмосферой инфракрасного (ИК) излучения Земли [2–7], прежде всего, продиктован изучением парникового эффекта. К настоящему времени установлено, что основной вклад макрочастиц воды в коэффициент поглощения (α) ИК-излучения атмосферой наблюдается в области волновых чисел 300–1100 $см^{-1}$ [8] благодаря чисто вращательным переходам, происходящим в воде при поглощении низкочастотного ИК-излучения. Такое заключение подтверждается статистической теорией [9, 10]. Согласно результатам молекулярно-динамического изучения ультрадисперсной водной среды, взаимодействие атмосферной влаги с излучением Земли усиливается при поглощении кластерами воды молекул других парниковых газов, в частности N_2O [11].

Цель настоящей работы – рассчитать ИК-спектры кластеров воды, определить частотную зависимость коэффициента поглощения и зависимость коэффициента α от размера водных агрегатов. Интерес также представляет изменение мощности рассеяния ИК-излучения кластерами в зависимости от частоты и их размера.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В настоящей работе используются жесткая четырехцентровая модель и усовершенствованный потенциал взаимодействия молекул воды [12]. Фиксированные заряды расположены на ядрах H и в точке M, лежащей на биссектрисе угла HOH на расстоянии 0.215 Å от атома кислорода. Величины зарядов и положение точки M выбраны так, чтобы воспроизвести как экспериментальные значения дипольного и квадрупольного моментов [13, 14], так и получаемую в неэмпирических вычислениях энергию димера и его характерные межъядерные расстояния [15]. Расчетные формулы для полной и поляризационной энергии кластеров воды, а также дипольных моментов μ_i молекул даны в работе [16]. Для вычисления индуцированных дипольных моментов используется итерационная процедура самосогласованного поля. Точность определения μ_i отвечает диапазону 10^{-5}–10^{-4} Д [16].

Для интегрирования уравнений движения центров масс молекул был использован метод GEAR четвертого порядка [17]. Временной шаг Δt интегрирования составлял 10^{-17} с. В качестве начальной конфигурации кластера из пяти молекул была взята бипирамида с основанием в виде равностороннего треугольника. Во всех остальных случаях исходная конфигурация строилась как фрагмент объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки. Первоначально центры атомов кислорода в молекулах воды совмещались с узлами пирамиды или решетки. Ориентация атомов водорода выбиралась случайно. Плотность исходных кластеров, как правило, была вдвое ниже плотности жидкой воды. На первом этапе расчета проводилось принудительное однородное сжатие кластеров на каждом временном шаге. Длительность первого этапа составляла $2 \times 10^5 \Delta t$. В конце этого расчета кластеры приобретали плотность, в 1.3–1.5 раза меньшую плотности конденсированной фазы, причем кластеры большего размера имели меньшую плотность. Такая подготовка позволяла ускорить приближение к равновесию.

Дальнейший расчет выполнялся со свободными граничными условиями, причем время эволюции каждого кластера составляло от 20 до 30 пс, т.е. $(2–3) \times 10^6 \Delta t$. Аналитическое решение уравнений движения для вращения молекул осуществлялось с использованием параметров Родрига–Гамильтона [18], а схема интегрирования уравнений движения при наличии вращений соответствовала подходу, предложенному Зонненшайном [19]. Температура кластеров в ходе всех расчетов составляла 233 K. Представленная компьютерная модель воды была ранее использована для изучения абсорбции кластерами воды различных атмосферных газов [20–22].

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Поглощение излучения на частоте ω при термодинамическом равновесии в газовой фазе с температурой T характеризуется коэффициентом поглощения α. Величина α может быть определена через мнимую часть зависящей от частоты диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ в форме [23]

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\mathrm{Im}[\varepsilon(\omega)^{1/2}]. \quad (1)$$

Диэлектрическая постоянная $\varepsilon(\omega)$ находилась из уравнения

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon_0-1} = -\int_0^\infty \exp(-i\omega t)\frac{dF}{dt}dt = 1 - i\omega\int_0^\infty \exp(-i\omega t)F(t)dt, \quad (2)$$

где ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость среды, а $F(t)$ – нормированная автокорреляционная функция

$$F(t) = \langle \mathbf{M}(t)\cdot\mathbf{M}(0)\rangle / \langle \mathbf{M}^2\rangle. \quad (3)$$

Здесь полный дипольный момент кластера задается в виде

$$\mathbf{M}(t) = Z_\mathrm{H}\sum_{i=1}^{2N}\mathbf{r}_i(t) + Z_\mathrm{O}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{r}_j(t), \quad (4)$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ – вектор, указывающий местоположение ядра i в момент времени t, Z – электрический заряд ядра, индекс H относится к водороду, а O – к кислороду, N – число молекул воды в кластере.

Диэлектрическая проницаемость ε является коэффициентом пропорциональности в выражении электрической индукции $\mathbf{D}$ через электрическое поле $\mathbf{E}$. В переменном поле $\mathbf{E}$ вектор $\mathbf{D}$ колеблется с той же частотой, что и вектор $\mathbf{E}$. Однако между колебаниями этих векторов существует разность фаз δ, так как поляризация отстает от поля. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ представляется комплексной величиной $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$. Абсолютная величина $|\varepsilon(\omega)| = (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/2}$ характеризует амплитуду колебаний вектора $\mathbf{D}$, а отношение $\varepsilon'/\varepsilon'' = \mathrm{tg}\,\delta$ определяет разность фаз. Характер зависимостей $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ определяет процесс установления поляризации во времени. Частотная зависимость диэлектрических потерь $W(\omega)$ может быть представлена в виде [24]

$$W = \frac{\varepsilon'\langle E^2\rangle\omega}{4\pi}\mathrm{tg}(\delta), \quad (5)$$

где $\langle E^2\rangle$ – среднее значение квадрата напряженности электрического поля. Условие диэлектрической устойчивости обычно представляют соотношением [25]

$$1/\varepsilon(\omega) > 0. \quad (6)$$

Выражение для диэлектрической восприимчивости $\chi(\omega)$ или тензора проводимости выводится из уравнений Максвелла или на микроскопической основе и имеет вид [26]

$$\chi(\omega) = \chi' + i\chi'' = \frac{i\omega}{4\pi}[1-\varepsilon(\omega)]. \quad (7)$$

Неустойчивость системы к внешнему электрическому полю наступает, когда отклик системы $\chi(\omega) = \infty$. Интерес представляет поле конечной частоты, т.е. когда $\omega \neq 0$. Тривиальным является случай потери устойчивости при частоте $\omega = 0$, когда диэлектрик переходит в металл, для которого $\varepsilon(0) = \infty$. После подстановки соотношения $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ в выражение (7) имеем

$$\chi' = \frac{\omega\varepsilon''}{4\pi} \text{ и } \chi'' = \frac{\omega}{4\pi}(1-\varepsilon'). \quad (8)$$

Функция $\varepsilon(\omega)$ не имеет особенностей на самой вещественной оси ($\omega'' = 0$) [27]. Из соотношений (8) видно, что, если не наблюдается металлизации диэлектрика, то при $\omega \neq 0$ расходимость диэлектрической восприимчивости происходит только в случае $\varepsilon'' \longrightarrow \infty$. Другими словами, как только способность системы к поглощению теплового излучения начинает неограниченно расти, т.е. система начинает приобретать свойства абсолютно черного тела, она теряет электрические свойства, подчиняющиеся законам классической физики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследуемой температуре (233 K) кластеры воды не проявляют тенденции к испарению молекул. На рис. 1 показана конечная конфигурация кластера, состоящего из 70 молекул воды. Видно, что структура кластера нерегулярна и неоднородна. Центральная часть агрегата плотнее периферии, однако, различие в плотностях цент-

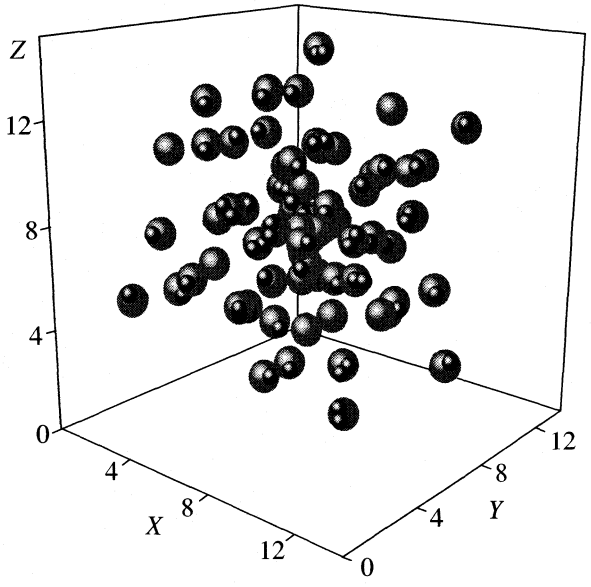


Рис. 1. Конфигурация кластера $(H_2O)_{70}$, соответствующая времени 20 пс. Координаты молекул представлены в единицах параметра потенциала взаимодействия вода–вода, равного 0.3234 нм.

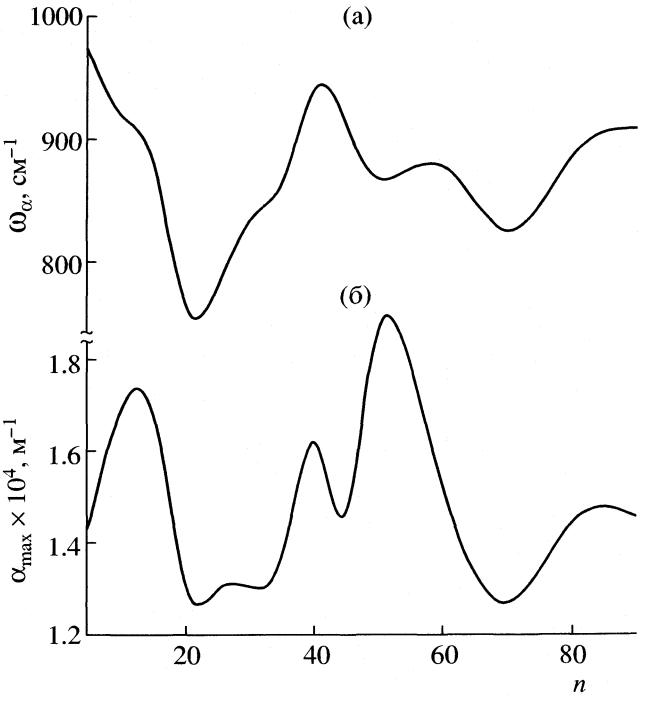


Рис. 2. Частота, отвечающая максимуму коэффициента поглощения, (а) и коэффициент поглощения ИК-излучения (б) кластеров воды.

ральной области и поверхностного слоя здесь не так велико, как для агрегатов из леннард-джонсовых частиц [28].

Коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ ИК-излучения в частотном диапазоне от 0 до 1000 см$^{-1}$ имеет один или два (реже три) максимума (в зависимости от размера кластера). При этом главному максимуму отвечают более высокие частоты ω_α. Распределение частот ω_α в зависимости от размера кластера представлено на рис. 2а. Видно, что функция $\omega_\alpha(n)$ является немонотонной, причем амплитуда колебаний затухает с увеличением числа молекул n в кластере. Самое низкое значение частоты ω_α (721 см$^{-1}$) имеет кластер из 20 молекул воды, а самое высокое значение ω_α (973 см$^{-1}$) – агрегат из 40 молекул. Полученная из эксперимента функция $\alpha(\omega)$ жидкой воды [29] характеризуется двумя максимумами, главный из которых отвечает частоте ω_α = 700 см$^{-1}$.

Изменение максимального значения коэффициента поглощения с ростом размера кластера отражает рис. 2б. Наибольшее значение коэффициента α, соответствующее экстремуму функции $\alpha(\omega)$, имеет кластер из 50 молекул H_2O, а наименьшее – агрегат, содержащий 70 молекул. Рассчитанное максимальное значение коэффициента α ниже, полученного в физическом эксперименте для жидкой воды [29]. Обращают на себя внимание "низкие" значения коэффициента α в области размеров $20 \le n \le 35$. Однако даже они превышают наибольшие низкочастотные значения α, наблюдаемые для ультрадисперсной водной среды, находящейся в атмосфере Земли [3].

Действительная часть диэлектрической проницаемости ε' кластеров при частотах, больших 50 см$^{-1}$, имеет более высокие значения, чем для жидкой воды [30]. В зависимости от размера кластера функция $\varepsilon'(\omega)$ может иметь от одного до трех максимумов, главный из которых наблюдается при более высоких частотах. Так, положениям главных максимумов функции $\varepsilon'(\omega)$ для агрегатов из 10, 50 и 90 молекул соответствуют частоты ω_ε = 910, 847 и 910 см$^{-1}$. В частотном интервале от 510 до 660 см$^{-1}$ мнимая часть диэлектрической проницаемости ε'' кластеров приобретает значения более высокие, чем экспериментальная величина ε'' жидкой воды [31]. Главные максимумы функции $\varepsilon''(\omega)$ для кластеров, содержащих 10, 50 и 90 молекул, соответствуют частотам: 721, 657 и 721 см$^{-1}$. Абсолютная величина $|\varepsilon|$ диэлектрической проницаемости главным образом определена ее действительной частью, так что функции $|\varepsilon|(\omega)$ и $\varepsilon'(\omega)$ во многом похожи. Главные максимумы функции $|\varepsilon|(\omega)$ соответствуют тем же самым частотам, что и основные экстремумы функции $\varepsilon'(\omega)$.

Частотную дисперсию $W(\omega)$ диэлектрических потерь кластеров $(H_2O)_n$ отражает рис. 3а. Диссипация энергии ИК-излучения, поглощаемого кластерами $(H_2O)_n$, в основном происходит в частотном диапазоне $0 \le \omega \le 500$ см$^{-1}$. Интенсивность спектра $W(\omega)$ существенно уменьшается при увеличении размера кластера от 10 до 90 молекул, так что отношение интенсивностей в точках мак-

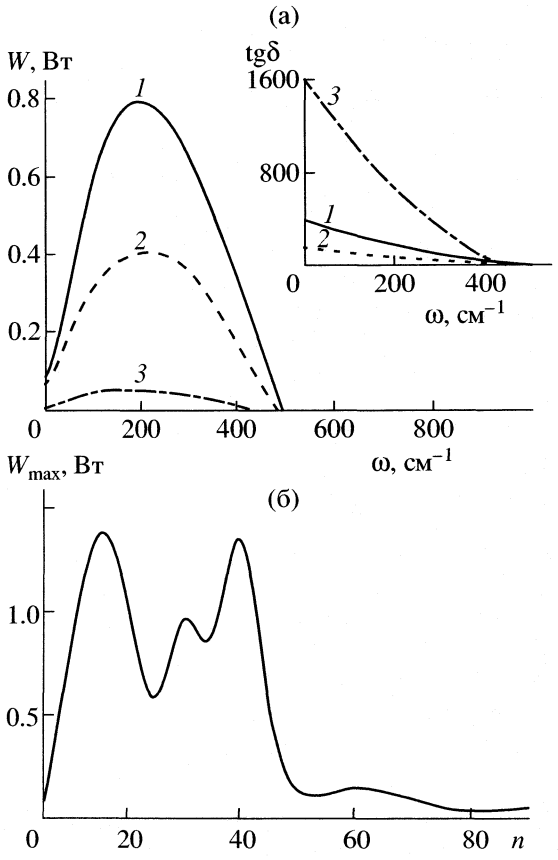


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрических потерь в кластерах $(H_2O)_n$ (а: n = 10 (*1*), 50 (*2*) и 90 (*3*)) и зависимость максимальных значений диэлектрических потерь от размера кластера (б). На вставке – тангенс угла диэлектрических потерь, *1*–*3* – см. рис. 3а.

симума (при 223 $см^{-1}$) спектров для этих агрегатов составило 24.8. Видно, что скорость рассеяния кластером аккумулированной энергии уменьшается с ростом его размера. Максимальные значения энергии диссипации в зависимости от размера кластера представлены на рис. 3б. Видно, что быстрее всего энергия рассеивается кластерами, состоящими из 15 и 40 молекул воды. Диссипация энергии кластерами $(H_2O)_n$ с $n \geq 50$ происходит существенно медленнее, чем агрегатами меньших размеров. Исключение составляет кластер из пяти молекул воды, скорость диссипации энергии в котором соизмерима с соответствующей величиной для агрегатов воды с $n \geq 50$.

Величина $\mathrm{tg}\,\delta$, характеризующая разность фаз между векторами **D** и **E**, уменьшается с ростом частоты ω (вставка на рис. 3а). Значимый частотный диапазон для агрегатов $(H_2O)_n$ ограничен частотой ω = 480 $см^{-1}$. При частотах, больших 550 $см^{-1}$, изменение векторов **D** и **E** происходит синхронно. Устойчивость кластера по отношению к изменениям электрического поля определена величиной $\omega\varepsilon''/4\pi$ [26], которая выступает в роли действительной части обобщенной восприимчивости. Согласно этому критерию, самым устойчивым к электрическим возмущениям является кластер из 50 молекул воды. Он обладает наименьшими значениями $\mathrm{tg}\,\delta$. Для кластера $(H_2O)_{50}$ нулевой частоте соответствует разность фаз 87°42', а для кластера $(H_2O)_{90}$ – 89°57'. Такое поведение диэлектрических свойств определяется внутренней структурой и количеством содержащихся в кластере молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически было показано, что даже при температуре 298 K, на 65 K превышающей температуру, при которой выполнялись настоящие расчеты, доля димеров в насыщенном водяном паре составляет 0.18% [32]. Мольная доля кластеров воды, содержащих от 2 до 8 молекул, убывает с увеличением числа молекул воды в агрегате [33]. Теория, представляющая атмосферный водяной пар в виде одних мономеров, не способна предсказать увеличение коэффициента поглощения ИК-излучения атмосферной влагой с уменьшением температуры. На основании результатов настоящей работы это явление можно объяснить кластеризацией молекул водяного пара и более высоким, чем для мономеров, значением коэффициента поглощения водных агрегатов. С ростом размера кластера максимальное значение коэффициента поглощения и частота, при которой это значение наблюдается, изменяются не монотонно. В диапазоне частот $750 \leq \omega \leq 950$ $см^{-1}$ наибольшее значение коэффициента α имеет кластер $(H_2O)_{50}$, а наименьшее – $(H_2O)_{70}$.

В компьютерной модели благодаря взаимодействию молекул устанавливается равновесие, характеризующееся определенным распределением молекул по уровням – основному и возбужденным. Частотный диапазон рассеиваемой кластерами энергии сужается практически вдвое по отношению к соответствующему диапазону поглощаемого ИК-излучения. В области размеров $5 \leq n \leq 40$ зависимость максимальной мощности излучения кластеров от их размера имеет сложное поведение, что связано со значительными структурными изменениями при переходе от одного размера кластера к другому. Скорость диссипации энергии в целом уменьшается с увеличением размера кластеров, начиная с n = 40.

Сферичность или отношение объема к поверхности кластера в случае n = 50 минимальна среди всех изученных здесь агрегатов молекул воды. Кластеры воды, характеризуемые низкой сферичностью, не только имеют высокую устойчивость к диэлектрическим возмущениям, но и проявляют наибольшую инертность при поглощении примесей [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-02-96807 и № 04-02-17322) и Совета программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-905.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Е.С.* Избранные научные труды. М.: Физматлит, 2003. С. 643.
2. *Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W.* // Atmos. Res. 1989. V. 23. P. 229.
3. *Grant W.B.* // Appl. Opts. 1990. V. 29. P. 451.
4. *Thomas M.E.* // Infrared. Phys. 1990. V. 30. P. 161.
5. *Adel A.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 806.
6. *Kiehl J.T., Ramanathan V.* // J. Atmos. Sci. 1982. V. 39. P. 2923.
7. *Hummel J.R.* // Ibid. 1982. V. 39. P. 879.
8. *Ma Q., Tipping R.H.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 7066.
9. *Rosenkranz P.W.* // Ibid. 1985. V. 83. P. 6139.
10. *Rosenkranz P.W.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 163.
11. *Чуканов В.Н., Галашев А.Е.* // Перспективы энергетики. 2003. Т. 7. С. 283.
12. *Dang L.X., Chang T-M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 8149.
13. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K.* // Ibid. 1956. V. 24. P. 1139.
14. *Xantheas S.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 8821.
15. *Feller D., Dixon D.A.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 2993.
16. *Галашев А.Е., Сигон Ф., Сервида А.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 1092.
17. *Haile J.M.* Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons Inc. 1992.
18. *Кошляков В.Н.* Задачи динамики твердого тела и прикладной теории гироскопов. М.: Наука, 1985.
19. *Sonnenschein R.* // J. Comp. Phys. 1985. V. 59. P. 347.
20. *Галашев А.Е., Пожарская Г.И., Чуканов В.Н.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 494.
21. *Галашев А.Е., Чуканов В.Н., Пожарская Г.И.* // Там же. 2002. Т. 43. № 3. С. 486.
22. *Галашев А.Е., Пожарская Г.И., Чуканов В.Н.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 6. С. 762.
23. *Neumann M.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5663.
24. Физическая энциклопедия. Т. 1. / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 702.
25. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
26. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
28. *Thompson S.M., Gubbins K.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
29. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973.
30. *Neumann M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 1567.
31. *Angell C.A., Rodgers V.* // Ibid. 1984. V. 80. P. 6245.
32. *Slanina Z.* // J. Atmos. Chem. 1988. V. 6. P. 185.
33. *Mhin B.J., Lee S.J., Kim K.S.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 48. P. 3764.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1649–1652

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ ЛИТИЙ–АРГОН

© 2005 г. Г. К. Моисеев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: moiseev@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 17.09.2004 г.

С использованием методологии термодинамического моделирования исследованы варианты образования летучих кластеров Li_n (n = 2–5) над моноатомным расплавом лития, а также над расплавом, содержащим атомы и конденсированные кластеры Li_n (n = 2–5). Выполнен анализ состава газовой фазы и характеристик кипения лития при общем давлении 9.8066×10^{-2} МПа.

По данным [1–4], паровая фаза над расплавами лития содержит атомы и малые кластеры (самоассоциаты). Для Li_2–Li_5 термодинамические свойства и функции оценены в работе [5]. Образование летучих кластеров над расплавами щелочных металлов и в частности лития в [6–9] представлено как результаты равновесия между сложным расплавом, содержащим атомы и кластеры (к*Li_{1-5}), и газовой фазой по схеме:

$$к^*[Li_{1-5}] \longleftrightarrow Li_{1-5}. \quad (1)$$

При этом учитываются возможные превращения сложных кластеров в более простые кластеры или атомы.

Термодинамическая возможность существования в модельных расплавах лития к*$[Li_{1-5}]$ и в газовой фазе Li_{1-5} показана в [6, 7]; величины плотностей модельных расплавов и давлений насыщенного пара над расплавами, рассчитанные с учетом существования в системе малых кластеров, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [8, 9]. Таким образом, имеются основания считать, что схема (1) имеет право на существование. Однако не выяснен вопрос о возможности образования летучих кластеров лития по схеме

$$к^*[Li_1] \longleftrightarrow Li_1, \quad nLi_1 \longleftrightarrow Li_n \quad (n = 2–5), \quad (2)$$

где расплав лития представлен только атомами (к*$[Li_1]$); при испарении конденсированной фазы в газовую фазу переходят только атомы (Li_1) и при их взаимодействии образуются кластеры Li_n.

Цель настоящей работы – оценка возможности реализации схемы (2) в равновесных условиях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использованы методология термодинамического моделирования (ТМ), подробно описанная в [6–9], пакет АСТРА.4, БД АСТРА.BAS и БД АСТРА.OWN [10, 11], а также информация из работы [5]. Исследованы три варианта образования газовой фазы над расплавом лития:

$$к^*[Li_1] \longleftrightarrow Li_1, \quad (3)$$

$$к^*[Li_1] \longleftrightarrow Li_{1-5}, \quad (4)$$

$$к^*[Li_{1-5}] \longleftrightarrow Li_{1-5}, \quad (5)$$

Расплав лития, образующийся по (3) и (4), представлен только атомами, по (5) – раствором атомов и конденсированных метастабильных кластеров; газовая фаза по (3) задана только атомами, по (4) и (5) – атомами и летучими кластерами.

Составы исходных систем (рабочих тел) заданы одинаковыми для всех вариантов (99 мас. % Li + 1 мас. % Ar); исследования проведены в интервале 800–1700 K с шагом 100 K при общем давлении 9.8066×10^{-2} МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главные результаты приведены в табл. 1–3 и показаны на рис. 1 и 2. Прежде всего отметим, что рассмотренные варианты образования газовой фазы не запрещены термодинамически. Данные компьютерных экспериментов позволяют выполнить численные оценки суммарного содержания атомов и кластеров Li_{1-5} ($N(Li_n)_i$) и суммарного количества атомов лития ($\sum(Li_n)_i$) в газовой фазе.

Сумма всех частиц при одинаковых температурах для вариантов (4) и (5) ($n(Li_n)_i$) равна

$$N(Li_n)_i, \text{ моль/кг рабочего тела} = n(Li_1)_i + n(Li_2)_i + n(Li_3)_i + n(Li_4)_i + n(Li_5)_i. \quad (6)$$

Отметим, что в варианте (3) в газовой фазе присутствуют только атомы. Результаты расчетов по (6) сведены в табл. 1. Из них следует, что при всех температурах содержание однотипных частиц и

Таблица 1. Число атомов и кластеров ($N(Li_n)_i$, моль/кг рабочего тела) в газовой фазе в интервале 800–1580 K для вариантов (3)–(5) по данным ТМ

n	Вариант (4)				Вариант (5)			
	800 K	900 K	1000 K	1580 K	800 K	900 K	1000 K	1580 K
1	2.836×10^{-6}	3.589×10^{-5}	2.707×10^{-4}	1.1406	2.355×10^{-6}	2.896×10^{-5}	2.128×10^{-4}	0.31746
2	9.484×10^{-9}	2.589×10^{-7}	3.562×10^{-6}	9.634×10^{-2}	6.538×10^{-9}	1.685×10^{-7}	2.201×10^{-6}	1.892×10^{-2}
3	8.509×10^{-14}	8.35×10^{-12}	3.153×10^{-10}	2.103×10^{-4}	4.87×10^{-14}	4.386×10^{-12}	1.532×10^{-10}	2.915×10^{-5}
4	0	2.191×10^{-18}	3.288×10^{-16}	1.827×10^{-8}	0	9.287×10^{-19}	1.256×10^{-16}	1.786×10^{-9}
5	0	0	0	9.957×10^{-14}	0	0	0	6.87×10^{-15}

Примечание. Для варианта (3) значение $N(Li_n)_i = 2.836 \times 10^{-6}$, 3.589×10^{-5}, 2.707×10^{-4} и 0.82365 при 800, 900, 1000 и 1580 K.

Таблица 2. Общее число атомов лития $\Sigma(Li_1)$ в газовой фазе (для (4) и (5) с учетом атомов в кластерах) на 1 кг рабочего тела по данным ТМ

Вариант	800 K	900 K	1000 K	1580 K
(3)	1.708×10^{18} (1.198)	2.161×10^{19} (1.225)	1.63×10^{20} (1.247)	4.96×10^{23} (2.32)
(4)	1.7194×10^{18} (1.206)	2.192×10^{19} (1.2425)	1.673×10^{20} (1.2795)	8.034×10^{23} (3.754)
(5)	1.426×10^{18} (1)	1.7643×10^{19} (1)	1.3075×10^{20} (1)	2.14×10^{23} (1)

Примечание. В скобках для каждой температуры приведены φ_{T_i}.

Таблица 3. Расчетные и известные характеристики кипения лития

Источник	$T_{кип}$, K	$\Delta H_{кип}$, кДж/моль	$\Delta S_{кип}$, Дж/(K моль)
результат ТМ			
(3)	1610 ± 5	146.1 ± 7.3	90.8 ± 4.5
(4)	1580 ± 5	138.6 ± 6.9	88.0 ± 4.4
(5)	1640 ± 5	136.7 ± 6.8	83.3 ± 4.2
данные [12–19]			
[12]	1623	–	–
[13]	1616.2	–	–
[14]	1643	135.9–153.2	82.7–93.2
[15]	1643	135.9–153.2	82.7–93.2
[16]	1600–1624	147.75	92.3–91
[17]	1620	–	–
[18]	1610	133.7	83.1
[19]	1613	–	–
Среднее	1622.5	142.6	87.7
данные [12–17] без учета схемы (3)			
[12]	1623	–	–
[14]	1643	135.9–153.2	82.7–93.2
[15]	1643	135.9–153.2	82.7–93.2
[16]	1624	147.75	91
[17]	1620	–	–
Среднее	1630 ± 11.4	145.5 ± 1.86	89 ± 2.25

сумма всех частиц в варианте (4) существенно выше, чем в варианте (5). Степень этого различия при одинаковых температурах

$$\kappa_T = N(Li_n)_{(4)}/N(Li_n)_{(5)}, \quad (7)$$

показана на рис. 1. Величины κ_T с ростом температуры существенно увеличиваются; при всех значениях T $N(Li_n)_{(4)} > N(Li_n)_{(5)}$.

Общее число атомов лития в газовой фазе с учетом числа атомов в кластерах в 1 кг рабочего тела

$$\sum(Li_1)_i = N_A[n(Li_1)_i + 2n(Li_2)_i + 3n(Li_3)_1 + 4n(Li_4)_i + 5n(Li_5)_i], \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро, приведено в табл. 2. Видно, что $\sum(Li_1)_{(4)} > \sum(Li_1)_{(3)} > \sum(Li_1)_{(5)}$. Это неравенство, представленное в форме

$$\varphi_{T_i} = \sum(Li_1)_i/\sum(Li)_{(5)} \quad (9)$$

(i – соответствует вариантам (3), (4), и (5)), иллюстрирует рис. 2. При 1580 K получено соотношение

$$\sum(Li_1)_{(4)} : \sum(Li_1)_{(3)} : \sum(Li_1)_{(5)} = 3.754 : 2.32 : 1. \quad (10)$$

Таким образом, по данным ТМ давление насыщенных паров над расплавами лития при одинаковых температурах будет наиболее высоким при реализации варианта (4), ниже по варианту (3) и

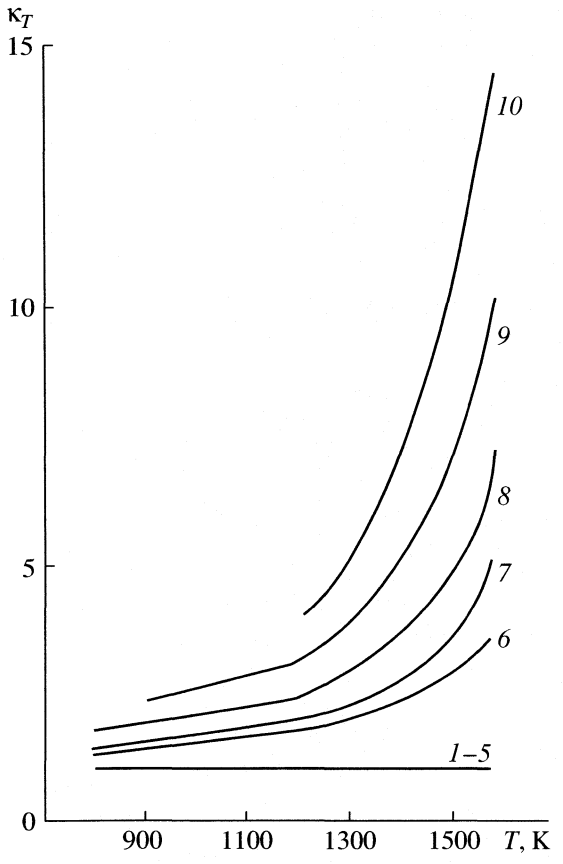


Рис. 1. Температурные зависимости $\kappa_T = N(\mathrm{Li}_n)_i/N(\mathrm{Li}_n)_{(5)}$ по данным ТМ. *1–5* – при 800, 900, 1000 и 1580 K и n = 1–5, *6–10* – при одинаковых n = 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно; $N(\mathrm{Li}_n)_i$ – число молей частиц Li_1–Li_5 по 1 кг рабочего тела, i соответствует варианту (5) для *1–5* и варианту (4) для *6–10*.

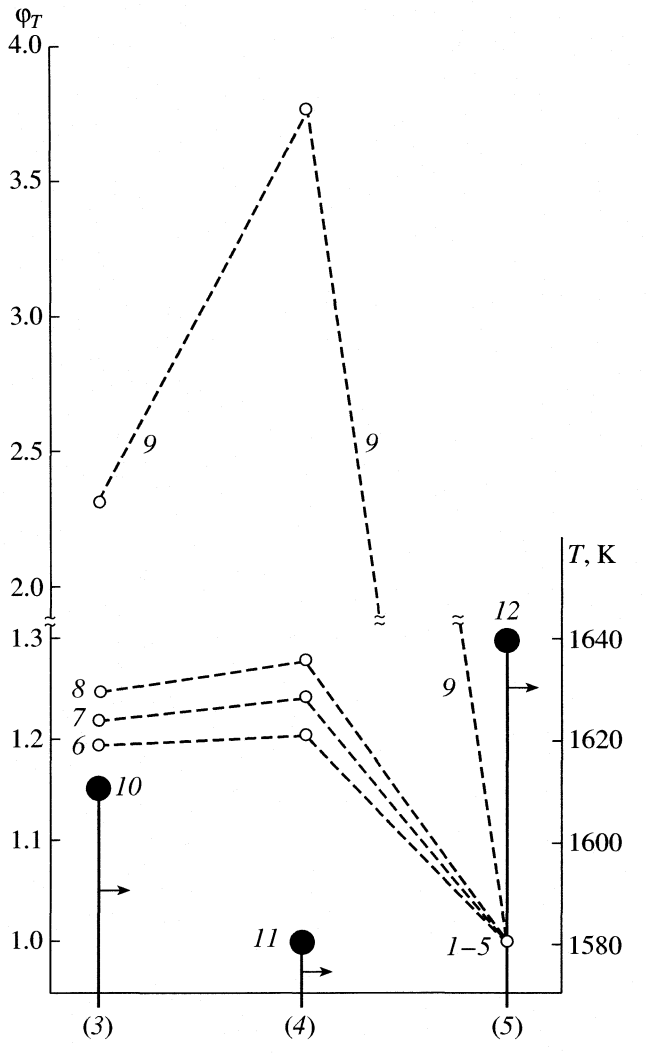


Рис. 2. Величины φ_{T_i} (*1–9*) и $T_{\text{кип}}$ (*10–12*) в вариантах (3)–(5); *1–5* – i соответствует варианту (5) при 800–1580 K; *6–9* – вариантам (3) и (4) при 800, 900, 1000 и 1580 K соответственно.

самым низким по варианту (5). Поэтому следует ожидать, что температуры кипения лития в модельных системах будут изменяться в ряду:

$$(5) > (3) > (4),$$

что и подтвердили результаты их определения методами ТМ [20] (см. табл. 3 и рис. 2). Доступные опубликованные данные [12–19] по характеристикам кипения лития, приведенные в табл. 3, показывают, что температуры кипения находятся в пределах 1610–1643 K, $\Delta H_{\text{кип}}$ = 133.7–153.2 кДж/моль и $\Delta S_{\text{кип}}$ = 82–92.3 Дж/(K моль).

Если считать, что в газовой фазе над жидким литием существуют не только атомы, но и кластеры [1–4], то результаты работ [13, 16, 18, 19], полученных на базе моноатомного состава расплава и газовой фазы, целесообразно исключить. В этом случае среднеарифметические характеристики кипения лития по данным [12, 14–17] удовлетворительно согласуются с результатами ТМ для варианта (5) (схема 1).

Таким образом, на основании результатов компьютерного эксперимента, их анализа и сравнения с известной информацией установлено, что образование летучих самоассоциатов Li_2–Li_5 только при столкновении и взаимодействии атомов лития в газовой фазе (вариант (4)) представляется маловероятным, хотя отрицать эту возможность полностью нельзя. Наиболее вероятным представляется образование летучих кластеров по схеме (1): расплав лития содержит ассоциаты, которые в результате равновесных реакций (5) переходят в газовую фазу и участвуют в возможных последующих превращениях. Для уточнения полученных результатов и определения степени превращений по варианту (4) целесообразно выполнение прецизионных экспериментов по опре-

делению характеристик кипения высокочистого лития в равновесных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электроду / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
2. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4. Кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.
4. *Казенас Е.К., Астахова Т.К.* // Металлы. 1988. № 3. С. 19.
5. *Моисеев Г.К.* // Расплавы. 2003. № 4. С. 59.
6. *Моисеев Г.К.* // Хим. физика и мезоскопия. 2003. Т. 5. № 1. С. 29.
7. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И.* // Расплавы. 2002. № 3. С. 3.
8. *Моисеев Г.К.* // Хим. физика и мезоскопия.2003. Т. 5. № 2. С. 226.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 5. С. 649.
10. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
11. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
12. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
13. *Быстров П.Н., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
14. Краткая химическая энциклопедия. Т. 2 / Под. ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1963. 1086 с.
15. Физический энциклопедический словарь. Т. 2 / Под ред. Б.А. Введенского. М.: Сов. энциклопедия, 1962. 608 с.
16. Свойства элементов. Т. 1. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, ГУП "Журнал цветные металлы", 1997. 432 с.
17. *Yokokawa H.* // J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. № 83. P. 27–121.
18. Физическая энциклопедия. Т. 2 / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1980. 703 с.
19. Химическая энциклопедия. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1990. 1334 с.
20. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд. ЮурГУ, 1999. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1653–1657

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ АРГОНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2005 г. Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Н. Парфенов

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр, Отдел физических проблем, Улан-Удэ

E-mail: <sanditov@bsu.ru>

Поступила в редакцию 14. 10. 2004 г.

Приведены результаты моделирования процесса стеклования аргона при высокой скорости охлаждения. Установлено, что при температуре ~50 K, которая находится значительно ниже температуры плавления T_f = 83.8 K, объемная доля флуктуационного объема аргона выходит на постоянное значение f = 0.03–0.05, по порядку величины близкое к критерию стеклования жидкостей $f_g \approx$ const $\approx$ $\approx$ 0.02–0.03 в модели возбужденных атомов. При этой температуре $T_g \approx 50$ K обнаружено расщепление второго максимума радиальной функции распределения, что интерпретируется как признак стеклования. Показано, что для аргона удовлетворительно выполняется приближенное эмпирическое правило "двух третей": $T_g \approx (2/3)T_f$.

В настоящее время проблема перехода аморфного вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние остается до конца нерешенной [1–6]. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения и другие закономерности отражают ярко выраженный релаксационный характер данного перехода. С другой стороны, известны вполне обоснованные попытки термодинамической интерпретации стеклования как фазового перехода второго рода. На наш взгляд, несмотря на внешнее сходство по ряду признаков, стеклование жидкости не является фазовым переходом, а представляет собой динамический квазифазовый переход в неравновесное состояние с очень большим временем жизни.

Стеклообразное состояние является неравновесным, но весьма устойчивым. Главная особенность, отличающая его от других аморфных состояний – это то, что у стекла существует обратимый переход из стеклообразного в жидкое состояние и обратно из расплава в стекло. Аморфный сплав, например, находящийся в металлическом аморфном состоянии, не имеет такого обратимого перехода в расплав. Поэтому понятие об аморфном состоянии носит более общий характер, чем понятие о стеклообразном состоянии: всякое стекло есть аморфное вещество, но не всякая аморфная система есть стекло [6].

Изучение перехода простых систем в аморфное стеклообразное состояние с помощью методов численного моделирования [7–12] позволяет проследить за структурными тонкостями молекулярных функций распределения и дает возможность анализировать и проверять результаты, полученные с помощью модельных представлений, в частности, понятие флуктуационного объема в модели возбужденных атомов [5, 13, 14].

В данной работе нами проведен численный эксперимент по изучению структурных особенностей радиальной функции распределения и флуктуационного объема аргона в жидком и твердом состояниях.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве входных данных были заданы плотность, температура и количество частиц, которые взаимодействуют согласно потенциалу Леннард-Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon\left(\left[\frac{\sigma}{r}\right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r}\right]^{6}\right),$$

где r – межатомное расстояние, $\varepsilon = 120k$ и $\sigma = 3.405$ Å – параметры потенциала для аргона [15], k – постоянная Больцмана. По этим величинам рассчитывалось изменение расстояния между атомами при охлаждении в кубе периодичности размером $10 \times 10 \times 10$ частиц.

Атомы, размещенные вначале в узлах гранецентрированной кубической решетки, при данной температуре движутся к состоянию равновесного распределения частиц. Траектория каждой частицы рассматривается как совокупность последовательностей шагов, длина которых пропорциональна интервалам времени Δt. Последовательные элементарные акты смещения всех атомов системы составляют одну итерацию. Через каждые 10000 итераций, соответствующих

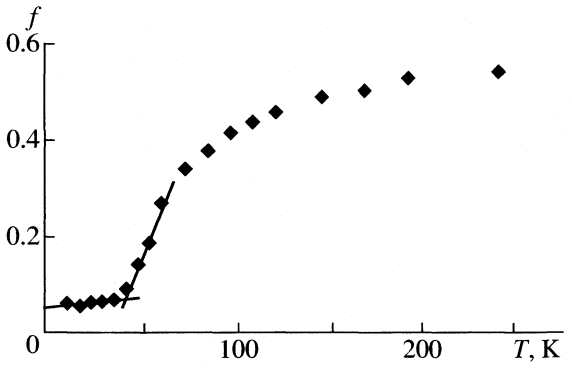


Рис. 1. Изменение доли флуктуационного объема аргона в зависимости от температуры в процессе быстрого охлаждения при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$.

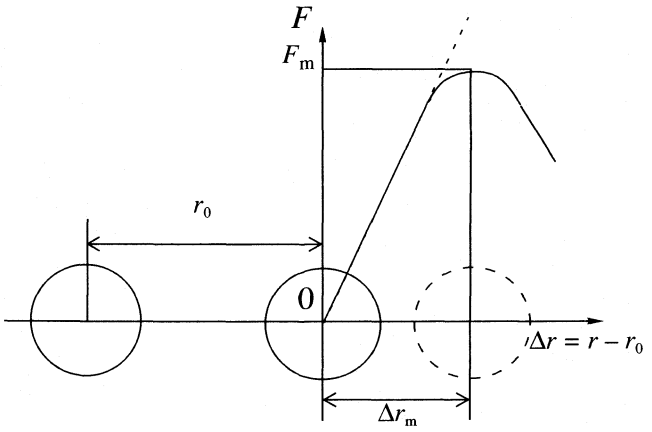


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома [5].

времени движения системы 10^{-11} с, приведенная температура $T^* = kT/\varepsilon$ понижалась на 0.02 (~2.4 K). Скорость охлаждения составляла 1.5×10^{13} K/мин.

В процессе каждой итерации определялись координаты r_{i0} локальных минимумов потенциальной энергии U_{i0} для каждой частицы путем пробных случайных движений атомов в объеме V/N. Направление и величина смещения частицы задавали с помощью генератора случайных чисел. После каждого пробного перемещения частицы вычислялась ее потенциальная энергия в поле всех частиц системы, и, если эта энергия меньше, чем на предыдущем шаге, то координаты частицы запоминались. Таким образом, в конце всех пробных перемещений можно определить координату локального минимума потенциальной энергии данной частицы. Опытным путем установлено, что для этого достаточно 1000 перемещений. После указанных операций вычислялось расстояние

$$\Delta r_i = r_i - r_{i0}$$

между текущим положением r_i и положением локального минимума r_{i0}. Величина Δr_i равна отклонению i-й частицы от ее локального временного положения равновесия в результате тепловых флуктуаций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Введем флуктуационный объем

$$V_f = v_f N \cong (\Delta r)^3 N, \qquad (1)$$

обусловленный флуктуационными отклонениями частиц от положения равновесия, которое определяется минимумом потенциальной энергии атома в поле окружающих частиц. Объемную долю флуктуационного объема можно выразить следующим образом:

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{v_f N}{vN} = \frac{v_f}{v} \cong \left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)^3, \qquad (2)$$

где v – объем, приходящийся на атом, $r_0 \cong v^{1/3}$ – среднее межатомное расстояние. Величина f усредняется по всем частицам в каждой конфигурации и по всем полученным конфигурациям частиц в ходе итераций.

На рис. 1 приведена температурная зависимость доли флуктуационного объема аргона $f(T)$, рассчитанная нами по формуле (2). Ниже температуры плавления $T_f = 83.8$ K величина f начинает быстро убывать и при 50 K выходит на постоянное значение $f = f_g$:

$$f_g \approx \text{const} \approx 0.04\text{–}0.05, \qquad (3)$$

что можно трактовать как переход аргона при $T_g \approx 50$ K в аморфное стеклообразное состояние [13]. Полученная нами температура стеклования аргона $T_g \approx 50$ K находится в удовлетворительном согласии с приближенным эмпирическим правилом "двух третей" (см. [1])

$$T_g \approx (2/3)T_f \approx 0.66 \times 83.8 \text{ K} \approx 55 \text{ K},$$

где $T_f = 83.8$ K – температура плавления аргона.

Рассмотрим эти данные в рамках модели возбужденных атомов [5, 13, 14]. Процессом возбуждения атома в жидкостях и стеклах называется критическое смещение кинетической единицы (атома, группы атомов) Δr_m, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 2). Хотя речь идет о подвижности отдельной частицы, здесь в неявном виде присутствует кооперативный эффект, ибо критическое смещение атома происходит в результате локальной перегруппировки соседних кинетических единиц и носит энтропийный характер.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем v_h, который определяется изменением локального беспорядка структуры при тепловых флуктуациях. Вероятность критического смещения атома из временного положения равновесия выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа [16, 17]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\overline{\Delta r}}\right) = \exp\left(-\frac{v_h}{\overline{v_f}}\right), \quad (4)$$

где $\overline{\Delta r}$ – среднее смещение атома, для которого можно записать уравнение Клаузиуса

$$\overline{\Delta r} \cong 1/\pi r^2 n.$$

Здесь πr^2 – площадь сечения, приходящаяся на атом; n – концентрация атомов, равная обратной величине среднего активационного объема смещения частицы

$$\overline{v_f} = \pi r^2 \overline{\Delta r}, \quad (5)$$

v_h – активационный объем, необходимый для критического смещения атома:

$$v_h = \pi r^2 \Delta r_m. \quad (6)$$

Выражение для W вида (4) применительно к жидкостям и аморфным средам можно получить (на основе энтропийных соображений) с помощью стандартных методов статистической физики [16, 17], считая частицы взаимодействующими сферами (при условии, что полный объем и общее число частиц сохраняются).

Объем, равный суммарному активационному объему:

$$V_f = v_h N_h \cong v_f N, \quad (7)$$

примем за флуктуационный объем. Здесь N_h – число возбужденных атомов. Усредненный флуктуационный объем $v_f = V_f/N$, приходящийся на атом, по физическому смыслу и по порядку величины совпадает со средним активационным объемом $\overline{v_f}$ (5) и определяется средним смещением частицы из равновесного положения. При охлаждении жидкости объемная доля определенного таким образом флуктуационного объема (7) при температуре стеклования $T = T_g$ достигает минимального постоянного значения $f = f_g$ и составляет [13, 14]

$$f_g = (V_f/V)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02\text{–}0.03. \quad (8)$$

При $T < T_g$ замораживаются процессы образования, исчезновения и миграции возбужденных атомов. Оценку (8) можно получить двумя-тремя независимыми способами, в частности, по данным о вязкости вблизи T_g [13].

Приближенное условие стеклования (8) выполняется для подавляющего большинства неорганических стекол, органических аморфных полимеров и металлических аморфных сплавов [13]. Вместе с тем для некоторых стеклообразных систем наблюдается отклонение от него. Например, у сульфатнофосфатных стекол значение $f_g \approx \approx 0.016$ [18] ниже, а у ряда оптических стекол-флинтов $f_g \approx 0.04$–0.05 [1, с. 150] выше, чем в равенстве (8).

Таким образом, приходим к важному результату: постоянство доли флуктуационного объема аргона при температуре стеклования (3) находится в удовлетворительном согласии с приближенным критерием стеклования (8) в модели возбужденных атомов. В свою очередь, если это так, то указанный факт подтверждает совпадение флуктуационных объемов (1) и (7), определенных, вообще говоря, разными, но по смыслу близкими способами. Такое совпадение, по-видимому, объясняется тем, что в термодинамике рассматриваются средние значения величин за неограниченно большие промежутки времени, и поэтому различие между указанными способами определения флуктуационного объема жидкости не имеет принципиального значения.

Критические флуктуационные отклонения межатомного расстояния от среднего значения представляют собой достаточно редкие флуктуации, особенно при низких температурах, поэтому доля флуктуационного объема f_g стеклообразных систем при температуре стеклования, как правило, составляет лишь 2–3% (см. (8) [13, 19]).

После каждых 10000 МД-итераций по известной методике [7] подсчитывалась радиальная функция распределения, характеризующая упорядоченность атомов в системе:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 dr}\frac{dN}{n},$$

где dN – число частиц в сферическом слое dr на расстоянии r от произвольно выбранного атома, $(4\pi r^2 dr)n$ – среднее число частиц в этом сферическом слое.

На рис. 3 приведены радиальные функции распределения атомов аргона, полученные для температур 144 и 120 K, при которых аргон находится в жидком состоянии, а также при температурах 49.2 и 36 K значительно ниже температуры кристаллизации (83.8 K). Как видно, радиальная функция распределения жидкого аргона при 144 и 120 K не имеет никаких особенностей, а при температурах ниже приведенной температуры $T^* = 0.41$, что соответствует 50 K, наблюдается расщепление второго максимума радиальной функции распределения на два пика. Это отражает размывание вероятностного распределения атомов в пространстве второй координационной сферы, что обычно

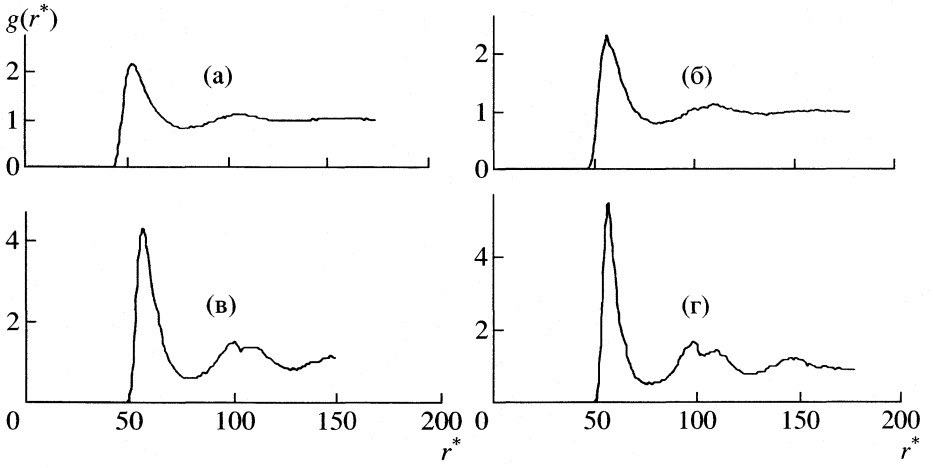


Рис. 3. Эволюция радиальной функции распределения $g(r^*)$ во время быстрого охлаждения аргона при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$. Температуры 144 (а) и 120 K (б) соответствуют жидкому состоянию, а 49.2 (в) и 36 K (г) – твердому стеклообразному состоянию, температура плавления аргона $T_f = 83.8$ K. Здесь $r^* = r/0.02\sigma$.

связывают с процессом аморфизации [7, 9, 10]. Действительно, такой признак аморфного состояния в области второго максимума функции распределения подтверждается экспериментами по нейтронному и рентгеновскому рассеянию [7].

С целью уточнения структурных особенностей стеклообразной системы нами была промоделирована та же система с параметрами аргона в двумерном варианте. На рис. 4а приведена конфигурация частиц, полученная при плотности стеклообразного твердого тела в момент времени в конце численного эксперимента, а на рис. 4б – конфигурация атомов кристаллического аргона при приведенной плотности числа частиц $n = 0.91$, полученная медленным охлаждением системы. Эти данные согласуются с известным представлением о гетерофазных флуктуациях в жидкостях, а также с развиваемой в последнее время кластерной моделью [4, 19, 20], согласно которой, как стеклообразная система, так и ее расплав рассматриваются как микронеоднородные среды, состоящие из двух динамических компонентов: упорядоченных областей (кластеров), расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице.

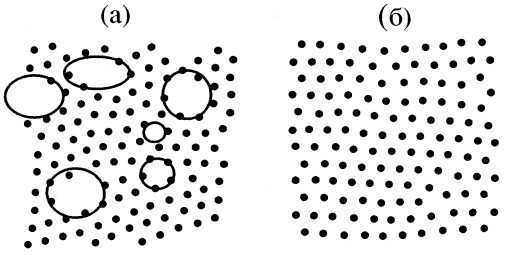


Рис. 4. Конфигурации частиц аргона, полученные в конечный момент времени проведения численного эксперимента в стеклообразном (а) и кристаллическом (б) состояниях.

Кластеры имеют флуктуационную природу, время их жизни зависит от внешних факторов. При внешнем воздействии и тепловых флуктуациях кластеры испытывают перестройку, что выражается в диффузионном обмене возбужденными кинетическими единицами между этими компонентами. Элементарный акт процесса размягчения стекла сводится к отрыву от кластера возбужденной кинетической единицы, что описывается как критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 2). Как видно из рис. 4а, в стеклообразном аргоне имеются динамические микрополости различных размеров, меньшие из которых можно трактовать как элементарные активационные объемы, необходимые для критических смещений атомов, а полости больших размеров – как межкластерные области.

Таким образом, расщепление второго максимума радиальной функции распределения аргона при температуре ~50 K, которая находится значительно ниже температуры плавления $T_f = 83.8$ K, а также выход доли флуктуационного объема на постоянное значение ниже этой температуры можно интерпретировать как переход аргона при $T_g \approx 50$ K в аморфное стеклообразное состояние.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Аграфонову за обсуждение результатов и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 279 с.

2. *Nemilov S.V.* Thermodynamic and kinetic aspect of the vitreous state. Boca Raton; Ann Arbor; L.; Tokyo: CRC Press, 1995. 213 p.
3. *Бойко В.И., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1016.
4. *Маломуж Н.П., Шапиро М.М.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 468.
5. *Сандитов Д.С.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
6. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
7. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
8. *Binder K., Baschnagel J., Bennemann C., Paul W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. A47.
9. *Angell C.A., Clarke J.H.R., Woodcock L.V.* // Adv. Chem. Phys., 1981. V. 48. P. 397.
10. *Yonezawa F., Sakamoto S.* // Proc. of the 23th Taniguchi symp., Kashikojima, Japan, Nov. 6–9, 1990. Berlin etc.: Springer. 1992. V. XIII. 257 p.
11. *Vollmayr-Lee K., Kob W., Binder K., Zippelius A.* // Intern. J. Modern Phys. C. 1999. V. 10. № 8. P. 1443.
12. *Полухин В.А., Аликина Е.В.* // Изв. Челябинск. научн. центра. 2000. Вып. 1. С. 11.
13. *Сандитов Д.С., Баинова А.Б.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 2. С. 153.
14. *Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Баинова А.Б.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 906.
15. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
16. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
17. *Соловьев А.Н.* // Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. Т. 2. М.:ГЭИ, 1969. С. 119–127.
18. *Сандитов Д.С., Мамошин В.Л., Архипов В.Г.* // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 593.
19. *Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б.* Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001. 234 с.
20. *Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш.* // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 3. С. 322.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1658–1661

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54–134:539.193+547.29'253.3

СТРОЕНИЕ ДИМЕРА И ТЕТРАМЕРА ТРИМЕТИЛАЦЕТАТА НАТРИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2005 г. Е. А. Киселева*, Д. В. Беседин, Ю. М. Коренев***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

** Факультет наук о материалах*

***Химический факультет*

E-mail: EA_Kiseleva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2004 г.

Методом функционала плотности оптимизированы структуры димера и тетрамера триметилацетата натрия в газовой фазе и рассчитаны их термодинамические функции. Установлено, что расчетное значение константы равновесия реакции диссоциации тетрамера на димерные молекулы в газовой фазе хорошо согласуется с данными эксперимента, что указывает на достоверность полученных структур олигомеров.

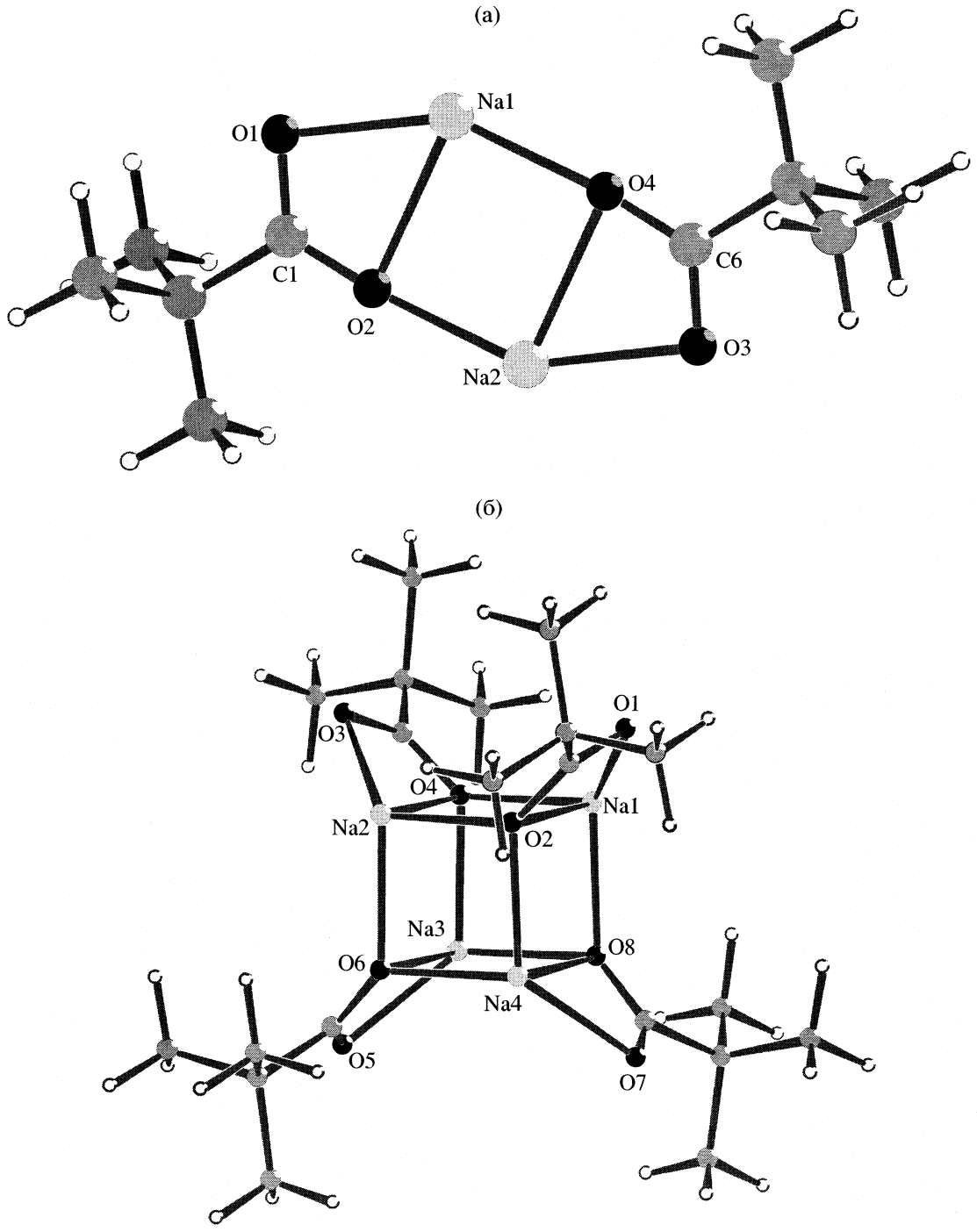
Карбоксилаты щелочных и щелочно-земельных металлов $(R–COO)_nM$, содержащие в своих молекулах разветвленную алкильную группу (R = = $(CH_3)_3C–$, $(CH_3)_2CH–$), обладают преимущественно молекулярным кристаллическим строением [1] и способны переходить в газовую фазу без разложения [2]. Методом масс-спектрометрии установлено, что насыщенный пар этих соединений, как правило, образован несколькими олигомерными формами $(R–COO)_{nm}M_m$ [3], однако, их строение до сих пор остается практически неизученным [4]. Использование метода электронографии для этой цели затруднительно из-за сложного молекулярного состава пара. Поэтому решение данной задачи требует привлечения методов квантовой химии, которые дают информацию не только о строении, но также позволяют оценить термодинамические функции молекул в газовой фазе. В [5] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов сублимации исследован состав насыщенного пара над триметилацетатом натрия и обнаружено преобладание димерной $Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ и терамерной $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ форм. Рассчитаны энтальпии сублимации триметилацетата натрия в виде димерных и тетрамерных молекул и определена энтальпия диссоциации тетрамера на димерные молекулы в газовой фазе, составившая 147 ± ± 10 кДж/моль. Установление строения олигомеров триметилацетата натрия в газовой фазе позволит нам рассчитать термодинамические функции этих молекул, оценить энтальпию диссоциации тетрамерных и димерных молекул и сопоставить ее с экспериментально определенным значением.

МЕТОД РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии структур и расчеты термодинамических функций выполнены в рамках метода функционала плотности. В расчетах использовался функционал плотности PBE [6], относящийся к функционалам обобщенного градиентного приближения и являющийся одним из лучших и часто используемых в настоящее время функционалов. Оригинальная программа, созданная на Химическом факультете МГУ Д.Н. Лайковым, использует расширенные базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложение электронной плотности во вспомогательном базисе для расчета кулоновской и обменно-корреляционной энергии [7]. Этот прием позволяет повысить скорость вычислений приблизительно на порядок при сохранении высокой точности расчета. Атомные базисы функций гауссова типа имеют следующие образцы сжатия: (5*s*1*p*)/[3*s*1*p*] для H, (11*s*6*p*2*d*)/[6*s*3*p*2*d*] для C и O, (14*s*10*p*)/[9*s*5*p*] для Na. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размерности (5*s*2*p*) для H, (10*s*3*p*3*d*1*f*) для C и O, (14*s*3*p*2*d*) для Na. Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию молекулы. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии и последующего колебательного анализа. Энергии нулевых колебаний и термодинамические величины были вычислены в приближениях идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Преимущество метода функционала плотности, по сравнению с методом Хартри–Фока и дру-



Строение димера (а) и тетрамера (б) триметилацетата натрия в газовой фазе.

гими полуэмпирическими подходами, при расчетах карбоксилатов состоит в хорошей воспроизводимости геометрических и колебательных характеристик для достаточно больших молекул, а согласно работе [5] насыщенный пар триметилацетата натрия состоит из молекул, насчитывающих 34 и 68 атомов. Моделирование структуры молекул олигомеров для последующей оптимизации их геометрии проводилось с учетом характерных для сольватов карбоксилатов натрия с молекулами карбоновых кислот расстояний Na–O и структурных функций карбоксилатных анионов [5, 8].

На рисунке представлены результаты полной оптимизации геометрии для димерных и тетрамерных молекул триметилацетата натрия в газовой фазе. В димере $Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ (рисунок а)

Таблица 1. Важнейшие геометрические параметры димерных $Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ и тетрамерных $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ молекул

d, Å		Углы, град		*d*, Å		*d*, Å	
$Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$				$Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$			
Na(1)–O(1)	2.263	O(1)C(1)O(2)	122.85	Na(1)–O(1)	2.286	Na(3)–O(5)	2.286
Na(1)–O(2)	2.421	O(3)C(6)O(4)	122.98	Na(1)–O(2)	2.589	Na(3)–O(6)	2.588
Na(1)–O(4)	2.186	O(1)Na(1)O(2)	56.95	Na(1)–O(4)	2.306	Na(3)–O(4)	2.305
Na(2)–O(3)	2.264	O(3)Na(2)O(4)	57.02	Na(1)–O(8)	2.306	Na(3)–O(8)	2.306
Na(2)–O(4)	2.424	Na(1)O(4)Na(2)	87.92	Na(2)–O(3)	2.284	Na(4)–O(7)	2.285
Na(2)–O(2)	2.189	O(4)Na(2)O(2)	92.00	Na(2)–O(4)	2.589	Na(4)–O(8)	2.590
C(1)–O(1)	1.266	Na(2)O(2)Na(1)	87.94	Na(2)–O(2)	2.306	Na(4)–O(2)	2.305
C(1)–O(2)	1.282	O(2)Na(1)O(4)	92.14	Na(2)–O(6)	2.305	Na(4)–O(6)	2.306
C(6)–O(3)	1.266						
C(6)–O(4)	1.285						

Примечание. Для молекулы $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ углы OCO и ONaO равны 123.05 и 54.42–54.46 град соответственно.

атомы натрия объединены двумя тридентатными хелатно-мостиковыми триметилацетатными анионами, это приводит к тому, что координационное число (КЧ) натрия равно 3. Расположение метильных групп друг относительно друга вдоль плоского фрагмента $(–CCOONa)_2$ соответствует заторможенной форме по классификации конформеров Ньюмана. Расстояния Na–O в димере (табл. 1) существенно неэквивалентны: проявление атомами кислорода триметилацетатных групп O2 и O4 мостиковых функций приводит к значительному удлинению расстояний Na1–O2 и Na2–O4 и соответствующих расстояний C–O2 и C–O4. Следует также отметить достаточно сильную напряженность циклов NaOCO: углы ONaO в димере составляют 57 град, в то время как в сольвате триметилацетата натрия эта величина равна 80 град. Связи Na–O, возникающие за счет донорно-акцепторного взаимодействия атомов натрия и кислорода из разных мономерных фрагментов $(CH_3)_3CCOONa$, заметно короче, чем расстояния Na–O внутри самих фрагментов, что можно объяснить еще большим повышением напряженности металлоциклов в случае уменьшения углов OCO.

Таблица 2. Значения термодинамических параметров димерных $Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ и тетрамерных $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ молекул относительно мономера $Na[(CH_3)_3CCOO]$ при 533 K

Составляющая	*S*, кал/(моль K)	*U*, ккал/моль	*H*, ккал/моль	*G*, ккал/моль
$Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ (E = –38.4 ккал/моль)				
I	45.3	–41.2	–1.6	–2.6
II	35.2	–25.7	–1.6	–1.6
III	139.8	37.2	6.5	6.5
IV	220.4	–29.7	3.4	2.3
$Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ (E = –111.1 ккал/моль)				
I	47.4	–125.6	–4.8	–7.9
II	38.9	–83.0	–4.8	–4.8
III	300.7	95.4	19.6	19.6
IV	386.9	–113.2	10.0	6.9

Примечание. Формула для пересчета U_T (H_T, G_T) = E + $U_{общ}$ ($H_{общ}$, $G_{общ}$); I, II, III и IV – поступательная, вращательная, колебательная и общая составляющие соответственно.

В молекуле тетрамера (рисунок б) четко видны димерные фрагменты, объединенные за счет донорно-акцепторных взаимодействий между атомами натрия и кислорода. При этом КЧ натрия повышается до 4, по сравнению с димером, а атомы металла и четыре атома кислорода расположены в шахматном порядке в вершинах искаженного куба (табл. 1). Если сравнить мономерный фрагмент $(CH_3)_3CCO(1)O(2)Na(1)$ в димере и тетрамере, можно заметить, что в $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ все соответствующие расстояния длиннее, а углы ONaO еще меньше (54 град) и, следовательно, напряженность структуры выше. Карбоксильные группы за счет отталкивания третбутильных радикалов выходят из плоскости NaONaO на угол 45 град. В целом, расстояния Na–O и C–O в $Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2$ и $Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4$ в газовой фазе не превышают соответствующие расстояния в кристаллическом $Na\{H[(CH_3)_3CCOO]_2\} \cdot 2(CH_3)_3CCOOH$. Образование кубических структур такого типа характерно для кристаллических *трет*-бутилатов калия и рубидия $[M(OBu^t)]_4$ [9], также содержащих объемную *трет*-бутильную группу.

Значения термодинамических параметров для димерных и тетрамерных молекул (табл. 2) ис-

пользовали в расчете энтальпии реакции диссоциации тетрамера при 533 K:

$$Na_4[(CH_3)_3CCOO]_4(г) \longrightarrow 2Na_2[(CH_3)_3CCOO]_2(г). \quad (1)$$

Оцененное значение энтальпии составило $\Delta_r H_T$ = = 134 кДж/моль, в то время как экспериментально определенное методом масс-спектрометрии в интервале температур 483–583 K значение равно $\Delta_r H_T = 147 \pm 10$ кДж/моль [5].

Следует остановиться на величине энтропии, которая составила $\Delta_r S_T$ = 225 Дж/(моль K) при 533 K. Это значение в 1.5 раза выше величины энтропии, обычно используемой при расчете свободной энергии газофазных реакций диссоциации типа $A_2 = 2A$, но хорошо согласуется со значением, рекомендованным в [4] для реакции диссоциации димера трифторацетата серебра в газовой фазе ($\Delta_r S_T$ = 230 Дж/(моль K) при 500 K), определенным с учетом вращения трифторацетатных групп. Если принять значение энтропии диссоциации терамера триметилацетата натрия $\Delta_r S_T$ = = 225 Дж/(моль K) верным, то рассчитанная в этом случае величина константы равновесия реакции (1) при 533 K составляет $K_p = 4.37 \times 10^{-7}$. Значение константы равновесия, определенной из данных масс-спектрального эксперимента, составляет $K_p = 1.51 \times 10^{-7}$ (при расчете K_p величины давления олигомеров триметилацетата натрия были взяты в Па) [5].

Рассчитанное значение константы равновесия диссоциации тетрамера триметилацетата натрия на димерные молекулы хорошо согласуются с экспериментальной величиной, определенной из масс-спектрального эксперимента [5], что свидетельствует о корректности проведенных квантово-химических расчетов и достоверности полученных структур димера и тетрамера триметилацетата натрия в газовой фазе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-07-90365).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Троянов С.И., Киселева Е.А., Рыков А.Н., Коренев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 10. С. 1667.
2. *Хоретоненко Н.М., Рыков А.Н., Коренев Ю.М.* // Там же. 1997. Т. 42. № 8. С. 1359.
3. *Гэрбэлэу Н.В., Индриган К.М.* // Масс-спектрометрия координационных соединений. Кишинев: Штиинца, 1984. 339 с.
4. *Boltalin A.I., Karpova E.V., Korenev Yu.M., Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. 2002. № 1–3. P. 153.
5. *Троянов С.И., Киселева Е.А., Рыков А.Н., Коренев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 10. С. 1661.
6. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
7. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
8. *Speakman J.C., Mills H.H.* // J. Chem. Soc. 1961. № 3. P. 1164.
9. *Malcom H.C., Simon R.D., Ahmad A.N., William E.S.* // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 337.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1662–1667

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ДВУХАТОМНАЯ МОЛЕКУЛА В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

© 2005 г. В. В. Бобриков, В. И. Пупышев

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

E-mail: vip@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 03.11.2004 г.

Рассмотрена задача о движении двухатомной молекулы в сферической полости с непроницаемыми стенками. Приведены уравнения для стационарных состояний молекулы с определенным значением полного углового момента системы относительно центра полости. Предложены методы численного решения задачи. На примере молекул Li_2 и LiNa дано сравнение различных подходов к задаче. Показано, что при относительно малых размерах полости использование адиабатического разделения переменных, отвечающих различным степеням свободы, дает весьма грубые оценки, однако, такие подходы применимы в случае достаточно больших полостей.

Задача о поведении молекулярной системы в полости возникает во многих областях физики и химии: при изучении вещества при высоких давлениях, в спектроскопии молекулярных кластеров и матриц, в теории твердого тела и т.д. (обзор литературы см. в [1–7]). Достаточно полная качественная картина поведения молекулы в полости предполагает одновременный учет взаимодействия с окружающей средой, природы и формы полости, что весьма трудно без использования относительно простых моделей. Однако даже простейшая модель атома (молекулы) в непроницаемой сферической полости изучена очень мало, хотя имеются и численные (см., например, [7–9] и цитированную там литературу), и аналитические оценки [10–12].

Основная особенность задач о системах в полости состоит в том, что в них нельзя точно отделить даже трансляционные движения молекулы как целого (движения центра масс). В случае сферической полости можно хотя бы использовать закон сохранения углового момента. В предлагаемой работе, продолжающей цикл исследований [7–12] задачи о состоянии молекулярной системы в непроницаемой сферической полости, приведены соотношения, необходимые для изучения состояний двухатомной молекулы с заданным моментом и дано сравнение результатов использования разных приближений на примере молекул Li_2 и LiNa.

ПРОБЛЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕМЕННЫХ

Пусть двухатомная молекула свободно движется внутри непроницаемой сферической полости радиусом R. Задача о поступательно-колебательно-вращательных движениях ядер молекулы сводится к решению уравнения Шредингера для двух частиц, взаимодействие которых определяется эффективным потенциалом, зависящим в общем случае не только от межъядерного расстояния, но и от расстояния между ядрами и стенками полости. При выборе начала отсчета лабораторной системы координат в центре полости на радиус-векторы ядер $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ наложено ограничение $r_k = |\mathbf{r}_k| \le R$. Пренебрегая спиновыми явлениями, можно считать, что на волновую функцию ядер в непроницаемой полости наложены граничные условия Дирихле: функция обращается в нуль, если хотя бы одна из частиц достигает стенки, т.е. если $r_k = R$.

Среди шести ядерных переменных можно выделить те, которые характеризуют поворот системы как целого, например, углы Эйлера (α, β, γ), задающие положение центра сферы и двух ядер. В силу сферической симметрии задачи оператор Гамильтона H коммутирует с квадратом полного момента J^2 относительно центра полости, что позволяет классифицировать состояния системы по значениям квантового числа j. В состоянии с заданным значением j волновая функция системы имеет вид [13]

$$\Psi_{jmn} = \sum_{k=-j}^{k=j} D^j_{mk}(\alpha, \beta, \gamma)^* \phi_{jkn}(r_1, r_2, r_{12}), \qquad (1)$$

где D^j_{mk} – функции Вигнера, m определяет проекцию момента на ось z лабораторной системы координат (состояния $(2j + 1)$-кратно вырождены по m), а k – проекцию момента в подвижной системе. Символ n нумерует состояния, связанные с тремя "внутренними" степенями свободы, характеризующими колебания ядер; в роли соответствующих координат выбраны расстояния r_1 и r_2 от центра

сферы до ядер и расстояние r_{12} между ядрами. Уравнение Шредингера в этих координатах имеет вид

$$\left\{-\frac{1}{2g}\sum_{a,b}\frac{\partial}{\partial a}gG_{ab}\frac{\partial}{\partial b}+u(r_1, r_2, r_{12})\right\}\Psi_{jmn} = \quad (2)$$
$$= E_{jn}\Psi_{jmn},$$

где a и b соответствуют всем шести переменным, $g = r_{12}r_1r_2\sin\beta$ – якобиан, а G_{ab} – элементы симметричной матрицы, определенные набором приведенных ниже соотношений (используется атомная система единиц). Отметим, что гамильтониан в уравнении (2) – эрмитов оператор в пространстве функций L_2 с весом g.

Значения G_{ab}, как показывает громоздкое вычисление, выражаются через приведенную массу μ и величину

$$P = (r_{12} + r_1 + r_2)(r_{12} - r_1 + r_2)(r_{12} + r_1 - r_2)(r_1 + r_2 - r_{12})$$

следующим образом:

$$G_{11} = 2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\frac{\cos^2\gamma}{\sin^2\beta} + \frac{1}{\mu r_{12}^2\sin^2\beta},$$

$$G_{12} = -2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\frac{\sin\gamma\cos\gamma}{\sin\beta},$$

$$G_{13} = 2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\frac{\cos^2\gamma\cos\beta}{\sin^2\beta} -$$
$$-\left[\frac{m_1(r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) + m_2(r_1^2 - r_2^2 - r_{12}^2)}{m_1m_2r_{12}^2\sqrt{P}}\right]\frac{\cos\gamma}{\sin\beta} -$$
$$-\frac{\cos\beta}{\mu r_{12}^2\sin^2\beta},$$

$$G_{14} = -\frac{P^{1/2}}{2m_1r_1r_{12}^2}\frac{\sin\gamma}{\sin\beta}, \quad G_{15} = +\frac{P^{1/2}}{2m_2r_2r_{12}^2}\frac{\sin\gamma}{\sin\beta},$$

$$G_{16} = 0,$$

$$G_{22} = -2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\cos^2\gamma +$$
$$+4\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2},$$

$$G_{23} = +2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\frac{\sin\gamma\cos\gamma\cos\beta}{\sin\beta} +$$
$$+\frac{m_1(r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) + m_2(r_1^2 - r_2^2 - r_{12}^2)}{m_1m_2r_{12}^2P^{1/2}}\sin\gamma, \quad (3)$$

$$G_{24} = -\frac{P^{1/2}}{2m_1r_1r_{12}^2}\cos\gamma, \quad G_{25} = +\frac{P^{1/2}}{2m_2r_2r_{12}^2}\cos\gamma,$$

$$G_{26} = 0,$$

$$G_{33} = 2\left[2\frac{m_1r_1^2 + m_2r_2^2}{m_1m_2P} - \frac{1}{\mu r_{12}^2}\right]\frac{\cos^2\gamma\cos^2\beta}{\sin^2\beta} +$$
$$+2\frac{m_1(r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) + m_2(r_1^2 - r_2^2 - r_{12}^2)}{m_1m_2r_{12}^2P^{1/2}}\times$$
$$\times\frac{\cos\gamma\cos\beta}{\sin\beta} + \frac{1}{\mu r_{12}^2\sin^2\beta},$$

$$G_{34} = +\frac{P^{1/2}}{2m_1r_1r_{12}^2}\frac{\sin\gamma\cos\beta}{\sin\beta},$$

$$G_{35} = -\frac{P^{1/2}}{2m_2r_2r_{12}^2}\frac{\sin\gamma\cos\beta}{\sin\beta}, \quad G_{36} = 0,$$

$$G_{44} = \frac{1}{m_1}, \quad G_{45} = 0, \quad G_{46} = \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{2m_1r_1r_{12}},$$

$$G_{55} = \frac{1}{m_2}, \quad G_{56} = \frac{-r_1^2 + r_2^2 + r_{12}^2}{2m_2r_2r_{12}},$$

$$G_{66} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}.$$

При решении задачи (2) следует учесть, что в функции вида (1) неизвестны лишь $2j + 1$ компонент ϕ_{jkn} с разными проекциями момента k на заданную ось подвижной системы координат.

СОСТОЯНИЯ С ЗАДАННЫМ j

Ортогональность функций Вигнера при интегрировании по углам Эйлера с весом $\sin\beta$ позволяет свести задачу (2) для функции вида (1) при заданном значении j к системе $2j + 1$ уравнений для набора функций ϕ_{jkn} ($k = -j, \ldots, +j$). Этот набор удобно представить как $(2j + 1)$-мерный вектор $\boldsymbol{\phi}$ и записать уравнение Шредингера (2) для компонент функции (1) в матричной форме

$$\mathbf{M}^{(j)}\boldsymbol{\phi} = 2(u - E)\boldsymbol{\phi}, \quad (4)$$

где $\mathbf{M}^{(j)}$ – матричный дифференциальный оператор, отвечающий удвоенной кинетической энергии. В общем случае матричный оператор $\mathbf{M}^{(j)}$ несимметричен. Однако, выбирая вещественные представления для решений уравнения (2), при со-

ответствующем выборе фаз можно выбирать функции ϕ_{jkn} так, чтобы решения задачи (4) были вещественными. В этом случае операторная матрица $\mathbf{M}^{(j)}$ вещественна и симметрична.

При $j = 0$ в силу $k = 0$ имеется лишь одно уравнение для функции $\phi(r_1, r_2, r_{12}) = \phi_{jkn}$, выведенное Хиллераасом при изучении электронных состояний атома гелия [14–16]. Представление этого уравнения в гиперсферических координатах позволило В.А. Фоку для атома гелия найти решение в рядах [17]. К сожалению, эти координаты очень неудобны в задаче о сферической полости. Впрочем, для задачи о молекуле в сфере и координата r_{12} имеет сложную область изменения. Намного проще вместо нее ввести угловую координату θ, задающую угол между векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, или переменную $z = \cos\theta$. Очевидно, область изменения переменных r_1, r_2, z отвечает простейшим условиям $0 \le r_{1,2} \le R$, $-1 \le z \le +1$. В переменных (r_1, r_2, z) оператор $\mathbf{M}^{(0)}$ в уравнении (4) для состояний с $j = 0$ имеет вид

$$\mathbf{M}^{(0)} = -\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{2}{m_1 r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{2}{m_2 r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} - \left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_2 r_2^2}\right)\frac{\partial}{\partial z}(1 - z^2)\frac{\partial}{\partial z}. \quad (5)$$

Этот оператор самосопряжен в пространстве L_2 с весом $r_1^2 r_2^2$.

При ненулевых моментах более простая аналитическая форма матричных операторов $\mathbf{M}^{(j)}$ получается при использовании координат Хиллерааса, т.е. r_{12} вместо θ. В этом случае матрицы $\mathbf{M}^{(j)}$ при различных j выражаются через один и тот же набор операторов, при задании которых использованы введенные выше обозначения P и μ:

$$P_I = (m_1 + m_2)/m_1 m_2 r_{12}^2$$

$$P_a = (m_1 + m_2)/m_1 m_2 P$$

$$P_b = \frac{(m_1 + m_2)(r_1^2 - r_2^2) + (m_1 - m_2)r_{12}^2}{m_1 m_2 r_{12}^2 P^{1/2}} \quad (6)$$

$$L = \frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{\mu r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{2}{m_1 r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{2}{m_2 r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{m_1 r_1 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{m_2 r_2 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}.$$

Элементы $\mathbf{M}^{(j)}$ для всех j имеют одинаковую структуру и различаются лишь коэффициентами при P_a, P_b, P_I. Только диагональные элементы содержат оператор L, в случае $j = 0$ представленный выражением (5) в координатах (r_1, r_2, z). Такое подобие строения матриц $\mathbf{M}^{(j)}$ определяется исключительно свойствами D-функций Вигнера.

Приведем явный вид верхнего треугольника матриц $\mathbf{M}^{(j)}$ при $j = 1, 2$:

$$\mathbf{M}^{(1)} = \begin{bmatrix} L - P_I - 2P_a & \frac{\sqrt{2}}{2}P_b & P_i - 2P_a \\ & L - 2P_a & -\frac{\sqrt{2}}{2}P_b \\ & & L - P_I - 2P_a \end{bmatrix}, \quad (7)$$

$$\mathbf{M}^{(2)} = \begin{bmatrix} L - 4P_I - 4P_a & 3P_b & \sqrt{6}(P_i - 2P_a) & 0 & 0 \\ & L - P_I - 10P_a & \frac{\sqrt{6}}{2}P_b & 3P_I - 6P_a & 0 \\ & & L - 12P_a & -\frac{\sqrt{6}}{2}P_b & \sqrt{6}(P_I - 2P_a) \\ & & & L - P_I - 10P_a & -3P_b \\ & & & & L - 4P_I - 4P_a \end{bmatrix}. \quad (8)$$

Эти матричные операторы эрмитовы в пространстве L_2 вектор-функций с весом $r_{12} r_1 r_2$.

Заметим, что оператор кинетической энергии сферически симметричной задачи коммутирует с оператором квадрата момента $\mathbf{j}^2$, так что подпространство функций с заданным значением j инвариантно относительно дифференциальных операторов первого порядка $\mathbf{j}_z$, $\mathbf{j}_\pm$. Поскольку оператор кинетической энергии квадратичен по этим операторам, из правил сложения момента следует, что матричные элементы оператора кинетической энергии в базисе собственных функций $\mathbf{j}^2$,

заведомо равны нулю при $|k - k'| > 2$, т.е. матричные операторы $\mathbf{M}^{(j)}$ пятидиагональны.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчет двухатомных молекул в сферической полости радиусом R можно проводить вариационными методами. Линейный вариационный метод в комбинации с базисом метода конечных элементов гарантирует для энергетических уровней оценки сверху. Опишем один из таких подходов подробнее на примере состояний с $j = 0$.

Волновые функции системы двух невзаимодействующих частиц в сферической полости выражаются через известные функции одной частицы [18], и их зависимость от угла θ для состояний с $j = 0$ сводится к комбинации полиномов Лежандра $P_l(\cos\theta)$ [19]. Поэтому волновую функцию двух частиц естественно и в общем случае искать в виде

$$\phi = \sum_{m,n} c_{mn} F_m(r_1, r_2) P_n(z), \qquad (9)$$

где P_n – полиномы Лежандра, а F_m – функции из базиса конечных элементов (применялась схема четвертого порядка). Для ограниченного набора значений n ($0 \le n < N_z$) и m (для радиальных координат r_1 и r_2 использовалось по N_r конечных элементов) далее определяются матрицы операторов кинетической энергии, потенциала и матрица перекрывания, после чего решается обобщенная задача на собственные значения. Общий размер базиса N в представлении (9) растет примерно как $N_r^2 N_z$.

Большой размер дискретизованной трехмерной задачи требует применения достаточно эффективных итерационных методов для решения обобщенной задачи на собственные значения. Для поиска набора нижних по энергии собственных векторов мы использовали метод обратной итерации, сдвигая спектр так, чтобы матрица гамильтониана оказалась положительно определенной, но изучаемые собственные значения после сдвига были достаточно близки к нулю. Система линейных уравнений при этом решалась методом сопряженных градиентов с блочно-диагональной матрицей (см. подробнее [20–24]).

Параметры сеток, использованных при расчетах молекул в сферах различных радиусов R, приведены в табл. 1. Дальнейшее измельчение сеток дает незначительное изменение положений уровней энергии. Точность определения энергетических уровней, приведенных ниже, можно оценить как ~0.02 см$^{-1}$.

Расчеты выполнены на процессорах AMD Athlon с частотой 1.5–2.0 ГГц. Суммарное процессорное время для расчетов, результаты которых приведены в табл. 2, составило ~1000 ч. Максимальное потребление оперативной памяти достигало 800 Mb для задач с большим значением радиуса сферы R (~6 а.е.), в которых для обеспечения достаточно высокой точности необходимы сетки особенно больших размеров.

Таблица 1. Параметры базисов, использованных для расчетов ($N_z = 40$)

R, а.е.	N_r	N
3.0	14	64288
4.0	16	83968
5.0	18	106272
6.0	20	131200
7.0	20	131200

Таблица 2. Энергии (см$^{-1}$) переходов и основного состояния молекулы Li_2 в зависимости от размера полости R, а.е.

Переход	3.0 (1.59)	4.0 (2.12)	5.0 (2.65)	6.0 (3.18)	7.0 (3.70)
0 ⟶ 1	**96.80**	**20.72**	**8.85**	**5.12**	**3.60**
	77.54	14.80	6.97	4.41	3.26
0 ⟶ 2	**195.45**	**22.89**	**10.30**	**6.49**	**4.55**
	81.89	18.98	9.53	5.85	3.97
0 ⟶ 3	**216.63**	**50.53**	**21.30**	**12.09**	**8.57**
	177.95	36.96	17.51	11.26	8.52
0	**–662.23**	**–763.14**	**–770.68**	**–772.89**	**–773.84**

Примечание. Для основного состояния значения энергии сдвинуты вверх на 11000 см$^{-1}$; начало отсчета энергии соответствует диссоциационному пределу потенциала Морзе. Пределу $R = \infty$ отвечает энергия основного состояния – 775.51 см$^{-1}$. В скобках указаны значения R, Å

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Чтобы избежать слишком больших размерностей матричной задачи, расчеты проводились на примере молекул со сравнительно пологим адиабатическим потенциалом – $^7Li_2$ и $^7Li^{23}Na$. Потенциал взаимодействия ядер задавался функцией Морзе, параметры которой определялись по экспериментальным данным (R_e, ω_e, $\omega_e x_e$) для свободных молекул [25]. Тем самым поступательно-колебательно-вращательные состояния молекулы в полости анализировались при полном отсутствии влияния стенок на электронные состояния, как и в работе [9].

На сетках разумного размера устойчивость и точность оценок можно гарантировать лишь для небольшого числа низших собственных значений дискретизованной задачи. Результаты расчетов энергии основного состояния и переходов из него

Таблица 3. Энергии ($см^{-1}$) переходов и основного состояния молекулы LiNa в зависимости от размера полости R, а.е.

Переход	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
0 ⟶ 1	**84.89**	**11.55**	**4.00**	**2.13**	**1.46**
	51.54	8.00	3.42	2.20	1.58
0 ⟶ 2	**157.04**	**16.89**	**7.90**	**4.86**	**3.28**
	108.53	9.24	5.00	3.29	2.33
0 ⟶ 3	**185.23**	**27.93**	**10.04**	**5.53**	**3.89**
	112.58	19.86	9.05	5.81	4.10
0	**18.13**	**–91.34**	**–96.41**	**–97.80**	**–98.39**

Примечание. Для основного состояния значения энергии сдвинуты вверх на 10000 $см^{-1}$; начало отсчета энергии соответствует диссоциационному пределу потенциала Морзе. Пределу $R = \infty$ отвечает энергия основного состояния –99.40 $см^{-1}$.

в три низших возбужденных представлены в табл. 2 и 3 (полужирный шрифт). Для сравнения приведены оценки энергий переходов, найденные с помощью систематического адиабатического разделения ядерных переменных (обычный шрифт; метод детально описан в работе [9]).

При адиабатическом разделении переменных приходится вводить вспомогательные квантовые числа, что дает естественную основу для классификации состояний. Это – квантовое число v_c, нумерующее радиальные движения центра масс молекулы, квантовое число l_c, задающее угловой момент центра масс; квантовые числа, задающие угловой момент молекулы относительно центра масс (L_m) и его проекцию Λ на ось центра масс, а также число v_m, описывающее колебания ядер относительно друг друга. Для низшей части энергетического спектра $v_m = 0$, но в остальном между состояниями, задаваемыми указанными числами, и состояниями с определенным значением j взаимно однозначного соответствия нет. Тем не менее, при $j = 0$ можно утверждать, что в силу правил сложения моментов $L_m = l_c$. Кроме того, проекция момента центра масс на ось центра масс равна нулю, так как при $j = 0$ проекция момента на любую ось – нулевая, для интересующих нас состояний $\Lambda = 0$. В таблицах основной уровень (0) соответствует $v_c = l_c = 0$, уровень с номером 1 отвечает квантовым числам $v_c = 0$, $l_c = 1$, с номером 2 – $v_c = 1$, $l_c = 0$, а уровень с номером 3 – $v_c = 0$, $l_c = 2$ (это отнесение справедливо во всех случаях, кроме $R = 4$ а.е. для молекулы LiNa).

В целом адиабатические и "точные" оценки согласуются между собой, причем наилучшее согласие наблюдается при больших радиусах полости, так как с ростом R задача о молекуле в полости переходит в задачу о свободном движении молекулы, для которой адиабатическое разделение переменных становится точным [9].

Адиабатическое разделение переменных требует пренебрежения некоторыми положительными вкладами в кинетическую энергию. В результате оценки энергии оказываются оценками снизу (см., например, [26]); как тенденция это соотношение выполнено и для энергий переходов. В пределе очень малых радиусов адиабатическое приближение становится особенно грубым (для функций, меняющихся в малой области, все производные велики), а развиваемый здесь подход – особенно точным (при малых R можно пренебречь потенциалом взаимодействия ядер по сравнению с их кинетической энергией).

При определении того, насколько велика полость, можно пользоваться соображениями, приведенными в [9], согласно которым, движения молекулы заведомо отличается от свободного лишь в приграничном слое толщины $\sim R_e/2$. С ростом R роль приграничного слоя уменьшается, и при очень больших значениях R уровни, описываемые как $[v_c = 0, l_c = 1]$ и $[v_c = 0, l_c = 2]$, переходят (в силу $L_m = l_c$) во вращательные состояния свободной молекулы, тогда как уровень $[v_c = 1, l_c = 0]$ имеет нулевое предельное значение энергии. Как видно из табл. 2 и 3, полость с $R = 7$ а.е. еще нельзя считать очень большой. Более того, при оценке энергий состояний 1–3 по данным о свободной молекуле Li_2 и спектру центра масс в сферическом "ящике" при $R = 7$ а.е. (2.6, 2.2, 6.0 $см^{-1}$ соответственно) не удается даже правильно передать порядок расположения состояний с определенными значениями v_c и l_c.

Эффекты ограничения объема существенно влияют на взаимодействие различных степеней свободы молекулы, что приводит, например, к неожиданно большим изотопным сдвигам, наблюдаемым экспериментально [27]. Правда, обычно эти аномалии связывают со взаимодействием молекулы с окружающей средой

Заметим, что если бы движения молекулы в низших энергетических состояниях можно было бы рассматривать только как движения центра масс, то при разных R соотношение энергетических уровней для Li_2 и LiNa определялось бы только соотношением масс молекул. Как видно из табл. 2 и 3, такое приближение слишком грубо для описания движений центра масс даже при $R = 7$ а.е.

Таким образом, при изучении состояний двухатомной молекулы в полости выбор метода расчета определяется соотношением уровня точности оценок и его стоимостью. При больших радиусах сферы затраты на получение результата при расчете без явного разделения переменных не окупаются. В этом случае более естественно использовать упрощенные конструкции типа адиабатического приближения. Но при малых радиусах полости или при необходимости получить детальную информацию о взаимодействии разных сте-

пеней свободы, прежде всего, поступательных и вращательных движений центра масс, стоит затратить существенные усилия на получение достаточно точного результата, так как простые модельные конструкции в этих случаях могут давать лишь очень грубые оценки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaskólski W.* // Phys.Rep. 1996. V. 271. № 1. P. 1.
2. *Varshni Y.P.* // J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 31. № 13. P. 2849.
3. *Buchachenko A.L.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 25. P. 5839.
4. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P.2027.
5. *Belińska-Waż D., Diercksen G.H.F., Klobukowski M.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 349. P. 215.
6. *Connerade J.P., Dolmatov V.K., Lakshmi P.A.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. № 2. P. 251.
7. *Changa M.E., Scherbinin A.V., Pupyshev V.I.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 96. № 2. P. 167.
8. *Changa M.E., Scherbinin A.V., Pupyshev V.I.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. № 3. P. 421.
9. *Pupyshev V.I., Bobrikov V.V.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. № 2. P. 509.
10. *Pupyshev V.I.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. № 5. P. 961.
11. *Пупышев В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 58.
12. *Pupyshev V.I., Scherbinin A.V.* // Phys Lett A. 2002. V. 299. № 4. P. 371.
13. *Curtis C.F., Hirschfelder J.O., Adler F.T.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 12. P. 1638.
14. *Hylleraas E.A.* // Z. Phys. 1929. B. 54. S. 347.
15. *Pekeris C.L.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 5. P. 1649.
16. *Hylleraas E.A.* // Z. Phys. 1928. B. 48. S. 469.
17. *Фок В.А.* // Изв. АН. Сер. физ. 1954. Т. 18. № 2. С. 161.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
19. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 440 с.
20. *Зенкевич О., Морган К.* Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986. 319 с.
21. *Peters G., Wilkinson J.H.* // SIAM Rev. 1979. V. 21. № 3. P. 339.
22. *Голуб Дж., Ч.Ван Лоун.* Матричные вычисления. М.: Мир, 1999. 548 с.
23. *Деммель Дж.* Вычислительная линейная алгебра. М.: Мир, 2001. 430 с.
24. *Ruhe A., Wiberg T.* // BIT. 1972. V. 12. P. 543.
25. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Т. 1. М.: Мир, 1984. 408 с.
26. *Михайлова Т.Ю., Пупышев В.И.* Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 2. С. 265.
27. *Fitzgerald S.A., Yildirim T., Santodonato L.J. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 9. P. 6439.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1668–1672

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.17

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ

© 2005 г. А. А. Матвиенко, С. А. Чижик, А. А. Сидельников

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск
E-mail: matvienko@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.11.2004 г.

Исследована морфология разрушения на различных гранях кристалла при дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. На основании анализа деформации структуры при реакции объяснены морфология разрушения, анизотропия разрушения на различных гранях и влияние давления паров воды на масштаб разрушения. Представлены критерии отбора плоскостей, по которым происходит разрушение при реакции. Показано, что различие в масштабах разрушения на гранях (100) и (110) связано с анизотропией деформации структуры при реакции, а увеличение масштаба разрушения при проведении реакции в присутствии паров воды обусловлено уменьшением усадки.

Реакции термического разложения A(тв.) ⟶ ⟶ B(тв.) + C(г), протекающие в твердых веществах, часто сопровождаются образованием различных дефектов, которые могут оказывать существенное влияние на протекание реакции [1]. В случае, когда при реакции происходит разрушение кристалла – образуются трещины, это влияние проявляется наиболее ярко. Разрушение значительно увеличивает скорость реакции и определяет морфологию и дисперсность продукта [2]. Разрушение связано с большими усадками при реакции и низкой пластичностью исходных кристаллов (кристаллогидратов, карбонатов, нитратов и т.д.). К сожалению, в настоящий момент исследованию разрушения при реакциях термического разложения уделяется незаслуженно мало внимания [3]. Большинство работ носит описательный характер и посвящено исследованию изменения дисперсности порошков в ходе реакции. Отсутствуют работы, предлагающие подходы для прогнозирования и управления морфологией и дисперсностью продукта реакции (форма и размер частиц, пористость).

Разрушение является результатом релаксации напряжений, возникающих при реакции вследствие уменьшения объема. Следовательно, деформация кристаллической структуры, возникающая при реакции, определяет процесс разрушения. В данной работе мы провели анализ деформации структуры и попытались ответить на следующие вопросы: 1) какие параметры определяют масштаб и картину разрушения? 2) с чем связано различие масштаба разрушения на различных гранях кристалла? 3) как можно управлять морфологией разрушения?

В качестве объекта исследования была выбрана реакция дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Выбор был обусловлен двумя основными причинами. Первая из них – это простота описания деформации структуры при реакции. В [4] было показано, что в результате реакции дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в вакууме образуется вакансионная структура α-$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$. Определить деформацию структуры в данном случае достаточно просто. Вторая причина связана с тем, что в работе [5] были определены плоскости, по которым происходит разрушение на гранях (100) и (110), что значительно облегчило нашу работу.

Данная работа продолжает цикл работ, посвященных исследованию влияния разрушения на кинетику и морфологию продукта при химических реакциях. Общий подход, основанный на обратной связи между реакцией и разрушением, представлен в [6]. Плодотворность такого подхода была продемонстрирована при исследовании реакции ионного обмена Na^+ на Li^+ в щелочно-силикатном стекле [7, 8]. Были созданы количественные модели, описывающие стационарное движение совместного фронта реакции и разрушения при различных условиях проведения реакции. Результаты моделирования хорошо описывают такие количественные и качественные экспериментальные данные как скорость движения реакционного фронта, размеры частиц разрушенного продукта и морфологию разрушения (в том числе, построенные модели способны предсказать явление пространственного упорядочения разрушения, наблюдаемое в эксперименте).

Таким образом, цель данной работы – провести анализ деформации структуры и выявить основные факторы, определяющие морфологию

разрушения при реакции дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кислый оксалат бария получали реакцией 10%-ного водного раствора $Ba(NO_3)_2$ («х.ч.») с 10%-ным водным раствором щавелевой кислоты («ос.ч.») при комнатной температуре, причем щавелевую кислоту брали со значительным избытком. Полученный белый осадок отфильтровывали и промывали водой. Идентификацию полученного вещества проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение). РФА показал отсутствие посторонних фаз в полученном веществе. Монокристаллы $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ выращивали двумя способами: охлаждением в течение нескольких часов насыщенного раствора от 40°C до комнатной температуры и непосредственно в ходе синтеза медленным прикапыванием (1–2 капли в минуту) 5%-ного раствора нитрата бария в 10%-ный раствор щавелевой кислоты. В обоих случаях получали прозрачные игольчатые кристаллы хорошего качества. Длина кристаллов достигала нескольких сантиметров, а толщина не превышала нескольких десятых миллиметра.

Уменьшение скорости охлаждения раствора приводило к изменению габитуса кристаллов. Монокристаллы становились более изометрическими, достигали в толщину нескольких миллиметров, но всегда содержали включения раствора. В данной работе все исследования проводили только на игольчатых кристаллах. Исследования по методу Лауэ (УРС-2, РКОП-А, Мо-анод) и измерения углов между гранями показали, что ось иголок совпадает с кристаллографической осью *c*, а наиболее развиты грани (100), (–100), (110), (–1–10), (1–10) и (–110). Огранка полученных нами кристаллов совпадает с огранкой игольчатых кристаллов, описанной в [5]. Дегидратацию образцов проводили в динамическом вакууме ($p < 10^{-2}$ Торр) при комнатной температуре или при 40°C и давлении паров воды, равном 0.5 Торр. Оптические наблюдения проводили с помощью микроскопов NEOPHOT-21 и BIOLAR.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология разрушения

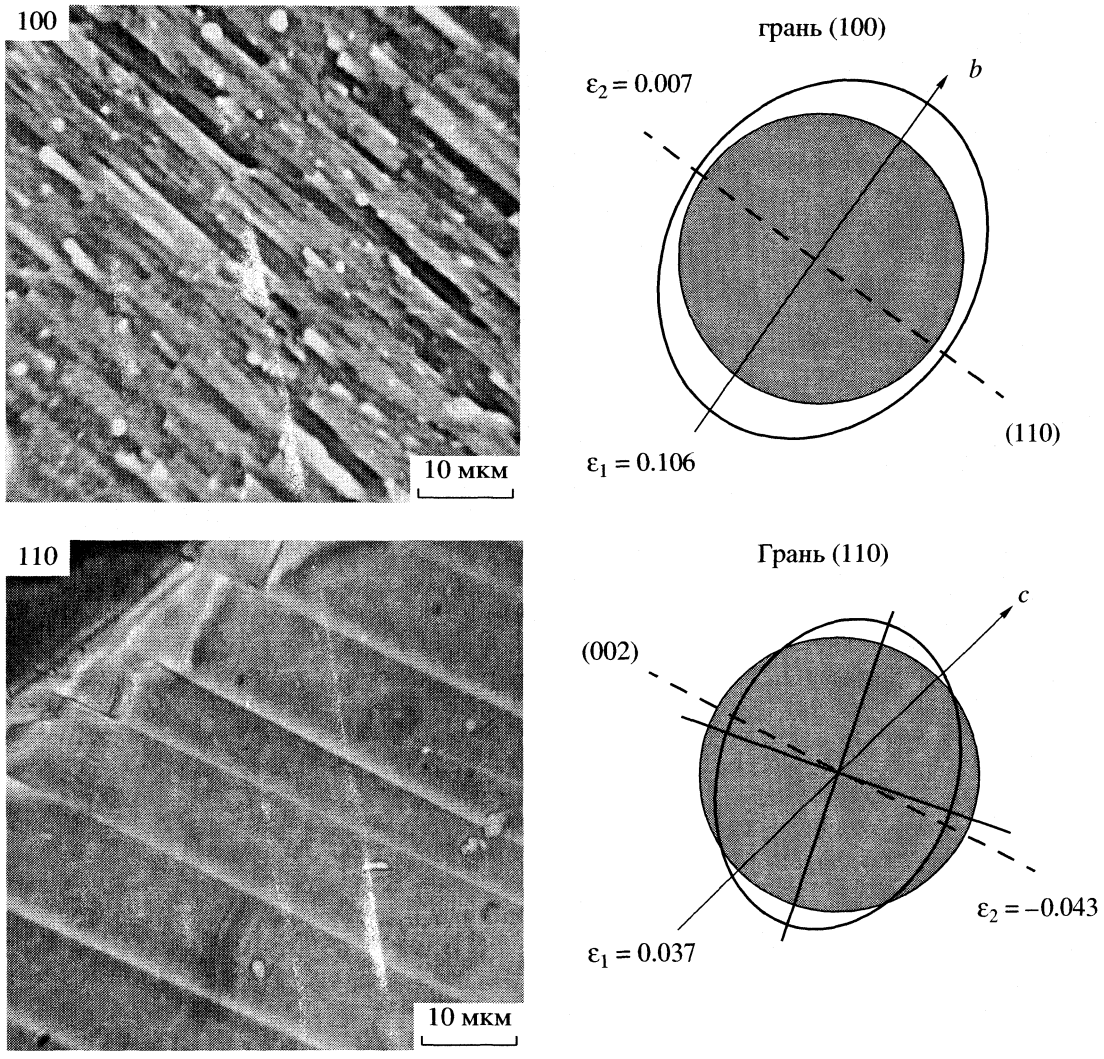
Выдержка кристалла в течение часа в вакууме при комнатной температуре приводит к появлению трещин на всех гранях кристалла. Наблюдаются две различные картины разрушения (рисунок). Первая характерна для граней (100) и (–100) и представляет систему штриховых трещин параллельных кристаллографической оси *c*. Среднее расстояние между трещинами равно 0.5 мкм. Вторая картина разрушения наблюдается на грани (110) и связанных с ней элементами симметрии гранях (–110), (–1-10) и (1-10). Образуются прямые трещины, проходящие через всю грань кристалла. Среднее расстояние между трещинами равно 5 мкм. Таким образом, масштабы разрушения на гранях (110) и (100) различаются в 10 раз. Наблюдаемая нами картина разрушения аналогична описанной в [5]. В этой работе были определены и плоскости, по которым происходит разрушение. Разрушение на грани (100) происходит по плоскостям (110), а на грани (110) по плоскостям (002).

Процессы, происходящие при реакции

В соответствии с [6], можно предложить следующую последовательность процессов, происходящих при реакции. Реакция начинается на поверхности кристалла. Молекулы воды улетают, оставляя вакантные места. Молекулы воды из приповерхностных слоев диффундируют к поверхности и в конечном итоге также покидают кристалл. Скорость реакции постепенно уменьшается, так как молекулам воды приходится преодолевать все большее расстояние, чтобы достичь поверхности кристалла. Обедненный по воде слой кристалла имеет меньший объем, чем исходный кристалл, но сжаться он не может, так как прочно связан с исходным кристаллом. В результате в поверхностном слое возникают растягивающие напряжения. Когда в поверхностном слое накопится достаточно упругой энергии для образования трещины, происходит разрушение. Появляется новая поверхность, через которую также начинается уход молекул воды в газовую фазу. Скорость реакции возрастает. Через некоторое время опять начнется диффузионное замедление реакции, возникнут напряжения, произойдет разрушение, и цикл повторится вновь.

Таким образом, фронт реакции совпадает с фронтом разрушения. Скорость движения фронта реакции определяется диффузией молекул воды до поверхности трещины. Можно легко получить соотношение для скорости движения фронта реакции. В результате акта разрушения фронт реакции продвигается на расстояние между трещинами *h*. Время между актами разрушения, т.е. время, в течение которого напряжения накапливаются, приблизительно равно времени, за которое молекула воды продиффундирует на расстояние между трещинами, т.е. $t \sim h^2/D$, где D – коэффициент диффузии молекул воды в вакансионной структуре. Получаем выражение для скорости фронта реакции – $V \sim h/t = D/h$.

Более точное выражение отличается численным коэффициентом и представлено в [6]. Размер частиц продукта реакции определяется параметрами, характеризующими разрушение: упругим модулем, деформацией структуры в результате



Картина разрушения и деформационное состояние на гранях (100) и (110). Представлены эллипсы деформации, значения деформаций вдоль главных осей. Пунктир – линии пересечения граней плоскостями разрушения.

реакции и удельной работой разрушения. Предполагая, что вся накопленная упругая энергия $U_{упр} \sim E\varepsilon^2 h^3$ (E – модуль Юнга, ε – деформация, h – расстояние между трещинами) переходит в поверхностную энергию трещины $U_{пов} \sim \gamma h^2$ (γ – удельная работа разрушения), можно получить соотношение для масштаба разрушения $h \sim \gamma/E\varepsilon^2$. Более точное выражение для масштаба разрушения представлено в [6].

Деформация структуры

Структура $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ состоит из слоев, образованных анионами $C_2O_4^{2-}$ и молекулами щавелевой кислоты, перпендикулярных направлению [010]. Катионы Ba^{2+} и молекулы воды располагаются между слоями. Каждая молекула воды связана только одной водородной связью с одним из анионов $C_2O_4^{2-}$, и поэтому их удаление не приводит к потере устойчивости исходной структуры. В [4] было показано, что в результате дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в вакууме образуется вакансионная структура α-$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ (удаление воды не приводит к значительному изменению структуры исходного вещества; места в кристалле, занимаемые ранее молекулами воды, остаются вакантными). Параметры элементарной ячейки и пространственная группа симметрии исходного дигидрата и α-$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$, взятые из [4], представлены в таблице. Эти параметры использовались для расчета деформационного состояния.

Для анализа разрушения нам необходимо рассмотреть деформационное состояние на гранях кристалла. Любая деформация может быть представлена в виде деформаций растяжения или сжа-

Параметры элементарной ячейки $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и α-$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ [4] (ПГС – пространственная группа симметрии)

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	ПГС
$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	14.45 ± 0.03	5.4 ± 0.02	12.45 ± 0.03	116	*C*2/*c*
α-$BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$	15.39 ± 0.03	4.88 ± 0.03	12.36 ± 0.03	118.8	*C*2/*c*

тия в трех взаимно ортогональных направлениях. Такая деформация наглядно может быть представлена эллипсоидом деформации. Эллипсоид деформации получается в результате деформации исходной единичной сферы. Направления главных осей эллипсоида деформации совпадают с направлениями сжатия или растяжения, а величина полуосей равна $1 + \varepsilon_i$, где ε_i – деформация в заданном направлении. Чтобы определить деформационное состояние на грани кристалла, необходимо найти сечение эллипсоида деформации плоскостью грани – эллипс деформации. Это делается следующим образом.

1. Выбирается ортогональная система координат и определяется матрица деформации для этой системы координат (для моноклинной сингонии только одна из ортогональных осей координат не совпадает с кристаллографическими осями).

2. Производится преобразование системы координат так, чтобы одна из осей совместилась с нормалью к плоскости грани. Находится матрица деформации в новой системе координат.

3. Важным свойством деформационного состояния на поверхности грани является то, что все деформации, перпендикулярные поверхности, свободно релаксируют и поэтому равны нулю. Отличными от нуля остаются лишь деформации, лежащие в плоскости грани. Поэтому все компоненты матрицы деформации, не лежащие в плоскости грани, приравниваются нулю, и находится угол поворота вокруг оси, перпендикулярной грани, при котором матрица деформации становится диагональной. Далее находятся компоненты матрицы деформации после поворота. Оси координат, лежащие в плоскости грани, являются главными осями эллипса деформации, а значения деформации вдоль этих осей – главными деформациями.

На рисунке представлены деформации, которые претерпевает продукт реакции дегидратации на гранях (100) и (110). Для наглядности представлен не только эллипс, но и окружность, из которой этот эллипс получился в результате деформации. Кроме того, указаны значения деформаций вдоль главных осей эллипса. На грани (100) присутствуют только растягивающие напряжения. Максимальное растяжение происходит вдоль направления [010] исходной решетки, минимальное – вдоль [001]. На грани (110) происходит как растяжение, так и сжатие кристаллической решетки. Угол между направлением максимального растяжения и осью *c* равен 36°.

Анализ наблюдаемых плоскостей разрушения

На рисунке пунктирными линиями представлены линии пересечения граней плоскостями разрушения. Разрушение на грани (100) происходит по плоскостям (110). Проекция нормали к плоскости разрушения (110) на грань (100) совпадает с направлением максимального растяжения. Это обеспечивает максимально возможную релаксацию напряжений. После разрушения нерелаксированной остается лишь деформация вдоль линии трещины, т.е. вдоль оси *c*, которая имеет наименьшее значение. Кроме того, разрушение по плоскости (110) должно быть облегчено, и (110) является плоскостью спайности кристалла. В пользу этого утверждения имеются следующие аргументы. Во-первых, плоскость (110) характеризуется большим межплоскостным расстоянием, что свидетельствует о низком сцеплении между плоскостями. Во-вторых, плоскость (110) и связанные с ней элементами симметрии плоскости (–110), (1–10) и (–1–10) имеют наибольшую площадь в огранке кристалла. Как известно, обычно при росте кристалл ограняется плоскостями с наименьшей поверхностной энергией. Таким образом, можно выделить два критерия для отбора плоскостей, по которым происходит разрушение.

1. Разрушение происходит по плоскостям, имеющим наименьшее сцепление, – плоскостям спайности. Как правило, эти плоскости имеют большое межплоскостное расстояние, высокую плотность атомов и соответственно низкую поверхностную энергию.

2. При разрушении должна происходить максимальная релаксация напряжений. Это реализуется в том случае, если направление проекции нормали к плоскости разрушения будет близко к направлению максимального растяжения.

Картина разрушения на грани (110) полностью удовлетворяет этим критериям. Плоскость разрушения (002) имеет большое межплоскостное расстояние и присутствует в огранке изометрических кристаллов. Проекция нормали к плоскости разрушения (002) на грань (110) незначительно отклонена от направления максимального растяжения и составляет с ним угол 12°.

Причина различия в масштабах разрушения на гранях (100) и (110)

Масштаб разрушения на грани (110) в 10 раз больше масштаба разрушения на грани (100). Такое различие можно легко объяснить. Как отмечалось выше, масштаб разрушения определяется соотношением: $h \sim \gamma/E\varepsilon^2$. Исходя из того, что отношение γ/E слабо зависит от направления в кристалле [9], получаем, что отношение масштабов разрушения на гранях обратно пропорционально квадрату отношения деформаций: $h_{110}/h_{100} = (\varepsilon_{100}/\varepsilon_{110})^2$. В это соотношение входят деформации, которые релаксируют при разрушении, т.е. деформации в направлении перпендикуляра к линии пересечения грани плоскостью разрушения (рисунок). Для граней (100) и (110) эти значения равны $\varepsilon_{100} = 0.106$ и $\varepsilon_{110} = 0.034$. Подставив значения деформаций, получим $h_{110}/h_{100} = (\varepsilon_{100}/\varepsilon_{110})^2 = 9.7$. Как мы видим, полученная величина близка к экспериментальному значению ($h_{100} = 0.5$ мкм, $h_{110} = 5$ мкм, $h_{110}/h_{100} = 10$).

Влияние паров воды на масштаб разрушения

Если проводить реакцию не в вакууме, а при конечном давлении паров воды, то продукт реакции будет не безводным, а будет содержать определенное, равновесное количество воды. Соответственно, объемная усадка при реакции достигнет только определенной части от полной усадки. Если предположить, что усадка связана линейно с глубиной протекания реакции $\varepsilon = \alpha\varepsilon_0$ (т.е. подчиняется правилу Вегарда для твердых растворов), то отношение масштабов разрушения, наблюдаемых в вакууме и при конечном давлении паров воды, будет равно квадрату глубины протекания реакции $h_0/h_{H_2O} = (\varepsilon_{H_2O}/\varepsilon_0)^2 = \alpha^2$. Для проверки этого заключения мы провели дегидратацию при 40°C и давлении паров воды 0.5 Торр. Согласно данным [4], при этих условиях равновесный состав соответствует удалению половины воды из кристаллической структуры ($\alpha = 0.5$). Это должно соответствовать увеличению масштаба разрушения в ~4 раза. В эксперименте для указанных условий было получено увеличение масштабов разрушения примерно в 3–4 раза на различных гранях кристалла. Таким образом, влияние паров воды на масштаб разрушения связано с изменением величины усадки при реакции.

Таким образом, деформация структуры определяет морфологию разрушения при реакции дегидратации $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Масштаб разрушения на грани (100) в 10 раз меньше масштаба разрушения на грани (110), что связано с анизотропией деформации при реакции. Разрушение происходит по плоскости спайности, нормаль к которой образует минимальный угол с направлением максимальных растягивающих напряжений. Увеличение масштаба разрушения при проведении реакции в парах воды связано с уменьшением усадки при реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта молодежных проектов Президиума СО РАН (2003–2004) и гранта CRDF REC-008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болдырев В.В.* Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. С. 303.
2. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 359.
3. *Galwey A.K., Brown M.E.* // J. Therm. Analysis and Calorimetry. 2000. V. 60. P. 863.
4. *Mutin J.C., Watelle G., Dusausoy Y.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 27. № 12. P.407.
5. *Mutin J.C., Watelle G.* // Ibid. 1979. V. 28. № 1. P.1.
6. *Чижик С.А., Сидельников А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 626.
7. *Чижик С.А., Сидельников А.А.* // Там же. 1998. № 4. С. 632.
8. *Чижик С.А., Сидельников А.А.* // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 3. С. 403.
9. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Сост. Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. М.: Наука, 1981. С. 496.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1673–1679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.533:541.1

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ШУНГИТА, АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ГРАФИТА ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПО ДАННЫМ ЭКЗОЭМИССИИ

© 2005 г. И. В. Крылова

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

Поступила в редакцию 17.09.2004 г.

Сопоставлены электронные свойства поверхности углеродных материалов разной структуры – шунгита, активированного угля и графита по данным экзоэмиссии. Установлено, что обработка шунгита в токе озона и в плазме тлеющего разряда вызывает резкое снижение эмиссионной способности шунгита вследствие разрушения его глобулярной структуры. Исследовано действие β-излучения ^{90}Sr–^{90}Y на эмиссионную способность углеродных материалов по данным экзоэмиссии. Показано, что наибольшей радиационной стойкостью обладает графит ввиду его большой электрической проводимости.

В последнее время углероду и углеродным материалам уделяется особое внимание со стороны исследователей-физиков, физикохимиков и технологов. Исследуются как новые материалы, соединения внедрения в различные углеродные матрицы, производные фуллеренов, новые виды углеродных волокон, нановолокнистых углеродных материалов, нанотрубок и др., так и широко используемые ранее – графит и активированный уголь. Большое внимание уделяется электронным свойствам наноструктурированного углеродного материала в связи с созданием на его основе эффективных автоэлектронных эмиттеров.

В [1] изучена экзоэмиссия (ЭЭ) – низкотемпературная (20–360°C) эмиссия отрицательных зарядов [2] с природных углеродных материалов – шунгитов с различным содержанием углерода (98%, 60% и 30%) и минеральной фазы – SiO_2 (до 66%), Al_2O_3 (4.5%), включающей также небольшие количества оксидов железа, магния и др. до 1–2%. Установлено, что в ходе нагревания шунгитов при $t \geq 200^0$C происходит термостимулированная эмиссия (ТСЭ) отрицательных зарядов, монотонно возрастающая с температурой. Рост ТСЭ совпадает с резким падением веса образца по данным термогравиметрии. Анализ данных позволил сделать заключение, что ТСЭ происходит за счет разрушения углеродных глобул нанометрического размера, содержащих активные газы и пары, выделяющиеся в виде отрицательных ионов (H_2O^-, CO_2^-, OH^-, O^- и др.).

Ввиду малочисленности литературных данных, касающихся ЭЭ с углеродных материалов, представляет интерес сопоставление характеристик эмиссии с образцов шунгитов с данными, полученными в тех же условиях, для других углеродных материалов с разной структурой и электрической проводимостью – активированного угля и графита.

В настоящей работе представлены новые результаты исследования ЭЭ с образцов шунгитов, подвергнутых различной обработке, используемой для модифицирования свойств поверхности углеродных материалов – обработке в токе озона и в низкотемпературной кислород- и азотсодержащей плазме. Именно эти способы обработки используются для окислительной модификации углей, для интенсификации переработки углей и нефти [3–5].

Основные результаты получены для "спонтанной" ЭЭ, проявляющейся без предварительного "возбуждения" образцов [2]: механического [6], радиационного [7] или физикохимического воздействий, принятых в исследованиях ЭЭ. Для выяснения влияния "возбуждения" в явлениях ЭЭ с углеродных материалов изучена ЭЭ с образцов шунгита, активированного угля и графита после действия β-излучения ^{90}Sr–^{90}Y. Эти данные позволяют судить о радиационной стойкости углеродных материалов.

Цель настоящей работы – исследование электронных свойств поверхности углеродных материалов с разной структурой и электропроводностью по данным экзоэмиссии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природные образцы шунгита с содержанием углерода 98% (Ш-1) и 30% (Ш-3), активированный уголь промышленного производства марки АГ-3 и графит марки МГ "ос. ч." с удельной поверхностью 3.5 $м^2/г$ и размером частиц <0.25 мм.

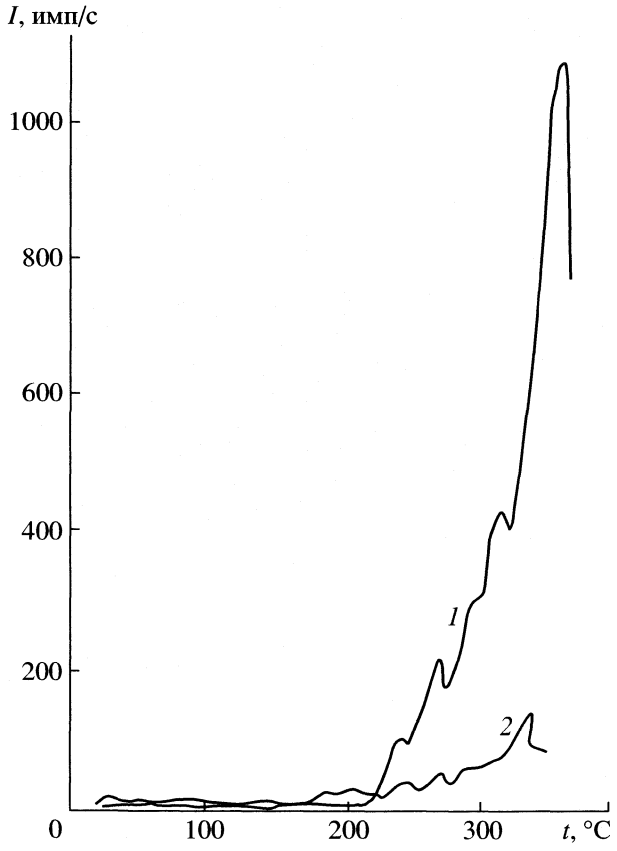


Рис. 1. Термостимулированная эмиссия с поверхности шунгита Ш-1 (98% С) исходного (*1*) и после обработки в токе озона (*2*).

В состав шунгитов Ш-1 и Ш-3 входят оксиды SiO_2, Al_2O_3 и др. оксиды, а также микроэлементы. Шунгит Ш-3 состоит из 60% SiO_2, 3.3% Al_2O_3, 2% оксидов железа, 0.2–0.5% TiO_2, меди и серы, небольшие количества сульфидов железа, никеля и восстановленных металлов. Удельная поверхность Ш-1 составляет 2–4 $м^2/г$, Ш-3 – 16–36 $м^2/г$. Углерод шунгитов имеет глобулярную структуру. Размер глобул Ш-1 ≤ 10 нм с толщиной стенок ≈2 нм. Шунгит Ш-1 обладает открытой (4.7%) и закрытой (6.1%) пористостью с размером пор до 4–6 нм. Шунгитовый углерод рентгеноаморфен и не графитизируется до 2800°С. Внутри глобул содержится вода и газообразные продукты. Слои глобул искажены и приближаются по свойствам к фуллеритам (имеют тригональную симметрию). В шунгитовом углероде обнаружено наличие фуллеренов C_{60} и C_{70}.

Экзоэмиссию отрицательных зарядов регистрировали в импульсном режиме газопроточным счетчиком Гейгера промышленной установки "Протока", специально реконструированным для измерений экзоэмиссии. Рабочим газом счетчика является метан. После помещения образца в камеру счетчика и продува метаном при подаче на детектор положительного потенциала регистрировали "послеэмиссию" (ПЭ), обусловленную присутствием на поверхности образца слабосвязанных электронов и ионов. При последующем нагревании в линейном режиме со скоростью 10 К/мин до 350°С измеряли интенсивность термостимулированной эмиссии (ТСЭ) и эмиссии в ходе спонтанного охлаждения температуры ~20°С. Проводили два последовательных цикла измерений (нагрев–охлаждение).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭЭ с поверхности шунгита после воздействия озона и низкотемпературной плазмы

На рис. 1 приведены результаты регистрации ТСЭ с образца Ш-1 исходного (кривая *1*) и подвергнутого обработке в токе озона (кривая *2*). Обработка озоном вызывает резкое снижение интенсивности ТСЭ при $t > 230$°С, где по данным [1] происходит разрушение глобулярной структуры шунгита.

В соответствии с [8] поглощение озона в первые минуты сопровождается образованием и выделением CO_2. По данным рентгенографии озонирование приводит к кристаллизации аморфного углерода шунгита. При этом помимо увеличения поверхности возрастает и размер пор: образец из тонкопористого становится мезопористым. В [9] при изучении взаимодействия кислорода с поверхностью алмаза (грань [110]) установлено, однако, что выдержка в термически возбужденном O_2^* приводит к хемосорбции кислорода при температуре ~20°С. При нагревании насыщенной кислородом поверхности выделяется CO и CO_2. ИК-спектр многократного полного внутреннего отражения такой поверхности характеризуется слабыми адсорбционными модами при ν = 790 и 980 $см^{-1}$. По-видимому, ПП с ν = 780 $см^{-1}$, наблюдаемые после озонирования шунгита, могут быть отнесены также к кислороду, поглощенному при разложении O_3. В соответствии с [8] озон разлагается на шунгите по схеме

$$C + 2O_3 = CO_2 + 2O_2.$$

Мы полагаем, что в процессе озонирования Ш-1 происходит разрушение глобул и выделение газообразных продуктов в ионной форме (H_2O^-, CO_2^-, O^-), ответственных за ТСЭ отрицательных зарядов. Ввиду этого ТСЭ после озонирования шунгита не наблюдается (рис. 1, кривая *2*).

В [10] отмечается, что шунгиты, содержащие глобулы, представляют метастабильную структуру, изменяющуюся под влиянием внешних воздействий. При термической обработке происходит слияние глобул с образованием крупных полых частиц. Обработка в токе озона приводит к

увеличению удельной поверхности Ш-1 на 20% [4], что также может свидетельствовать о разрушении озоном тонких стенок шунгитовых глобул. Для озонированного образца Ш-1, по данным ДТГ обнаружена лишь небольшая потеря веса при 115°С, совпадающая с минимумом на кривой дифференциального термического анализа (ДТА), тогда как для исходного Ш-1 при $t > 230$°С происходит резкая потеря веса образца [1]. Эти данные подтверждают предположение о разрушении глобул в ходе озонирования, вызывающее резкое снижение интенсивности ТСЭ при $t > 230$°С.

На рис. 2 представлены результаты регистрации ТСЭ с образца Ш-1, подвергнутого обработке в низкотемпературной кислород- и аргонсодержащей плазме тлеющего разряда[1]. Температура плазмы составляла 50–150°С. При обработке в плазме цвет разряда изменялся от розового до голубовато-серого и наблюдалось повышение давления в разрядной трубке. Масса образцов уменьшалась на 5–10%. Это свидетельствовало о релаксации образующихся возбужденных молекул CO, частичном распылении образца и разрушении глобул. Из рис. 2 следует, что интенсивность ТСЭ с образцов шунгита после обработки в плазме, так же как и в озоне, резко снижается, причем в наибольшей степени при обработке в кислородсодержащей плазме. По данным ИК-спектроскопии [8] обработка в плазме приводит к "очистке" поверхности шунгита.

В соответствии с [3] при окислении витринитов углей в низкотемпературной кислородсодержащей плазме происходит начальная стадия образования поверхностных кислородсодержащих групп. Этот индукционный период предшествует глубокой окислительной деструкции углеродсодержащей поверхности, приводящей к выгоранию органических веществ, которая может, по нашим данным, вызывать разрушение глобул в шунгитах.

Согласно [11] в кислородсодержащей плазме могут присутствовать ионы O^- за счет диссоциативного прилипания электронов, которые быстро гибнут. Озон, образующийся по реакции

$$O_2 + O + M \longleftrightarrow O_3 + M$$

разлагается при столкновении с электрон-возбужденными атомами и молекулами O_2. При обработке шунгита в кислородсодержащей плазме частицы O^- и O_3 могут гибнуть и при взаимодействии с шунгитом, приводя к разрушению шунгитовых глобул; это вызывает резкое снижение эмиссионной способности (рис. 2)

[1] Обработку образцов в плазме производила Т.В. Ягодовская.

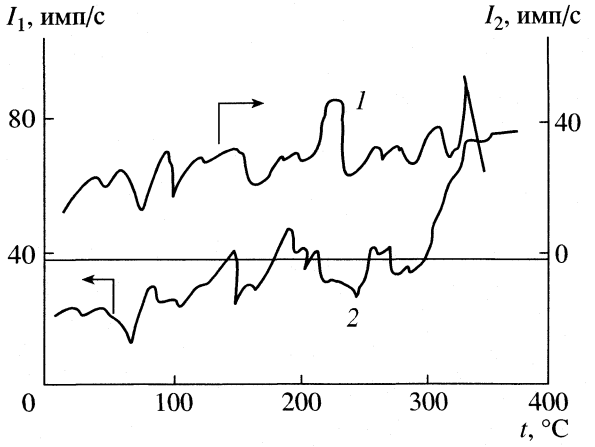


Рис. 2. ТСЭ с поверхности шунгита Ш-1 после обработки в кислородсодержащей (*1*) и аргонсодержащей (*2*) плазме тлеющего разряда.

Экзоэмиссия с активированного угля и графита

ЭЭ с активированного угля. При подаче на детектор положительного потенциала при температуре ~20°С с образца активированного угля (АУ) наблюдали эмиссию отрицательных зарядов невысокой интенсивности (~20 имп/с при медленном снижении до уровня фона ~2 имп/с). При последующем нагревании происходит ТСЭ, представленная на рис. 3. Известно, что АУ имеет пористую структуру и обладает большой сорбционной емкостью. На кривой *1* рис. 3а проявляется широкий максимум ТСЭ с двумя основными пиками при 100, 175°С и небольшим – при 150°С. Эти пики могут быть отнесены за счет десорбции воды, кислорода и CO_2 в виде ионов H_2O^-, O_2^- и CO_2^- соответственно [12]. В ходе охлаждения имеет место небольшой гистерезис в области 350–250°С, свидетельствующий о структурной перестройке поверхности АУ в результате десорбции газообразных продуктов. При повторном нагреве (кривая *3*, рис. 3а) ТСЭ практически не проявляется.

В [6] экзоэмиссию с АУ изучали после "возбуждения" – механоактивации и действия плазмы коронного разряда на воздухе. После измельчения в агатовой ступке (механоактивации) образцы практически не проявляли ЭЭ. Однако, в результате последующей обработки в плазме была обнаружена ТСЭ с t_{max} = 200–300°С. Интенсивность ТСЭ увеличивалась примерно вдвое в случае предварительной механоактивации. Механизм эмиссии авторы не обсуждают. При измельчении в ступке происходило, по-видимому, разрушение пористой структуры АУ и десорбция активных газов, поэтому в отличие от наших результатов, авторы [6] не наблюдали эмиссию ионов с исходных образцов.

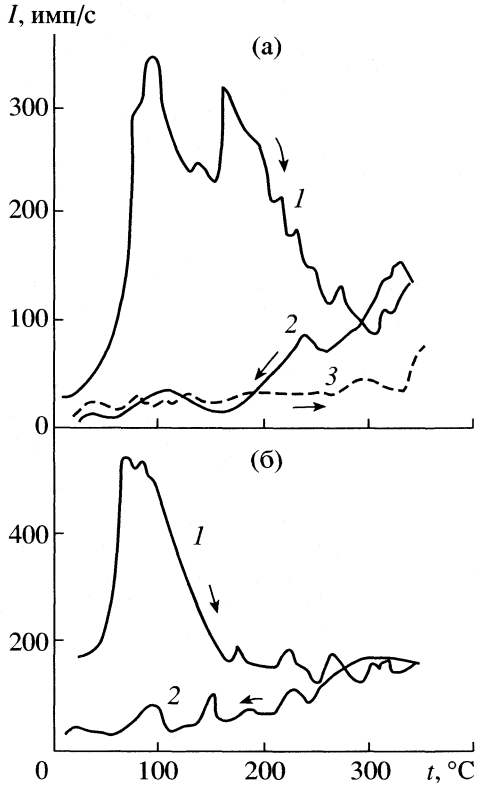


Рис. 3. ТСЭ с активированного угля исходного (*1*), ЭЭ в ходе охлаждения (*2*) и при повторном нагревании (*3*) – а; ТСЭ с активированного угля, подвергнутого действию β-излучения $^{90}Sr–^{90}Y$, D = 40 рад, (*1*) и ЭЭ в ходе охлаждения (*2*) – б.

ЭЭ с графита. ПЭ с поверхности графита лишь ~ в 3 раза превышала уровень фона. На рис. 4а представлены кривые ТСЭ, эмиссии в ходе охлаждения и повторного нагрева. ТСЭ имеет флуктуационный характер и обнаруживает широкий максимум небольшой интенсивности при 100–170°С, обусловленный эмиссией слабосвязанных электронов и ионов. В ходе охлаждения небольшой гистерезис, обусловленный перестройкой структуры поверхности, проявляется при 350–250°С. Повторный нагрев, при снижении интенсивности ТСЭ в области t < 280°С , обнаруживает рост ТСЭ при t > 280°С. Это возрастание ТСЭ может быть обусловлено эмиссией электронов, локализованных на дефектах структуры, возникающих в результате термообработки (при измерении ТСЭ).

Влияние β-излучения на эмиссионную способность углеродных материалов

ЭЭ с образцов шунгитов. Для выяснения влияния различных воздействий на ЭЭ с шунгитов были сопоставлены результаты регистрации ТСЭ с образцов Ш-1 исходного и обработанного предварительно в токе озона, при действии одной

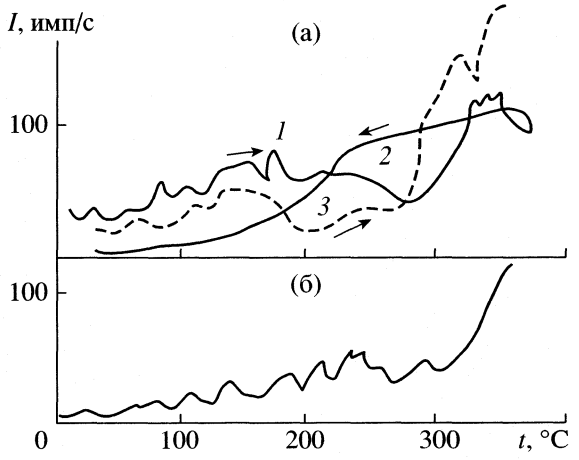


Рис.4. ТСЭ с поверхности графита исходного (*1*), ЭЭ в ходе охлаждения (*2*) и повторного нагревания (*3*) – а; ТСЭ с графита, подвергнутого действию β-излучения $^{90}Sr–^{90}Y$, D = 40 рад – б.

и той же дозы β-излучения, D = 60.5 рад. Полученные данные представлены на рис. 5. Для образца, обработанного в токе озона и облученного, интенсивность ТСЭ при t > 300°С в ~5 раз ниже, чем для облученного исходного образца. Следовательно, озонирование шунгита, разрушая глобулярную структуру образца, повышает его радиационную стойкость.

Действие на исходный образец Ш-1 небольших доз β-излучения приводит к снижению его эмиссионной способности при t < 300°С ~ в 5 раз за счет разрушения при облучении глобулярной структуры. При действии β-излучения (D = 120 рад) на кривой ТСЭ (рис. 6) появляется максимум при 150°С, характерный для валентных превращений в слое хемосорбированного кислорода на оксидах, по схеме

$$O^-_{2адс} \longrightarrow O_{адс} + O^-\uparrow \quad \text{или} \quad O^-_{2адс} \longrightarrow O_2 + e\uparrow,$$

сопровождающихся эмиссией зарядов [12]. При облучении образца Ш-1 происходит радиационная адсорбция кислорода. Этот же максимум ТСЭ (t = 150°С) наблюдается для озонированного Ш-1, но при меньшей дозе облучения (D = 18 рад), что может быть обусловлено дополнительным насыщением образца кислородом уже в ходе озонирования. Из рис. 6 следует также, что нагрев до 350°С облученного Ш-1 приводит к структурным превращениям, проявляющимся в виде петли гистерезиса в ходе охлаждения. При повторном нагреве этого образца интенсивность ТСЭ снижается лишь в области 160–200°С за счет десорбции отрицательных ионов кислорода и CO_2, тогда как интенсивность эмиссии при $t \geq$ 350°С возрастает более, чем в 3 раза. Это может быть обусловлено диффузией и эмиссией локализованных на диэле-

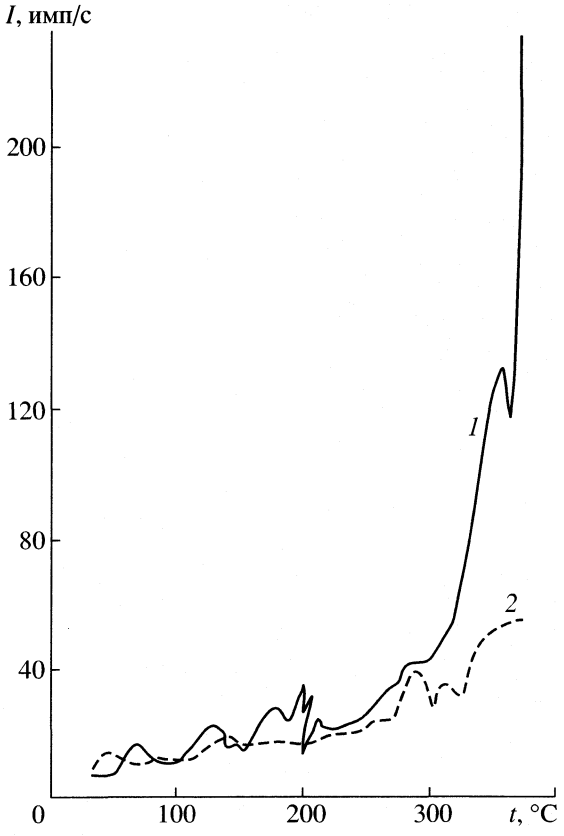


Рис. 5. ТСЭ с поверхности шунгита Ш-1 (98%С), подвергнутого действию β-излучения $^{90}Sr–^{90}Y$, D = = 60.5 рад, исходного (1) и озонированного (2).

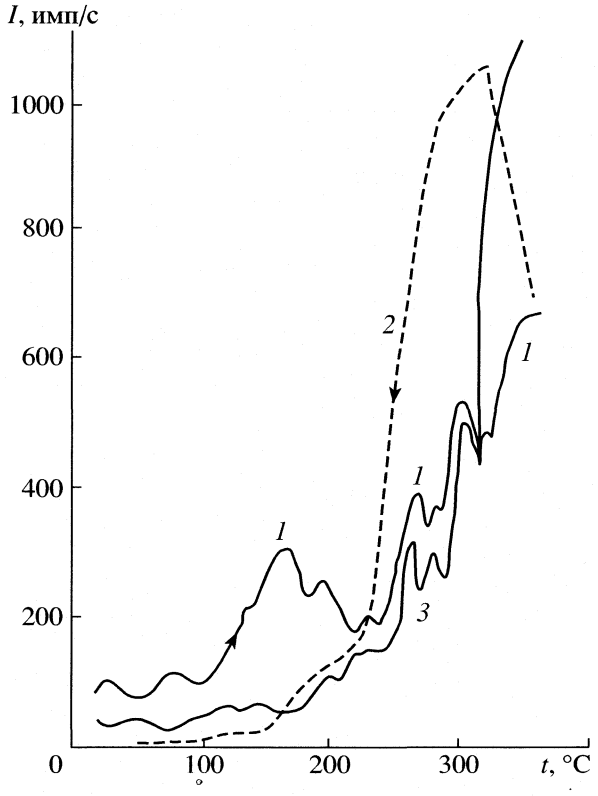


Рис. 6. ТСЭ с образца шунгита Ш-1 после действия β-излучения $^{90}Sr–^{90}Y$, D = 121 рад (*1*), ЭЭ в ходе охлаждения (*2*) и повторном нагревании (*3*).

ктрических примесях Ш-1 электронов из приповерхностных слоев облученного образца.

На рис. 7 представлена зависимость суммы эмитированных зарядов от дозы β-излучения в логарифмических координатах для образца Ш-1 в интервалах температур 100–205 и 270–350°С. Линейный рост дозовой зависимости ТСЭ, используемый в дозиметрических целях, имеет место лишь при $D > 60.5$ рад.

Для высокочувствительных экзоэмиссионных дозиметров β-излучения приготовленных прессованием диэлектрика – порошкообразного LiF с графитом [13] линейная зависимость ТСЭ (при 300–400°С) наблюдается для значительно меньших доз в интервале D = 3–250 рад. Отсутствие заметной интенсивности ТСЭ при действии малых доз β-излучения на образец Ш-1 обусловлено значительной электрической проводимостью шунгитового углерода. При больших дозах (>60 рад) происходит разрушение нестабильной глобулярной структуры с возникновением дефектов вблизи диэлектрических примесей, образующих центры локализации электронов β-излучения и обеспечивающих линейный дозиметрический отклик ТСЭ.

Явления микропробоев. Для β-облученного образца Ш-1 в ходе измерений ТСЭ наблюдались микропробои, проявляющиеся за счет присутствия разноименно-заряженных областей углеродной и

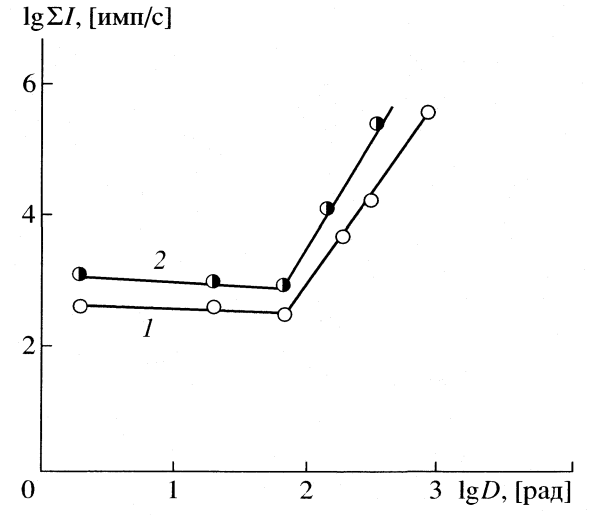


Рис. 7. Зависимости суммы эмитированных зарядов ΣI от дозы β-излучения $^{90}Sr–^{90}Y$ для образца шунгита Ш-1 в интервале температур от 100 до 200°С (*1*) и от 270 до 350°С (*2*) в логарифмических координатах.

Температурное положение, число (n) и интенсивность (I) микропробоев в ходе регистрации ТСЭ с образца шунгита Ш-1 при действии разных доз β-излучения

D, рад	n	$I \times 10^{-3}$, имп/с	n	$I \times 10^{-3}$, имп/с
	100–250°C		250–350°C	
Исходный	–	–	2	20
1.7	1	6.6	–	–
20.5	2	19.5	1	15.7
60.5	–	–	1	16
121	1	17	5	20
280	10	20	регулярно	40 → 150

диэлектрической (Al_2O_3, SiO_2) фазы, образующих на поверхности "поле пятен" [14]. В таблице приведено число и температурные интервалы проявления микропробоев при разных дозах β-излучения. С увеличением дозы число микропробоев возрастает и при D = 280 рад в области t > 210°C пробои имеют регулярный характер, а их интенсивность нарастает с температурой от 2×10^4 имп/с при t = 100–200°C до 16×10^4 имп/с при 350°C.

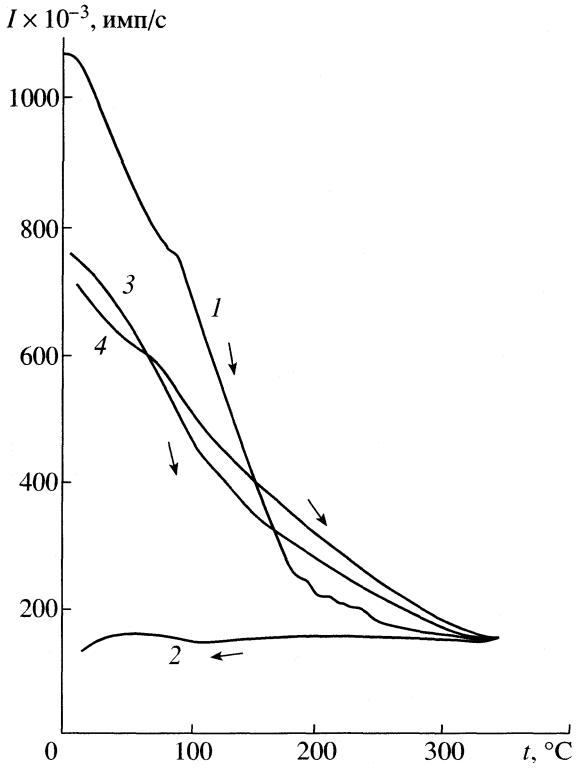


Рис. 8. Температурная зависимость ЭЭ с образца Ш–3 (30% С) после действия β-излучения ^{90}Sr–^{90}Y, D = 121 рад в ходе нагрева (*1*), последующего охлаждения (*2*), повторного нагрева (*3*) и пятого нагрева (*4*).

Образец Ш-3 с большим (60%) содержанием диэлектрических примесей был подвергнут действию β-излучения при дозах 1.7, 20.5 и 120 рад. Отметим, что уже при нагревании исходного образца наблюдалось семь микропробоев, что свидетельствует о неоднородном распределении на поверхности электрически разноименно-заряженных микрообластей (наличии "поля пятен"). По данным микроскопических исследований исходные образцы Ш-3 (30% С) содержат крупные частицы углерода (d ~1.5 мм) и частицы белого цвета (Al_2O_3, SiO_2, d = 0.1 мм). Углерод также представлен длинными нитями (L > 5 мм) [1].

При действии β-излучения (D = 1.7 и 20.5 рад) интенсивность ТСЭ в интервале температур 20–350°C слабо нарастает при t > 300°C. При дозе β-излучения 120 рад шунгит Ш-3 приобретает характер радиоэлектрета [15]: интенсивность ПЭ при температуре ~20°C достигает значений 1.6×10^6 имп/с и за 2 ч спадает лишь на треть от начальной величины.

Результаты регистрации ТСЭ облученного (D = = 120 рад) образца Ш-3 представлены на рис. 8. При повышении температуры наблюдается монотонный спад интенсивности эмиссионного тока до постоянной величины 130×10^3 имп/с. Происходит частичная термическая разрядка радиоэлектрета. Это высокое значение интенсивности ЭЭ сохраняется и при последующем охлаждении образца до температуры ~20°C. В результате хранения образца в камере счетчика в течение 20 ч интенсивность эмиссии при температуре ~20°C снова возрастает до исходного значения. После затухания ЭЭ при этой температуре в течение 1.5 ч ~ в 2 раза при последующем нагревании до 350°C кривая *3* повторяет ход спадающей кривой *1* рис. 8. Кривая *4* представляет ход ЭЭ в пятом цикле измерений нагрев–охлаждение. После охлаждения в каждом цикле измерений сохранялось постоянное значение интенсивности ЭЭ ~120×10^3 имп/с, а при выдерживании образца в камере счетчика при комнатной температуре в течение 20 ч интенсивность ЭЭ возрастала на порядок величины.

Таким образом, неравномерное распределение в образце Ш-3 проводящей (углерод 30%) и диэлектрической фазы (SiO_2, Al_2O_3) создает условия для возникновения в образце при действии β-излучения сильных внутренних электрических полей и образования радиоэлектрета [15].

Влияние β-излучения на ЭЭ с активированного угля и графита

Образцы активированного угля и графита были подвергнуты действию β-излучения при дозе D = = 40 рад. Интенсивность ПЭ (при температуре ~20°C) для АУ составляла ~ 200 имп/с, на порядок величины превышая ПЭ с исходного образца. Ре-

зультаты регистрации ТСЭ для облученного АУ представлены на рис. 3*б*. При сравнении с кривой ТСЭ для исходного АУ (рис. 3*а*) видно, что после действия β-излучения интенсивность пика при ~100°С в 1.5 раза превышает ТСЭ с исходного образца, при этом воспроизводится его температурное положение. Пик при 175°С практически не проявляется. Первый пик обусловлен, скорее всего, радиационной адсорбцией паров воды с последующей эмиссией ее в виде отрицательных ионов. Этот вывод следует из анализа ТСЭ и термодесорбции воды с большого числа соединений [2].

В [7] исследовали ТСЭ с образцов графита в виде дисков или порошка после действия различных видов излучения: ультрафиолетового (λ = 253.7 нм), рентгеновского, γ-излучения ^{137}Cs и β-излучения ^{90}Sr–^{90}Y. Появление этой работы авторы аргументировали тем, что при изготовлении экзоэмиссионных детекторов ионизирующих излучений графит обычно добавляют к основному материалу –диэлектрику (Al_2O_3, BeO). Ввиду высокой электрической проводимости и теплопроводности добавки графита снижают вероятность заряжения диэлектрика при облучении и последующих микропробоев при нагревании в ходе считывания информации.

При действии γ- и β-излучения на графит в [7] наиболее интенсивные максимумы ТСЭ наблюдали при 160 и 220°С, а также многочисленные пики (изломы) при 260, 300, 475 и 570°С. ТСЭ происходит после действия достаточно больших доз: >0.2 Гр/кг в случае γ-радиации и >4 Гр/кг – для β-излучения. Эти дозы значительно превышали используемые в экзоэмиссионной дозиметрии. Авторы [7] считают, что графит – электропроводящий материал – не может проявлять ЭЭ ввиду отсутствия центров локализации электронов. Полагают, со ссылкой на [16], что ЭЭ происходит в этом случае за счет зарядов, локализованных на "химических дефектах", образованных адсорбированными на поверхности газами (O_2^-, O^-, OH, CO_2^- и др.). Примеси в графите, однако, тоже могут образовать центры локализации зарядов.

В нашей работе действие на графит β-излучения (D = 40 рад) приводит лишь к снижению эмиссионной способности во всем исследованном температурном интервале (сравните рис. 4б и кривую *3* на рис. 4а). Это обусловлено "очисткой" поверхности графита за счет радиационной десорбции присутствующих на исходной поверхности газов. Ввиду большой электропроводности, в противоположность АУ при данной дозе β-излучения радиационные дефекты с локализованными на них электронами в графите не образуются.

Таким образом, проведенное исследование показало, что электронные свойства поверхности углеродных материалов – шунгита, активированного угля, графита, по данным экзоэмиссии, определяются их структурой и электропроводностью. Шунгиты с глобулярной структурой и активированный уголь, имеющий пористую структуру, содержащие газообразные продукты, обнаруживают ТСЭ отрицательных ионов. Графит, имеющий слоистую структуру и высокую электропроводность, ТСЭ практически на проявляет. Обработка шунгита в токе озона или в низкотемпературной плазме вызывает разрушение глобулярной структуры и резкое снижение эмиссионной способности. Действие β-излучения ^{90}Sr-^{90}Y (при дозах ≥40–60 рад) вызывает увеличение эмиссионной способности шунгита и активированного угля, но практически не влияет на ЭЭ графита ввиду его высокой электрической проводимости. В случае шунгита Ш-3 с большим (>60%) содержанием минеральной фазы–диэлектрика действие β-излучения приводит к возникновению на поверхности устойчивого отрицательного заряда и образованию радиоэлектрета. По данным ЭЭ, из исследованных в данной работе углеродных материалов графит обладает наибольшей радиационной стойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылова И.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 917.
2. *Крылова И.В.* Химическая электроника. М.: Издво МГУ,1993. 160 с.
3. *Патраков Ю.С., Семенова С.А., Камьянов В.Ф.* // Химия тверд. топлива. 2002. С. 32.
4. *Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Григорьева Е.Н. и др.* // Тез. докл. 1-ой Междунар. конф. "Углерод. Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология." М.: Ратмир-Вест, 2002. С. 76.
5. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Григорьева Е.Н. и др.* // Там же. С. 91.
6. *Клюев В.А., Кутузова О.А., Ревина Е.С., Топоров Ю.П.* // Письма в ЖТФ. 2001.Т. 27. С. 32.
7. *Laparaz D., Jacconi P., Keller P.,Barthe I.* // Radiat.Prot.Dosim. 1983. V. 4. P. 205.
8. *Емельянова Г.И.,Горленко Л.Е., Тихонов Н.А. и др.* // Журн. физ. химии.2004. Т. 78. С. 1036.
9. *Mackey B.L., Russel J.N., Ir E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 3803.
10. *Ковалевский В.В.* // Журн. неорган.химии. 1994. Т. 39. С. 31.
11. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Т. 3. С. 325.
12. *Крылова И.В.* // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1973. С. 259.
13. *Herbaut Y., Rodrigues N., Petel M., Portal G.* // Radiat. Prot. Dosim. 1983. V. 4. P. 140.
14. *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* // Эмиссионная электроника. М.: Наука. 1966. С. 75.
15. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 486 с.
16. *Krylova I.V.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 7. P. 359.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1680–1683

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АППРОКСИМИРУЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ПАРОВ ВОДЫ С КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ "$CaCl_2$ В СИЛИКАГЕЛЕ"

© 2005 г. М. М. Токарев*, Б. Н. Окунев, М. С. Сафонов**, Л. И. Хейфец**, Ю. И. Аристов***

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

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

E-mail: safonov@tech-chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2004 г.

На большом экспериментальном материале подтверждена правомерность использования потенциала Поляни вида $\Delta F = -RT\ln(p/p_s)$ для описания сорбционного равновесия паров воды с композитным сорбентом "$CaCl_2$ в силикагеле". Получены аппроксимационные формулы для вычисления зависимости адсорбции воды от ΔF, а также зависимости теплоты сорбции от величины адсорбции. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных как для температурно независимой кривой, так и для изобар сорбции.

В последнее время синтезирован ряд композитных сорбентов воды типа "соль в пористой матрице", где в качестве соли использованы галогениды [1–3], сульфаты [4] и нитраты [5] щелочных и щелочно-земельных металлов, а в качестве матрицы – силикагели, оксид алюминия, пористые угли и др. [6–8]. Для этих сорбентов измерены изобары и/или изотермы сорбции паров в широком диапазоне температур. В работе [9] была проанализирована возможность использования уравнений Генри, Френдлиха, Дубинина–Астахова и Брунауэра–Эммета–Теллера для аналитического описания активности воды в массивных водных растворах H_2SO_4, $CaCl_2$, LiBr, LiCl, LiI, $MgCl_2$ и NaOH, а также в растворах $CaCl_2$ и LiBr, помещенных в поры силикагеля, оксида алюминия и пористого угля. Для описания растворов в порах плодотворным оказалось использование адсорбционного потенциала Поляни вида

$$\Delta F = -RT\ln(p/p_s), \qquad (1)$$

где T – температура, K; p – давление в газовой фазе, p_s –давление насыщенных паров воды при температуре T, R – универсальная газовая постоянная. Этот потенциал был введен М.М. Дубининым [10] на основе принципов потенциальной теории адсорбции Поляни [11]. При этом наилучшая точность описания экспериментальной зависимости величины сорбции A получена не с помощью известного уравнения Дубинина–Астахова [12], а при использовании полинома вида

$$\ln A = a + b\Delta F + c\Delta F^2$$

с эмпирическими коэффициентами. Так, для сорбента ССВ-1М ($CaCl_2$ в силикагеле КСМ) среднеквадратичное отклонение (δ) расчетных и экспериментальных данных составило 1.5 и 0.5% для первого и второго уравнений соответственно [9]. Аналогичные результаты получены для системы бромид лития–вода в порах оксида алюминия и угля [9]. Во всех трех упомянутых сорбентах при сорбции воды кристаллогидраты соли постоянного состава не образуются, и состав системы меняется непрерывно. В результате изобары сорбции плавно меняются с температурой, что облегчает их аналитическое описание. Изобары для сорбента ССВ-1К ($CaCl_2$ в силикагеле КСК) имеют резкие переходы, соответствующие образованию кристаллогидратов постоянного состава $CaCl_2 \cdot (H_2O)_N$, где $N = 1/3$, 2 и 4 [1]. В области этих переходов система бромид лития–вода моноварианта. При $N > 4$ в порах образуется водный раствор хлорида кальция, и система становится дивариантной.

Ранее для аналитического описания равновесной сорбции было предложено уравнение

$$\ln p(H_2O) = a(T) + b(T)/T,$$

где

$$a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4,$$

$$b(T) = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4,$$

которое содержит 10 подгоночных параметров [13]. Для их подбора были использованы данные по изостерам сорбции воды в ССВ-1К, которые не измеряли непосредственно, а рассчитывали из экспериментальных изобар, полученных в [1], что могло вносить неконтролируемые ошибки. Это привело к тому, что удовлетворительное описание исходных изобар с помощью предло-

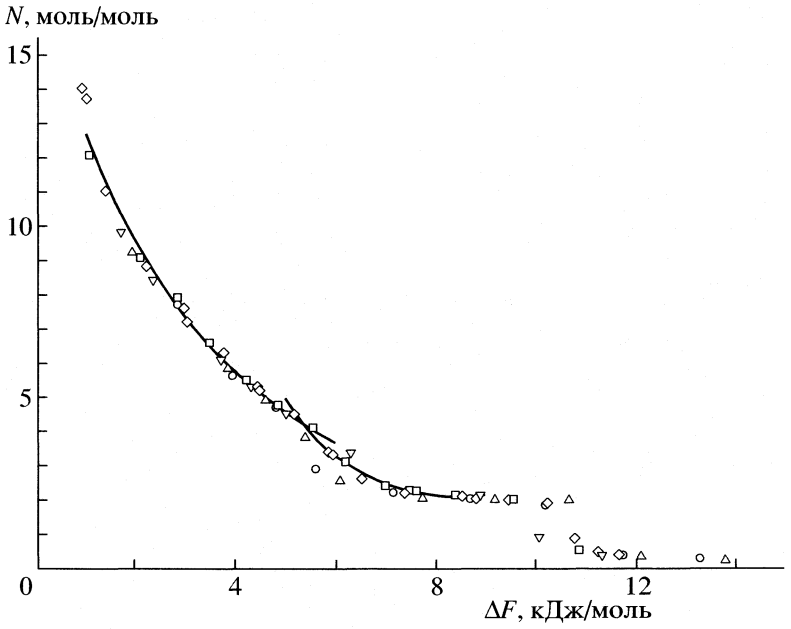


Рис. 1. Температурно-независимая кривая сорбции паров воды композитом ССВ-1К; точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация уравнением (2).

женного полинома достигалось только в узком диапазоне сорбций $2 < N < 4$. В данной работе мы использовали полиномы от потенциала ΔF для аналитического описания изобар сорбции воды композитом ССВ-1К в широком диапазоне изменения сорбции $2 < N < 10$, т.е. в области образования как кристаллогидратов, так и раствора.

АППРОКСИМАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ ОТ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯНИ

Для аппроксимации обобщенной зависимости величины сорбции паров воды N (моль/моль) сорбентом ССВ-1К от потенциала ΔF (Дж/моль) использовали полином вида

$$\ln N = a + b\Delta F + c\Delta F^2, \qquad (2)$$

где a, b и c – подбираемые коэффициенты. На экспериментальной зависимости $N = f(\Delta F)$ (рис. 1) отчетливо видны несколько различных участков с резкими переходами между ними:

Участок	I	II	III
N, моль/моль	>4	2–4	<2
ΔF, кДж/моль	0–5	5–10	>10

Так как аппроксимировать ступенчатые переходы при помощи полиномиальной функции не представляется возможным, каждый участок (кроме последнего) был аппроксимирован по отдельности с соответствующим набором подбираемых коэффициентов. Кроме того, на втором участке наблюдается заметный разброс экспериментальных данных, поэтому при аппроксимации часть точек, находящихся существенно выше основного массива данных [1], была исключена из рассмотрения. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

На рис. 1 сплошными линиями для обоих участков показаны рассчитанные температурно независимые кривые сорбции, которые во всем диапазоне изменения ΔF с удовлетворительной точностью описывают экспериментальные данные [1]. На рис. 2 представлены экспериментально измеренные изобары сорбции и изобары, рассчитанные с использованием уравнения (2) с коэффициентами, представленными в табл. 1. Видно, что исходные изобары удовлетворительно опи-

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b и c в уравнении (2), обеспечивающих наилучшую аппроксимацию двух участков температурно независимой кривой сорбции воды композитом ССВ-1 К

Участок	N, моль/моль	ΔF, кДж/моль	a	$-b$	$c \times 10^9$	SD
I	4–10	1–5	2.83378	3.0133×10^{-4}	7.46702	0.33
II	2–4	5–9	5.80313	0.00119	69.9054	0.18

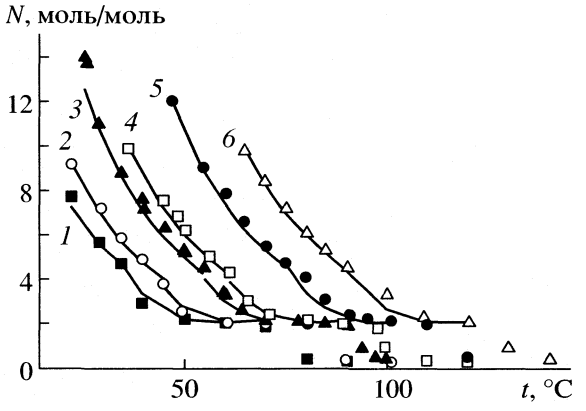


Рис. 2. Изобары сорбции паров воды композитом ССВ-1К, точки – экспериментальные данные (давление паров воды: *1* – 8.7, *2* – 12.4, *3* – 23.4, *4* – 31.6, *5* – 70.6, *6* – 133 мбар), линии – аппроксимация уравнением (2).

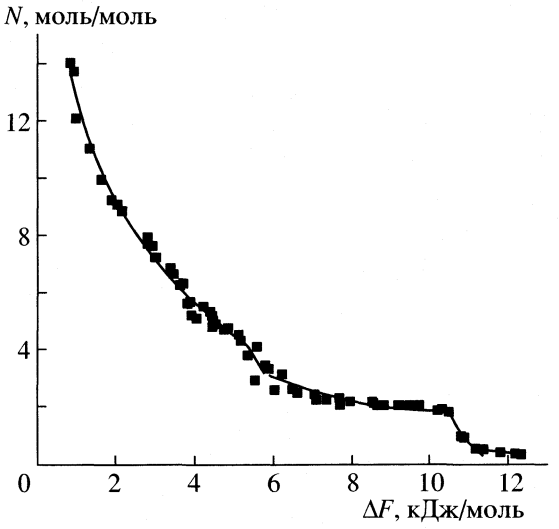


Рис. 3. Температурно независимая кривая сорбции паров воды композитом ССВ-1К; точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация по уравнениям из табл. 2; *1–6* – см. рис. 2.

сываются полученной аппроксимацией во всем диапазоне изменения сорбции $2 < N < 10$.

Недостаток предлагаемого метода аппроксимации – невозможность описания сорбции при малых ее величинах $N < 2$ в силу того, что в данном диапазоне наблюдается резкий скачок величины сорбции в зависимости от потенциала Поляни, что вызвано в свою очередь особенностями физико-химических процессов в изучаемой системе [1]. Кроме того, как видно из рис. 2, наблюдается отклонение аппроксимационных линий и экспериментальных данных в областях существования гидратов (не превышающее $\Delta N = \pm 0.06$), что, однако, для ряда аналитических расчетов может оказаться критичным. Наиболее простой метод преодоления таких трудностей – разбиение всего диапазона сорбции на большее количество участков и описание каждого участка отдельным аппроксимационным уравнением. Так, при разбиении диапазона на шесть участков удается достичь существенно более точного описания равновесных кривых сорбции. Результаты такого анализа приведенные в табл. 2 и на рис. 3 и 4, демонстрируют хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных как для температурно независимой кривой, так и для изобар сорбции.

Таблица 2. Аппроксимационные формулы для вычисления зависимости N от ΔF при разбиении температурно независимой кривой сорбции на шесть участков

№	ΔF, кДж/моль	N, моль/моль	SD
1	>5.322	$-4.869\ln(\Delta F) + 12.231$	0.31
2	5.322–5.7839	$-2.2137\Delta F + 15.932$	0.73
3	5.7839–10.5	$0.058917(\Delta F - 10.5)^2 + 1.81776$	0.18
4	10.5–10.84	$-2.6387\Delta F + 29.521$	0.11
5	10.84–11.15	$-1.2533\Delta F + 14.512$	0.165
6	>11.15	$55.731\exp(-0.4155\Delta F)$	6.5×10^{-3}

АППРОКСИМАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ

Для проведения многих численных расчетов, например, при моделировании динамических адсорбционных процессов, необходимо иметь аппроксимационные формулы для изостерической теплоты сорбции, определение которых – вторая задача работы. Расчет изостерической теплоты адсорбции проводили следующим образом. Подставим в формулу потенциала Поляни (1) значение p_s. По уравнению Клайперона–Клаузиуса для насыщенных паров воды имеем

$$\ln(p_s), [\text{мбар}] = C - L/(RT),$$

где $L = 43450$ Дж/моль – теплота испарения воды, $C = 20.96$. Тогда справедлива формула

$$\ln p = C - (L + \Delta F)/RT.$$

Применение уравнения Клаперона–Клаузиуса к этому равенству дает следующие результаты. По определению, изостерическая теплота адсорбции $\Delta H < 0 = d(\ln p_{H_2O})/d(1/RT)$ при $N = \text{const}$, и, следовательно, в силу гипотезы об однозначном соответствии между N и ΔF при $\Delta F = \text{const}$ окончательно получим

$$-\Delta H = L + \Delta F, \qquad (3)$$

что находится в соответствии с результатами, полученными в работах [14, 15], если в уравнениях

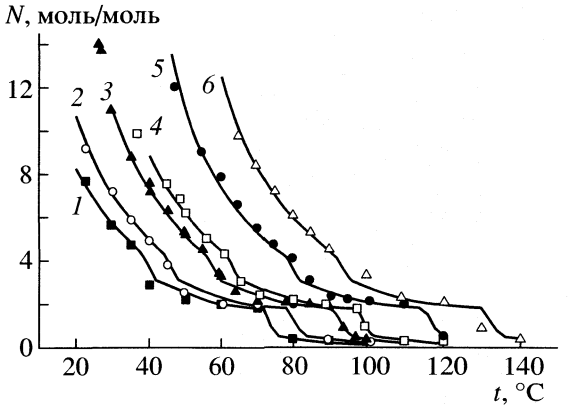


Рис. 4. Изобары сорбции паров воды композитом ССВ-1К; точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация по уравнениям из табл. 2.

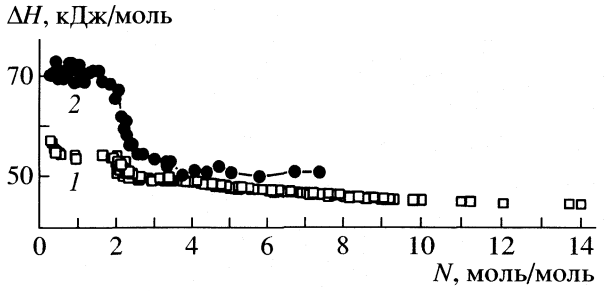


Рис. 5. Зависимость теплоты сорбции ΔH от величины сорбции: *1* – расчет, *2* – результаты прямых калориметрических измерений [16].

авторов ввести приближение о независимости плотности адсорбированной фазы от температуры. Физический смысл формулы (3) заключается в том, что при адсорбции одного моля воды выделяется столько теплоты, сколько необходимо при обратимом изотермическом переводе одного моля адсорбата из жидкой фазы в газовую фазу плюс изменение энтальпии моля газа при уменьшении давления от величины p_s (давления насыщенных паров) до исходного давления p.

Используя полученные ранее аппроксимационные формулы зависимости величины адсорбции от потенциала Поляни и формулу (3), легко пересчитать зависимость изостерической теплоты адсорбции от величины сорбции N (рис. 5). Сравнение этих данных с результатами прямых калориметрических измерений [16] показывает, что полученные аналитические выражения отражают качественный характер зависимости теплоты от величины сорбции (рис. 5). При $N > 2$ теплота близка к теплоте парообразования водного раствора хлорида кальция ($\Delta H \approx -45$ кДж/моль) и практически постоянна. В области образования дигидрата соли наблюдается резкий скачек ΔH, связанный с тем, что молекулы воды связаны в гидрате более прочно. Наблюдаемые различия в абсолютной величине теплоты сорбции составляют при больших величинах сорбции (в области образования раствора) 2–4 кДж/моль, что близко к величине $RT \approx 2.5$ кДж/моль, а в области существования гидратов – до 15–20 кДж/моль. Различие между теплотами сорбции в области образования гидратов существенно превышает величину RT, и объяснение такого различия требует дальнейшего анализа.

Данная работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом INTAS 03-51-6260.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аристов Ю.И., Токарев М.М., ДиМарко Г. к др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 253.
2. *Mrowiec-Bialon J., Lachowski A.I., Jarzebskii A.B. et al.* // J. Colloid & Interface Sci. 1999. V. 218. P. 500.
3. *Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Каччиола Г., Аристов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. Р. 1229.
4. *Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Аристов Ю.И.* // Там же. 2003. Т. 77. № 10. С. 1930.
5. *Симонова И.А., Аристов Ю.И.* // Там же. В печати.
6. *Аристов Ю.И.* Новые процессы и материалы для термохимического запасания энергии. Автореф. дис. … докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2003.
7. *Гордеева Л.Г.* Новые катализаторы и сорбенты для термохимического преобразования энергии. Автореф. дис. … канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1998.
8. *Токарев М.М.* Свойства композитных сорбентов “хлорид кальция в мезопористой матрице”. Автореф. дис. канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2003.
9. *Prokopiev S.I., Aristov Yu.I.* // J. Solut. Chem. 2000. V. 29. № 7. P. 633.
10. *Dubinin M.M.* // J. Coll. and Interface Sci. 1966. V. 23. P. 487.
11. *Polanyi M.* // Trans. Faraday Soc. 1932. V. 28. P. 316.
12. *Дубинин М.М., Астахов В.Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 5.
13. *Restuccia G., Aristov Yu.I., Maggio G. et al.* // Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf., Munich, Germany, March 24–26, 1999. P. 219.
14. *Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V.* // Colloid and Interface Sci. 1966. V. 21. P. 378.
15. *Pons M., Grenier Ph.* // Carbon. 1986. V. 24. № 5. P. 615.
16. *Панкратьев Ю.Д., Токарев М.М., Аристов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 902.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1684–1692

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АММИАК В СТРУКТУРЕ ЦЕОЛИТА КАК ЦЕНТР АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ

© 2005 г. Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: kubasov@comp.chem.msu.su, yar@comp.chem.msu.su

Поступила в редакцию 03.11.2004 г.

В рамках теории функционала плотности изучены свойства комплексов и ассоциатов, центром образования которых служит молекула аммиака либо ион аммония, связанные со структурой цеолита. Показано, что вид кривых температурно-программируемой десорбции аммиака может быть обусловлен существованием таких ассоциатов. Предложен механизм разрушения ассоциатов аммиака под воздействием воды. Указаны возможные источники неоднозначности в интерпретации ИК-спектров аммиака, адсорбированного цеолитом.

Взаимодействие цеолитов с аммиаком – основа такого важного метода изучения их кислотности как температурно-программированная десорбция (ТПД) [1]. ТПД позволяет определить число центров различной природы и оценить их энергетические характеристики [2], однако, не дает информации о структуре адсорбционных комплексов. В частности, открытым остается вопрос о природе низкотемпературного (НТ) пика на кривых ТПД аммиака. На основе ИК-спектров сделан вывод [3], что аммиак протонируется бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) цеолитов, а при более высоких степенях заполнения (NH_3/БКЦ > 1) образуются ассоциаты $NH_4^+ \cdot nNH_3$. Совместное рассмотрение данных ИК-спектроскопии и ТПД [4] позволило предположить, что НТ-пик связан с разрушением таких ассоциатов. По нашим данным [5], адсорбция аммиака на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) может приводить к образованию новых протонных центров. Весьма вероятно, что они также становятся центрами ассоциации аммиака [4]. Подобную гипотезу использовали для объяснения формы НТ-пиков кривых ТПД с поверхности оксидов металлов [6]. Тем не менее, образование ассоциатов еще не объясняет такого явления, как уменьшение или исчезновение НТ-пика на кривой ТПД аммиака при контакте образца с парами воды [2, 7].

Квантово-химическое моделирование адсорбции аммиака на цеолитах могло бы прояснить эти вопросы, однако оно посвящено, большей частью, комплексам с БКЦ состава 1 : 1 [8]. Число работ, в которых рассматриваются связанные ассоциаты аммиака, крайне невелико. В [9, 10] установлена возможная структура таких ассоциатов при адсорбции на мостиковой гидроксильной группе цеолита. Оценка энергии десорбции молекулы аммиака из связанного комплекса $NH_4^+ \cdot NH_3$ по данным этих работ составляет 25–55 [9] и 33–38 кДж/моль [10]. В [10] также изучены совместные комплексы аммиака и метанола с мостиковой гидроксильной группой цеолита. Хотя результаты этих работ подтверждают гипотезу об образовании ассоциатов аммиака в адсорбционном пространстве цеолитов, их недостаточно для более подробной интерпретации наблюдаемых явлений.

Ранее [5, 11] мы начали моделирование взаимодействия аммиака с активными центрами цеолитов и влияния на него воды. Данная работа продолжает это исследование.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили на основе метода функционала плотности BLYP/6-31G** (пакет программ Jaguar [12])[1]. ЛКЦ в составе структуры цеолита моделировали опробованным ранее циклическим кластером [5, 11] состава $AlSi_2O_8H_5$ (далее обозначается как Z3). Его отличительная черта – сочетание небольшого размера и жесткости структуры, что позволило провести полную оптимизацию по энергии для всех рассмотренных структур. Ввиду сложности исследуемых структур для некоторых из них было найдено несколько локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии. Рассмотрены наиболее устой-

[1] Авторы благодарят Е.К. Долгова за расчет геометрии Z3–NH_3 методами ХФ и МП2. Практическое совпадение его результатов с нашими в пределах точности методов подтверждает применимость BLYP к таким системам.

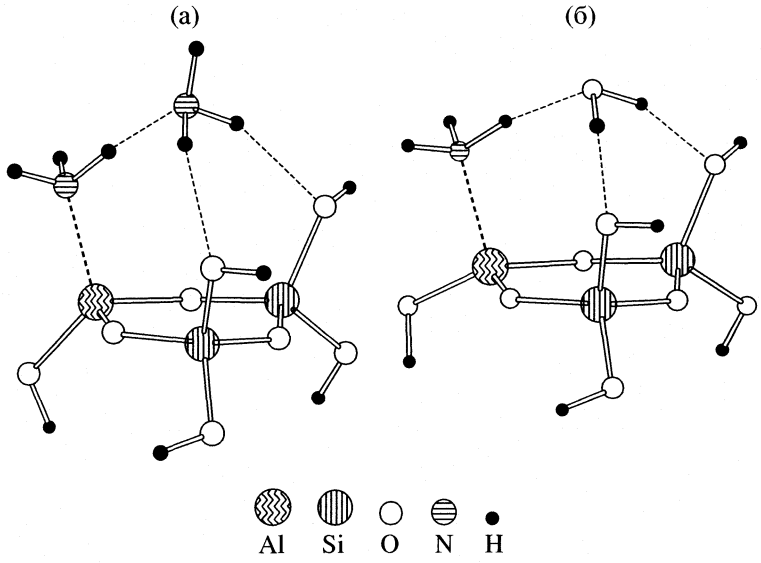


Рис. 1. Комплексы Z3–$(NH_3)_2$ (а) и Z3–NH_3–H_2O (б).

чивые из равновесных ядерных конфигураций, соответствующих таким структурам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ассоциаты с NH_3. Найдено, что молекула аммиака, координированная ЛКЦ [5], способна связывать вторую молекулу аммиака в устойчивый комплекс (рис. 1а). В нем первая молекула аммиака остается координированной ЛКЦ через атом азота и образует водородную связь H···N со второй молекулой аммиака. Вторая молекула аммиака, помимо этого, образует две водородных связи H···O с цеолитным кластером. В данной структуре водородная связь между молекулами аммиака существенно короче, чем в свободном димере аммиака. В соответствии с этим, характеристики мостиковой связи N–H изменяются в большей степени: ее длина увеличивается, частота валентного колебания сдвигается в область более низких частот, а также возрастает положительный заряд на мостиковом атоме H (табл. 1). Тем не менее, полного переноса протона на вторую молекулу аммиака не происходит.

При взаимодействии с ЛКЦ молекул аммиака и воды возможны два случая, отличающиеся порядком связывания молекул. Случай, когда на ЛКЦ связывается сначала вода, а затем аммиак, уже изучен нами в [11]. При обратном порядке связывания также образуется устойчивый комплекс. В нем молекула аммиака не вытесняется с ЛКЦ, а молекула воды удерживается водородными связями H···O с молекулой аммиака и цеолитным кластером (рис. 1б). Поле кластера стабилизирует такой ассоциат аммиака и воды: в газовой фазе, согласно нашим расчетам, он неустойчив и переходит в структуру с водородной связью H···N. Энергии образования структур при разном поряд-

Таблица 1. Свойства мономера и димера аммиака, его комплекса с ЛКЦ и ассоциатов (r, пм; φ, град; q, а.е.; $E_{дис}$, кДж/моль)

Структура		r_{NH1}	r_{NH2}	r_{NH3}	q_N	q_{H1}	q_{H2}	q_{H3}	$r_{N...Al}$	$r_{H...N(O)}$	$\varphi_{NH...N(O)}$	$E_{дис}$
NH_3 (г)		102.8	102.8	102.8	–0.672	+0.224	+0.224	+0.224	–	–	–	–
$(NH_3)_2$ (г)	донор	103.5	102.9	102.9	–0.712	+0.258	+0.205	+0.205	–	224.3	172	17
	акцептор	102.7	102.7	102.7	–0.667	+0.239	+0.239	+0.233				
Z3–NH_3 [5]		103.8	102.7	102.7	–0.681	+0.321	+0.303	+0.298	203.3	–	–	161
Z3–$(NH_3)_2$	донор	107.4	102.8	102.7	–0.692	+0.348	+0.288	+0.285	199.9	180.2	170	232 (71)
	акцептор	103.2	103.1	102.6	–0.745	+0.282	+0.279	+0.235				
Z3–NH_3–H_2O		106.2	102.7	102.7	–0.696	+0.338	+0.294	+0.291	200.1	175.3	169	252 (91)

Примечание. В скобках приведена энергия удаления молекулы из внешней сферы ассоциата.

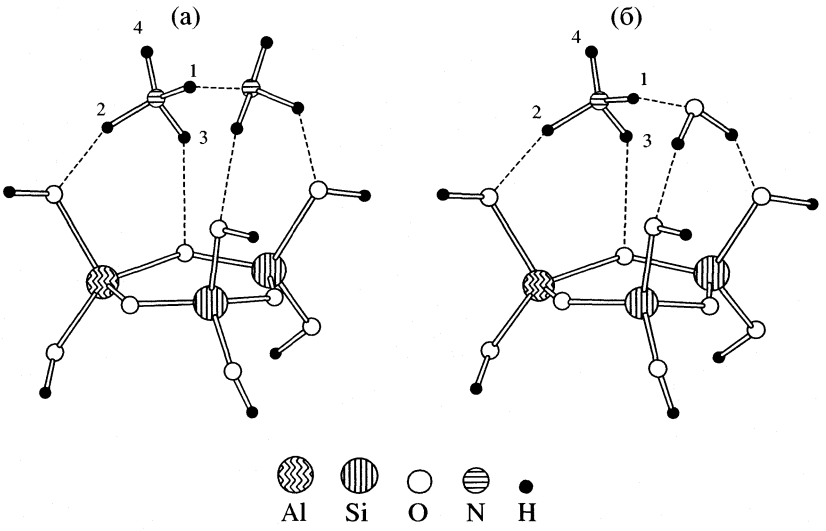


Рис. 2. Комплексы $[NH_4^+ \cdot NH_3]$ (а) и $[NH_4^+ \cdot H_2O]$ (б).

ке связывания молекул с кластером практически равны (разность составляет 3 кДж/моль), однако, в случае, когда первой связывается молекула аммиака, переноса протона между молекулами не наблюдается.

Параметры молекулы аммиака, координированной ЛКЦ, изменяются при образовании ассоциатов сходным образом. При связывании второй молекулы аммиака абсолютные величины таких изменений несколько больше, чем при связывании молекулы воды (табл. 1). Это свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии в случае связывания молекулы аммиака. Тем не менее, ассоциат с водой на 20 кДж/моль устойчивее, чем с аммиаком. Это может быть обусловлено большей прочностью водородных связей между молекулой воды и цеолитным кластером.

Таблица 2. Свойства иона аммония в ассоциатах $[NH_4^+ \cdot \cdot H_2O]$ и $[NH_4^+ \cdot NH_3]$ (рис. 2; r, пм; φ, град; q, а.е.; ν, $см^{-1}$)

Связь	$r_{H...X}$	$\varphi_{NH...X}$	r_{NH}	q_H	ν_{NH}
			$[NH_4^+ \cdot NH_3]$		
NH1	172.1	166	109.0	+0.344	2492
NH2	155.7	159	109.4	+0.361	2394
NH3	210.8	129	103.7	+0.328	3291
NH4	–	–	102.5	+0.277	3469
			$[NH_4^+ \cdot H_2O]$		
NH1	166.1	168	107.6	+0.342	2668
NH2	152.9	161	110.2	+0.369	2311
NH3	223.3	121	103.3	+0.326	3343
NH4	–	–	102.5	+0.284	3477

Ассоциаты с NH_4^+. Для сравнения разных типов адсорбционных комплексов рассматривали также ассоциаты связанного иона аммония с молекулами аммиака и воды. Связанный ион аммония, обозначаемый в таблицах как $[NH_4^+]$, моделировали комплексом Z3–OH–NH_4 из работы [11]. Взаимодействие с ним молекулы воды или аммиака приводит к образованию устойчивых структур $[NH_4^+ \cdot NH_3]$ и $[NH_4^+ \cdot H_2O]$ (рис. 2), в которых молекула связана с фрагментом NH_4 водородной связью, а также образует две водородных связи с кластером. Фрагмент NH_4 образует одну водородную связь с молекулой (воды или аммиака) и две с кластером. В обеих структурах среди водородных связей, удерживающих фрагмент NH_4, наиболее короткой оказывается водородная связь с атомом кислорода в составе связанной с атомом алюминия ОН-группы (табл. 2). Самой длинной является водородная связь с мостиковым атомом кислорода кластера; она же подвергается наибольшему искажению, угол N–H···O составляет 121–129 град. В соответствии с хорошо известной закономерностью, образование более короткой и сильной водородной связи приводит к большему возмущению связи R–H, что в данном случае находит отражение в удлинении связей N–H, росте зарядов на атомах H и красном сдвиге частот колебаний ν_{NH} (табл. 2).

Ассоциаты при избытке воды. Свойства системы при повышенных степенях заполнения адсорбционного пространства водой моделировали, используя комплекс Z3–$(H_2O)_2$ [5]. Найдены

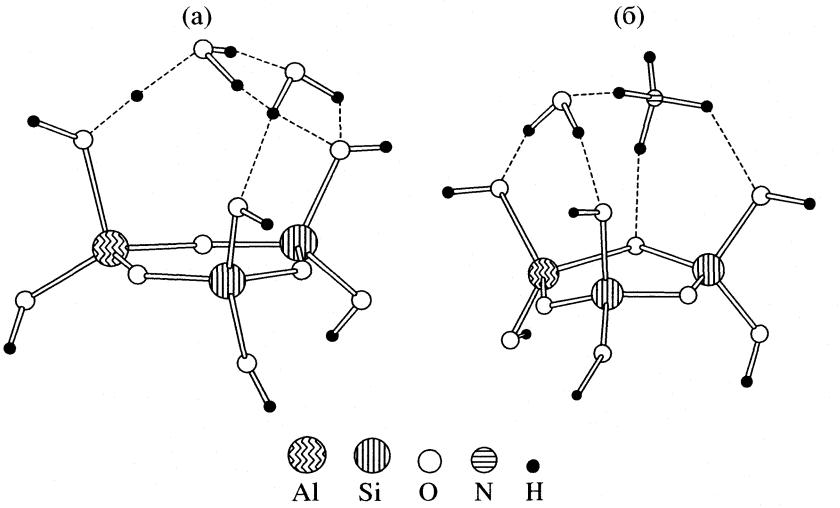


Рис. 3. Комплексы Z3–$(H_2O)_3$ (а) и Z3–$(H_2O)_2$–NH_3 (б).

структуры ассоциатов, соответствующие взаимодействию молекул воды и аммиака с этим комплексом. В первом случае образуется нелинейная цепочка из трех молекул воды, удерживаемых водородными связями между собой и с кластером (рис. 3а). Первая молекула при этом остается координированной ЛКЦ на атоме алюминия кластера. В структуре данного ассоциата можно отметить очень короткую водородную связь между первой и второй молекулами (133 пм) и значительное удлинение мостиковой связи O–H в первой молекуле. Длина этой связи возрастает на 15 пм и достигает 113 пм. Таким образом, первая и вторая молекулы воды образуют фрагмент, близкий по геометрии к иону $H_5O_2^+$, длина мостиковой связи O–H в котором, согласно нашим расчетам, составляет 121 пм. Величина возмущения далее по цепочке убывает, а длины водородных связей увеличиваются. Так, длины мостиковых связей O–H во второй и третьей молекулах воды равны соответственно 102 и 99 пм, а длины соответствующих водородных связей составляют 163 и 182 пм.

При взаимодействии молекулы аммиака с комплексом Z3–$(H_2O)_2$ происходит перенос протона с молекулы воды, координированной ЛКЦ, на вторую молекулу воды, а с нее – на молекулу аммиака. Это приводит к образованию связанного иона аммония (рис. 3б), который образует три водородных связи: две – с кластером и одну – с молекулой воды. Наиболее короткой из них является связь с молекулой воды, ее длина 150 пм. Длины водородных связей с кластером составляют 186 и 200 пм; причем более короткая образуется с атомом кислорода в составе тетраэдра AlO_4. Еще одна связь N–H в фрагменте NH_4 остается свободной. С этим согласуются длины связей r_{NH} (112, 105, 104 и 103 пм), заряды на атомах q_H (+0.36, +0.355, +0.32 и +0.29 а.е.) и частоты ν_{NH} (2074, 3096, 3295 и 3478 $см^{-1}$).

Прочие ассоциаты. Для определения относительной устойчивости тримолекулярных ассоциатов были также рассчитаны равновесные структуры комплексов Z3–$(NH_3)_3$, Z3–$(NH_3)_2$–H_2O, Z3–NH_3–$(H_2O)_2$ и Z3–NH_3–H_2O–NH_3. Энергетические характеристики этих ассоциатов приведены в табл. 3. Все структуры обладают схожим строением: три молекулы образуют цепочку за счет водородных связей между собой, причем одна из них (в данном случае молекула аммиака) координирована атомом алюминия в составе кластера, а остальные – удерживаются водородными связями между собой и с кластером. Следует отметить, что возмущение молекул быстро убывает при движении по цепочке от атома алюминия (табл. 4). В то же время присоединение к бимолекулярному

Таблица 3. Энергии взаимодействия молекул воды и аммиака с центрами адсорбции и ассоциации (кДж/моль)

Тип центра	H_2O	NH_3
ЛКЦ	146 [5]	161 [5]
ЛКЦ + NH_3	91 (252)	71 (232)
ЛКЦ + H_2O = БКЦ	106 (252) [5]	103 (248) [11]
ЛКЦ + NH_3 + NH_3	59 (291)	36 (268)
ЛКЦ + NH_3 + H_2O	59 (311)	46 (298)
БКЦ + NH_3 = [NH_4^+]	78 (326)	59 (307)
БКЦ + H_2O	66 (318)	69 (320)

Примечание. Приведены значения для наиболее устойчивых структур. В скобках приведены энергии полной диссоциации на кластер и молекулы адсорбата. Указаны ссылки на работы, результаты которых использованы.

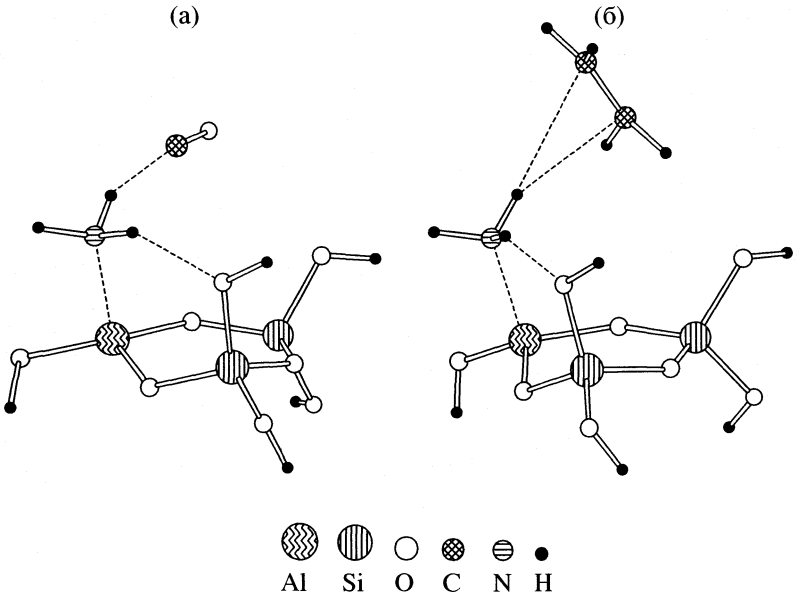


Рис. 4. Комплексы Z3–NH_3–CO (а) и Z3–NH_3–C_2H_4 (б).

ассоциату третьей молекулы увеличивает возмущение первых двух: длины их связей R–H возрастают, а водородная связь между ними становится короче (табл. 4). Видимо, при росте ассоциата могут наблюдаться существенные изменения свойств его внутренней сферы, что является аналогом эффекта сольватации.

Тройные комплексы с CO и этиленом. Молекулы моноксида углерода и этилена служат тестами при исследовании кислотности цеолитов. Согласно результатам моделирования, молекула аммиака, координированная ЛКЦ, способна связывать эти молекулы в устойчивые комплексы. Образующиеся структуры (рис. 4) аналогичны по своему строению найденным в случае связывания CO и C_2H_4 молекулой воды, координированной ЛКЦ [11]. Возмущение компонентов в тройных комплексах с аммиаком (табл. 5) оказывается меньше, чем в их аналогах с водой, что свидетельствует о меньшей степени взаимодействия между NH_3 и молекулой-тестом. Так, в комплексе Z3–NH_3–CO происходит синий сдвиг частоты колебания ν_{CO} на 25 $см^{-1}$ (в Z3–H_2O–CO на 38 $см^{-1}$). В Z3–NH_3–C_2H_4 частота ν_{CC} сдвигается в красную область на 12 $см^{-1}$ (в Z3–H_2O–C_2H_4 на 19 $см^{-1}$). Колебания ν_{NH} в данных комплексах разделяются ввиду образования межмолекулярных связей, поэтому сдвиги их частот следует отсчитывать от усредненной частоты валентных колебаний свободной молекулы аммиака:

$$\nu_{NH} = (2\nu_3 + \nu_1)/3.$$

Согласно этому, красные сдвиги ν_{NH} связей, участвующих во взаимодействии с молекулами CO и этилена, равны 42 и 72 $см^{-1}$, тогда как в комплексах с участием воды подобные сдвиги ν_{OH} составили ~300 $см^{-1}$ [11]. Энергия десорбции молекул CO и этилена из Z3–NH_3–CO и Z3–NH_3–C_2H_4 оказыва-

Таблица 4. Длины связей в цепочках водородных связей в би- и тримолекулярных ассоциатах (пм)

r	Z3–$(NH_3)_2$	Z3–$(NH_3)_3$	Z3–$(NH_3)_2$–H_2O	Z3–NH_3–H_2O	Z3–NH_3–H_2O–NH_3	Z3–NH_3–$(H_2O)_2$
X–H1	107.4 (+4.6)	108.5 (+5.7)	108.2 (+5.4)	106.2 (+3.4)	107.6 (+4.7)	106.8 (+4.0)
H1…X	180.2	174.5	174.9	175.3	166.2	169.6
X–H2	103.2 (+0.4)	104.6 (+1.8)	104.3 (+1.4)	98.9 (+1.3)	101.0 (+3.4)	100.4 (+2.8)
H2…X/O_{Z3}	216.0	200.9	191.7	192.6	179.3	175.9
X–H3	–	103.0 (+0.2)	98.6 (+1.0)	–	103.2 (+0.4)	98.8 (+1.2)
H3…O_{Z3}	–	218.1	195.3	–	202.9	189.6

Примечание. В скобках приведены изменения относительно длин связей соответствующих молекул в невозмущенном состоянии; X – атом O или N молекулы в ассоциате.

ется на 5 и 10 кДж/моль ниже, чем из аналогичных комплексов с водой. Следовательно, при связывании с ЛКЦ молекула аммиака приобретает более выраженные свойства протонной кислоты, однако ее кислотность оказывается ниже, чем у связанной молекулы воды в аналогичных условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное определение энергии взаимодействия аммиака с определенным типом центров является сложной задачей. Оценки, полученные методом ТПД, в значительной степени зависят от соответствия принятой модели десорбции условиям эксперимента [13] и свойствам центров [14]. Последние, в свою очередь, определяются не только типом и составом цеолита, но и методом его предварительной подготовки [14, 15]. Поэтому сравнение результатов разных работ возможно лишь на полуколичественном уровне.

В [14, 15] наблюдали сохранение НТ-пика на кривых ТПД аммиака с образцов цеолита (H-MOR, HY), предварительно прокаленных в вакууме при $T > 1000$ K. Было найдено, что обработка в таких условиях разрушает практически все структурные ОН-группы и создает сильные ЛКЦ. Сохранение НТ-пика можно объяснить образованием и разрушением ассоциатов аммиака вокруг молекул, связанных с этими ЛКЦ. Наши расчеты комплексов Z3–$(NH_3)_n$ подтверждают такую возможность. В [15] для НТ-пика ТПД аммиака с цеолита HY получены энергии активации ~80 кДж/моль; при этом значения для пика десорбции с сильных БКЦ оказались в диапазоне 100–125 кДж/моль, т.е. на 20–45 кДж/моль выше. Согласно нашим результатам (табл. 3), энергия десорбции аммиака с модельного БКЦ составляет 103 кДж/моль, а из бимолекулярных ассоциатов на ЛКЦ и БКЦ соответственно – 71 и 59 кДж/моль.

Таким образом, разность между расчетными величинами находится в том же диапазоне. По данным [14], предварительное дегидроксилирование цеолита H-MOR приводит к росту доли НТ-пика в общей площади под кривой ТПД (перед проведением ТПД образец нагревали до 375 K для удаления слабосвязанного аммиака). Это можно рассматривать как подтверждение большей устойчивости бимолекулярных ассоциатов на ЛКЦ по сравнению с их аналогами на БКЦ, что согласуется с нашими результатами. Также найдено [4], что в НТ-пике кривой ТПД аммиака с H-ZSM-5 (ЛКЦ/БКЦ = 0.1) можно выделить несколько компонент. Возможно, самые маленькие из них соответствуют разрушению ассоциатов на ЛКЦ. Их пики характеризуются наименьшими температурами, но это не противоречит выводу о большей устойчивости ассоциатов на ЛКЦ, так как малое количество центров должно вызвать сдвиг пика в область более низких температур [2].

Таблица 5. Свойства комплексов Z3–NH_3–CO и Z3–NH_3–C_2H_4 ($E_{дис}$, кДж/моль; r, пм; q, а.е.; ν, $см^{-1}$)

Параметр	Z3–NH_3–CO	Z3–NH_3–C_2H_4
$E_{дис}$	180 (19)	181 (20)
$r_{H...C}$	230.9	252.2, 262.9
r_{NH}	103.6, 103.2*, 102.6	103.7, 103.3*, 102.7
q_N	−0.706	−0.698
q_H	+0.316, +0.302*, +0.298	+0.317, +0.299, +0.292*
r_{CO}/r_{CC}	114.7 (−0.3)	134.5 (+0.5)
ν_{CO}/ν_{CC}	2130 (+25)	1645 (−12)

Примечание. Звездочкой отмечены характеристики, относящиеся к мостиковой связи N–H(...C). В скобках приведена энергия отрыва молекулы CO или этилена.

Наши результаты позволяют предложить молекулярную картину удаления НТ-пика при контакте образца с парами воды [2, 7]. Из табл. 3 видно, что ассоциаты, в которых внешнюю сферу занимает молекула воды, оказываются устойчивее их аналогов с молекулой аммиака в той же позиции. Следовательно, вода может вытеснять аммиак из внешней сферы ассоциатов, что и приводит к удалению НТ-пика на кривых ТПД аммиака. В частности, данные второй и шестой строк табл. 3 указывают на возможность удаления таким образом компонент НТ-пика, связанных с образованием ассоциатов аммиака на ЛКЦ и БКЦ цеолита соответственно.

Помимо воздействия на НТ-пик, адсорбция паров воды перед проведением ТПД аммиака приводит к уменьшению пика десорбции аммиака с сильных ЛКЦ [7]. На первый взгляд, вытеснение аммиака водой с ЛКЦ энергетически невыгодно (см. первую строку табл. 3). Однако мы отметили выше, что энергии комплексов Z3, воды и аммиака (1 : 1 : 1) практически не зависят от порядка "адсорбции" молекул. Если предположить, что адсорбированные таким образом молекулы могут меняться местами (т.е. что энергия активации этого процесса достаточно низка), то возможно равновесие между комплексами Z3–NH_3–H_2O и Z3–OH–NH_4. Взаимодействие последнего с еще одной молекулой воды приведет к образованию структуры $[NH_4^+ \cdot H_2O]$, обладающей наибольшей устойчивостью среди тримолекулярных ассоциатов (см. табл. 3).

Таким образом, присоединение дополнительной молекулы воды сдвигает равновесие в сторону вытеснения аммиака с ЛКЦ. Можно полагать, что здесь решающую роль играет упомянутый выше эффект сольватации. Объединенный механизм удаления НТ-пика и пика ЛКЦ на примере тримолекулярных ассоциатов будет выглядеть

Таблица 6. Частоты гармонических колебаний иона аммония ($см^{-1}$)

Колебания	NH_4^+ (г)	$[NH_4^+]$	$[NH_4^+ \cdot NH_3]$	$[NH_4^+ \cdot H_2O]$
ν_{NH}	ν_3 3394 (3)	3468	3469	3477
	ν_1 3277 (1)	3139	3291	3343
		3104	2492*	2668*
		1814	2394	2311
δ_{NH}	ν_2 1689 (2)	1704	1717	1714
	ν_4 1460 (3)	1652	1704	1697
		1616	1609	1601
		1467	1438	1441
		1333	1396	1393

Примечание. В скобках приведена вырожденность колебания. Звездочкой отмечены частоты колебаний мостиковых связей N–H.

следующим образом (в скобках указаны значения ΔH, кДж/моль):

$$Z \cdot (NH_3)_3 \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} Z \cdot (NH_3)_2 \cdot H_2O \ (-23),$$

$$Z \cdot (NH_3)_2 \cdot H_2O \longrightarrow Z \cdot NH_3 \cdot H_2O \cdot NH_3 \ (-7),$$

$$Z \cdot NH_3 \cdot H_2O \cdot NH_3 \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} Z \cdot NH_3 \cdot (H_2O)_2 \ (-13),$$

$$Z \cdot NH_3 \cdot (H_2O)_2 \longrightarrow ZOH \cdot NH_4 \cdot H_2O \ (-15).$$

Суммарная реакция:

$$Z \cdot (NH_3)_3 \xrightarrow[-2NH_3]{+2H_2O} ZOH \cdot NH_4 \cdot H_2O \ (-58).$$

Наивысшая устойчивость ассоциата $[NH_4^+ \cdot H_2O]$ согласуется с фактом, что адсорбция воды не уменьшает пика десорбции аммиака с БКЦ [7]. Более того, контакт образца цеолита с парами воды может приводить к образованию дополнительных ионов аммония по указанному механизму. В эксперименте это наблюдается как увеличение адсорбции аммиака на сильных центрах [16].

Еще один важный источник опытных данных об аммиаке в цеолитах – ИК-спектры [3, 4, 17]. Так, не вызывает сомнений образование связанных ионов аммония при адсорбции малых количеств аммиака на Н-формах цеолитов (NH_3/БКЦ < 1). В то же время образование ассоциатов и адсорбция на акцепторных центрах значительно усложняют дальнейшую интерпретацию спектральной картины [3, 17].

В ИК-спектре наблюдается разделение гармонических колебаний NH_4^+, которые у свободного иона должны быть вырождены по симметрии. Это объяснено различными типами локальной симметрии иона аммония, связанного со структурой цеолита [3]. Предполагается, что если одна из связей N–H остается свободной, тогда как остальные образуют водородные связи, в спектре появляется узкая полоса ~3400 $см^{-1}$. Действительно, в изученных нами структурах (табл. 6) частоты валентных колебаний таких связей остаются в довольно узком диапазоне (3470–3480 $см^{-1}$). Однако при этом частоты ν_{NH} свободных связей адсорбированных молекул аммиака (табл. 7) находятся практически в том же диапазоне, что указывает на возможный вклад этих колебаний в наблюдаемую полосу ~3400 $см^{-1}$.

В области 3300–2400 $см^{-1}$ наблюдается сложный профиль, который относят к валентным колебаниям связанных N–H. Образование ассоциатов при высоких степенях заполнения приводит к появлению дополнительной полосы 2500–1900 $см^{-1}$, отвечающей колебанию мостиковой связи N–H(···N) [3]. Данные табл. 6 в целом подтверждают это отнесение. Вместе с тем, они указывают, что в полосу 2500–1900 $см^{-1}$ могут также вносить вклад периферийные связи N–H, т.е. образование ассоциатов способно усиливать взаимодействие

Таблица 7. Частоты гармонических колебаний молекулы аммиака ($см^{-1}$)

Колебания	NH_3(г)	Z3–NH_3	Z3–$(NH_3)_2$		Z3–NH_3–H_2O	Z3–NH_3–CO	Z3–NH_3–C_2H_4	$[NH_4^+ \cdot NH_3]$
			донор	акцептор				
ν_{NH}	ν_3 3456 (2)	3484	3471	3472	3475	3470	3460	3476
	ν_1 3335 (1)	3425	3398	3398	3405	3373*	3344*	3401
		3249	2673*	3307	2863*	3270	3257	3284
δ_{NH}	ν_4 1658 (2)	1643	1691	1689	1689	1654	1650	1677
	ν_2 1093 (1)	1618	1620	1627	1615	1619	1620	1630
		1278	1383	1198	1351	1281	1299	1207

Примечание. В скобках приведена вырожденность колебания. Звездочкой отмечены частоты колебаний мостиковых связей N–H.

молекул с цеолитом. Следует отметить, что взаимодействие координационно-связанной молекулы аммиака с другими молекулами (табл. 7) также способно приводить к появлению полос в области 3300–2400 $см^{-1}$.

В области деформационных колебаний для NH_4^+ наиболее характерна интенсивная полоса колебания ν_4 при ~1450 $см^{-1}$. У свободного иона колебание ν_4 трижды вырождено. Более низкая локальная симметрия снимает вырождение и приводит к появлению нескольких полос в диапазоне 1300–1600 $см^{-1}$ [3]. В модельной структуре Z3–OH–NH_4 симметрия иона аммония близка к C_s, а образование ассоциатов понижает ее до C_1. В обоих случаях можно предположить появление трех полос, что и было найдено (табл. 6). Большее число полос может наблюдаться [4], только если присутствуют связанные ионы аммония с разной локальной симметрией. Дважды вырожденное колебание ν_2 также расщепляется при понижении симметрии на две полосы в диапазоне 1600–1800 $см^{-1}$. На практике их наблюдение может быть затруднено ввиду низкой интенсивности и перекрывания с комбинационными полосами [3].

Эта область ИК-спектра также информативна для исследования связанных молекул аммиака. Так, их колебание ν_4 проявляется в виде полосы при ~1630 $см^{-1}$, положение которой слабо зависит от окружения молекулы [17]. Указанная полоса служит признаком присутствия аммиака в нейтральной форме [3]. Изученные нами комплексы характеризуются положением этой полосы в диапазоне 1615–1630 $см^{-1}$ (табл. 7). При образовании молекулой аммиака водородных связей со структурой цеолита полоса 1630 $см^{-1}$ появляется в результате расщепления дважды вырожденного колебания ν_4 свободной молекулы. При этом частота второго колебания оказывается в области поглощения иона аммония (ср. табл. 6). В то же время полоса симметричного деформационного колебания ν_2 заметно сдвигается в синюю область при координационном связывании молекулы аммиака на акцепторном центре [17, 18]. Если в комплексе Z3–NH_3 сдвиг составляет 185 $см^{-1}$, то взаимодействие с молекулами оснований увеличивает его вплоть до 305 $см^{-1}$, причем величина сдвига соответствует силе основания, возрастая в ряду $CO < C_2H_4 < H_2O < NH_3$ (табл. 7). В двух последних случаях полоса ν_2 аммиака может перекрываться с низкочастотной компонентой полосы ν_4 иона аммония.

Таким образом, полосы в ИК-спектре аммиака, адсорбированного Н-формой цеолита, могут быть отнесены не только к связанному иону аммония и его ассоциатам, но и к комплексам и ассоциатам аммиака на акцепторных центрах. Это следует учитывать при исследовании адсорбционных комплексов аммиака с цеолитами методом ИК-спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекула аммиака, координированная ЛКЦ в структуре цеолита, может выступать в роли центра образования ассоциатов $(NH_3)_n$ и $nNH_3 \cdot mH_2O$, а также связывать молекулы других оснований. При этом молекула аммиака проявляет повышенную протонную кислотность, хотя и уступает в данном отношении координационно-связанной молекуле воды. Способность воды и аммиака, адсорбированных на ЛКЦ, к связыванию оснований следует учитывать при спектральном и каталитическом исследовании цеолитов.

Связанный ион аммония также способен служить центром дальнейшей адсорбции аммиака и воды с образованием заряженных ассоциатов $NH_4^+ \cdot nNH_3$ или $NH_4^+ \cdot nH_2O$, которые обладают несколько меньшей устойчивостью, чем их аналоги на ЛКЦ. Разрушение ассоциатов $(NH_3)_n$ и $NH_4^+ \cdot nNH_3$ приводит к появлению НТ-пика на кривой ТПД аммиака. Вода способна вытеснять аммиак из внешней сферы этих ассоциатов. Находясь в избытке, вода также может вытеснять координационно-связанный аммиак с ЛКЦ. Это находит отражение в исчезновении соответствующих пиков на кривой ТПД аммиака или в уменьшении их интенсивности. В то же время адсорбция воды практически не затрагивает аммиак в форме связанного иона аммония, так как его гидрат оказывается наиболее устойчивым среди изученных ассоциатов.

Отнесение полос в ИК-спектре ассоциатов аммиака в адсорбционном пространстве цеолита может быть неоднозначным. При этом необходимо учитывать количество центров разной природы в образце цеолита, которое определяется условиями его подготовки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32911).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farneth W.E., Gorte R.J.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 615.
2. *Niwa M., Katada N.* // Catal. Surv. Jpn. 1997. V. 1. № 2. P. 215.
3. *Zecchina A., Marchese L., Bordiga S. et al* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 48. P. 10128.
4. *Lónyi F., Valyon J.* // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 47. № 2–3. P. 293.
5. *Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1496.

6. *Barthos R., Lónyi F., Onyestyák Gy., Valyon J.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 31. P. 7311.
7. *Bagnasco G.* // J. Catal. 1996. V. 159. № 1. P. 249.
8. *Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 2095.
9. *Teunissen E.H., van Santen R.A., Jansen A.P.J., van Duijneveldt F.B.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 1. P. 203.
10. *Limtrakul J., Onthong U.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 435. № 2. P. 181.
11. *Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1620.
12. Jaguar 3.5. Schrödinger Inc. Portland. OR. 1998.
13. *Gorte R.J.* // Catal. Today. 1996. V. 28. № 4. P. 405.
14. *Karge H.C., Dondur V.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 2. P. 765.
15. *Karge H.C., Dondur V., Weitkamp J.* // Ibid. 1991. V. 95. № 1. P. 283.
16. *Клячко А.Л., Бруева Т.Р., Капустин Г.И.* // Калориметрия в адсорбции и катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1984. С. 76–89.
17. *Yin F., Blumenfeld A.L., Gruver V., Fripiat J.J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 10. P. 1824.
18. *Паукштис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. С. 106–125.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1693–1698

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2005 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

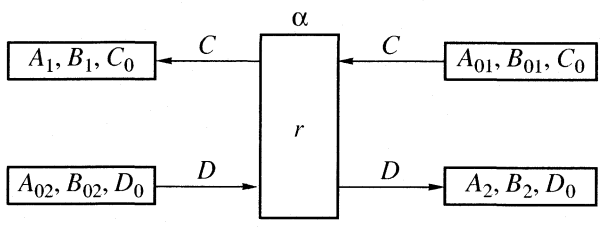
Проведен термодинамический анализ двухфазного хроматографического процесса. Получены уравнения, определяющие наибольшее изменение энергии Гиббса в хроматографической системе при симметричном разделении компонентов исходной эквимолярной бинарной смеси. Установлено соответствие между изменением энергии Гиббса двухфазной системы и ценностью перерабатываемого материала.

В [1] проведен термодинамический анализ оптимального процесса симметричного разделения, осуществляемого в каскаде Крэга [2, 3]. Сходство между хроматографией и методом Крэга обсуждалось в ряде работ [3–6]. Согласно [5, 6], хроматографическую колонну можно представить в виде каскада, подобного экстрактору Крэга, если ввести в хроматографию понятие высоты колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения [2, 7, 8]. Методы оценки высоты хроматографической колонки, эквивалентной ступени разделения в каскаде Крэга, обсуждались в [7, 8]. Вариант схемы хроматографического каскада, подобного экстрактору Крэга, описан в [6]. Хроматографическое разделение представляется многостадийным процессом. При симметричном разделении исходной эквимолярной смеси в количестве F молей и достаточно большом числе стадий разделения n [6] пики разделяемых соединений описываются функцией нормального распределения, имеют на слое сорбента одинаковую ширину и высоту [5, 6, 8].

В общей теории разделения [9, 10] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными, а оптимальный процесс тонкого разделения бинарных смесей, близких к свойствам идеальных растворов, характеризуют приращением ценности смеси, которое связывают с изменением энтропии (приращением термодинамического потенциала разделения) и называют работой разделения. В [11] общая теория разделения была распространена на область хроматографии с использованием принципа идеального каскада. Цель настоящей работы состоит в определении связи между изменением энергии Гиббса двухфазной хроматографической системы и приращением ценности перерабатываемого материала при симметричном разделении компонентов исходной эквимолярной бинарной смеси газожидкостной хроматографией.

Рассмотрим изменение энергии Гиббса на ступенях хроматографического каскада при разделении смеси компонентов A и B в условиях их независимого распределения между двумя фазами – неподвижной жидкостью C и инертным газом-носителем D. Реальную хроматографическую систему с переменным (вдоль оси колонки) давлением и скоростью газа-носителя заменяем в соответствии с [12] изобарно-изотермической системой $(\bar{p}, T) = \text{const}$, где $\bar{p}$ – среднее давление в колонке и T – абсолютная температура. Расчет изменения энергии Гиббса, учитывая данные [1], будем проводить с использованием приводимого рисунка. При наличии двух фаз C и D в количествах C_0 и D_0 молей на любой ступени r каскада обеспечивается осуществление обратимого акта разделения [9, 10], характеризуемого равновесным коэффициентом разделения α. Поэтому на каждой ступени, содержащей A_0 молей одного из разделяемых компонентов и B_0 молей другого, получают две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов (A_1, B_1 молей в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой).

Элементарный акт разделения будем характеризовать параметрами



Ступень r хроматографического каскада ($A_{01} + A_{02} = A_0 = A_1 + A_2$, $B_{01} + B_{02} = B_0 = B_1 + B_2$).

$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right)/\left(\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0}\right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha-\beta)/(\alpha-1),\ B_2/B_0 = (\beta-1)/(\alpha-1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha-\beta)/\beta(\alpha-1),\ A_2/A_0 = \alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1).$$

Представим, что разделяемая исходная смесь содержит некоторый воображаемый компонент О и для хроматографической системы справедливы также уравнения

$$K_O = (K_A K_B)^{1/2},$$

$$K_B/K_O = K_O/K_A = (K_B/K_A)^{1/2} = \alpha^{1/2}.$$

Здесь K_A и K_B – независимые константы распределения, определяемые уравнениями

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D),\quad K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D),$$

где V_C и V_D – объемы фаз С и D на ступени. Для факторов удерживания (коэффициентов емкости) соответственно имеем

$$(V_C/V_D)K_O = k_O = (V_C/V_D)(K_A K_B)^{1/2} = (k_A k_B)^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2,\quad k_O = O_1/O_2,\quad k_A = A_1/A_2.$$

Тогда

$$B_1/B_0 = k_O\alpha^{1/2}/(1+k_O\alpha^{1/2}),$$

$$B_2/B_0 = 1/(1+k_O\alpha^{1/2}),$$

$$A_1/A_0 = k_O/(\alpha^{1/2}+k_O),$$

$$A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+k_O),$$

$$\alpha = k_B/k_A,\quad \beta = \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2}+k_O)/(1+k_O\alpha^{1/2}).$$

Для любой ступени r симметричного каскада принимаем согласно [1] равенство $O_1/O_2 = C_0/D_0$ (т.е. $K_O^* = (O_1/C_0)/(O_2/D_0) = (K_A^*/K_B^*)^{1/2} = \left[\left(\frac{A_1}{C_0}\Big/\frac{A_2}{D_0}\right)\left(\frac{B_1}{C_0}\Big/\frac{B_2}{D_0}\right)\right]^{1/2} = 1$). Тогда (по данным [1]) справедливы уравнения

$$k_O = C_0/D_0 = O_1/O_2 = B_{01}/B_{02} = A_{01}/A_{02} = (A_{01}+B_{01})/(A_{02}+B_{02}),$$

$$A_{01}/(A_{01}+B_{01}) = A_{02}/(A_{02}+B_{02}) = A_0/(A_0+B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01}+B_{01}) = B_{02}/(A_{02}+B_{02}) = B_0/(A_0+B_0),$$

$$C_0/(C_0+D_0) = B_{01}/B_0 = A_{01}/A_0 = (A_{01}+B_{01})/(A_0+B_0) = k_O/(1+k_O),$$

$$D_0/(C_0+D_0) = B_{02}/B_0 = A_{02}/A_0 = (A_{02}+B_{02})/(A_0+B_0) = 1/(1+k_O).$$

$$B_{01}/(A_{01}+B_{01}+C_0) = B_{02}/(A_{02}+B_{02}+D_0),$$

$$A_{01}/(A_{01}+B_{01}+C_0) = A_{02}/(A_{02}+B_{02}+D_0).$$

Объемы фаз V_C и V_D, количества молей C_0 и D_0, значения α, β, k_O, K и K^* одинаковы для любой ступени каскада. Для ступени питания $A_0 = B_0 = F/2$. Значения A_0 и B_0 для других ступеней каскада рассчитываются по данным [6].

Процесс распределения разделяемых компонентов А и В между фазами С и D представим в виде двух параллельно протекающих реакций [1] вида:

$$\text{B в C} \longleftrightarrow \text{B в D},$$

$$\text{A в C} \longleftrightarrow \text{A в D}.$$

В соответствии с данными [1], энергия Гиббса системы равна

$$G = B_C\mu_B^C + C_0\mu_C + B_D\mu_B^D + D_0\mu_D + A_C\mu_A^C + A_D\mu_A^D,$$

где количества молей разделяемых компонентов А и В при любой глубине протекания реакций [13] связаны уравнениями

$$B_C + B_D = B_0,\quad A_C + A_D = A_0.$$

В исходном положении (см. рисунок) $A_C = A_{01}$, $A_D = A_{02}$, $B_C = B_{01}$ и $B_D = B_{02}$. При равновесии $A_C = A_1$, $A_D = A_2$, $B_C = B_1$ и $B_D = B_2$. Значения химических потенциалов компонентов i (А и В) определим на основе данных, приведенных ниже.

1. Химический потенциал чистого идеального газа при давлении $\bar{p}$ [13]

$$\mu = \mu^\circ(T, p_0) + RT\ln(\bar{p}/p_0),$$

где $\mu^\circ(T, p_0)$ – химический потенциал при стандартном давлении p_0. Если газовая смесь подчиняется закону Дальтона, тогда $p_i = x_i^D\bar{p}$, где x_i^D – мольная доля компонента i в смеси. Химический потенциал компонента газовой смеси

$$\mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T, p_0) + RT\ln\frac{x_i^D\bar{p}}{p_0} = \mu_i^{\circ D}(T, p_0) + RT\ln\frac{p_i}{p_0}.$$

Если стандартное парциальное давление $p_0 = 1$ атм, тогда [13]

$$\mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln x_i^D\bar{p} = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln p_i = \mu_i^{\circ D}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^D,$$

где $\mu_i^{\circ D}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln\bar{p}$.

Согласно [14–18], для идеального раствора

$$p_i = x_i^C p_i^\circ \exp[v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ)/RT],$$

где p_i° – давление насыщенного пара чистого жидкого компонента, x_i^C – мольная доля компонента i в смеси, $v_{i,ж}^\circ$ – мольный объем чистого жидкого компонента. Химический потенциал компонента i в жидком растворе найдем из равенств [13]

$$\mu_i^C = \mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln p_i = \mu_i^{\circ D}(T) +$$

$$+ RT\ln(x_i^C p_i^\circ) + v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ) = \mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^C,$$

где

$$\mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln p_i^\circ + v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ).$$

Для предельно разбавленного жидкого раствора [1] соответственно имеем

$$\mu_i^C = \mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^C + RT\ln\gamma_i^{\infty C} =$$

$$= \mu_i^{\Theta C}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^C,$$

где $\gamma_i^{\infty C}(T, \bar{p})$ – коэффициент активности при бесконечном разбавлении [12, 19] и

$$\mu_i^{\Theta C}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) + RT\ln\gamma_i^{\infty C}.$$

Зависимость $\gamma_i^{\infty C}$ от $\bar{p}$ можно выразить следующим образом [19]:

$$(\partial\ln\gamma^{\infty C}/\partial\bar{p})_T = (v_i^C - v_{i,ж}^\circ)/RT,$$

где v_i^C – парциальный мольный объем сорбата в растворе. Подчеркнем, что приведенные уравнения для химических потенциалов компонентов A и B справедливы, если газовая смесь подчиняется закону Дальтона, а жидкая фаза – предельно разбавленный раствор.

2. Зависимость химического потенциала от летучести для неидеального газового раствора постулируется в [18] следующим образом:

$$\mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln f_i.$$

По данным [20] летучесть f_i определяется по уравнению

$$f_i/x_i^D = \bar{p}\exp[(a_{ij} + B_{ii})\bar{p}/RT].$$

Здесь $a_{ij} = -(B_{jj} - 2B_{ij} + B_{ii})$, где B_{jj} – второй вириальный коэффициент газа-носителя, B_{ii} – вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов i, учитывающие взаимодействие между однотипными молекулами A–A и B–B, B_{ij} – смешанный вириальный коэффициент, $B_{ij} = a_{ij}/2 + (B_{ii} + B_{jj})/2$.

Отметим, что при $a_{ij} = 0$ значение f_i соответствует газовому раствору [20], подчиняющемуся закону Амага [21, 22]. Следовательно,

$$\mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^D.$$

Для неидеального газового раствора

$$\mu_i^{\circ D}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln\bar{p} + (a_{ij} + B_{ii})\bar{p}.$$

Обобщенный закон Рауля [9, 18, 21] выражается уравнением

$$f_i = f_i^\circ(\bar{p})x_i^C,$$

где [9, 20, 22]

$$f_i^\circ(\bar{p}) = f_i^\circ\exp[v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ)/RT]$$

и

$$f_i^\circ = p_i^\circ\exp[p_i^\circ B_{ii}/RT].$$

С учетом равенств [13]

$$\mu_i^C = \mu_i^D = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln f_i =$$

$$= \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln[f^\circ(\bar{p})x_i^C]$$

найдем

$$\mu_i^C = \mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^C.$$

В данном случае

$$\mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln p_i^\circ + v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ) + p_i^\circ B_{ii}.$$

Для предельно разбавленного жидкого раствора [1, 9, 19] имеем

$$f_i = f_i^\circ(\bar{p})x_i^C\gamma_i^{\infty C},$$

$$\mu_i^C = \mu_i^{\Theta C}(T, \bar{p}) + RT\ln x_i^C,$$

где

$$\mu_i^{\Theta C}(T, \bar{p}) = \mu_i^{\circ D}(T) + RT\ln p_i^\circ + v_{i,ж}^\circ(\bar{p} - p_i^\circ) +$$

$$+ p_i^\circ B_{ii} + RT\ln\gamma_i^{\infty C} = \mu_i^{\circ C}(T, \bar{p}) + RT\ln\gamma_i^{\infty C}.$$

С учетом приведенных в п. 1 и 2 уравнений и по аналогии с данными [1] химические потенциалы компонентов A и B в выражении для энергии G даются уравнениями

$$\mu_A^C = \mu_A^{\Theta C} + RT\ln(A_C/C_0),$$

$$\mu_A^D = \mu_A^{\circ D} + RT\ln(A_D/D_0),$$

$$\mu_B^C = \mu_B^{\Theta C} + RT\ln(B_C/C_0),$$

$$\mu_B^D = \mu_B^{\circ D} + RT\ln(B_D/D_0).$$

Для компонентов C и D по аналогии с данными [1] можно, по-видимому, написать:

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT\ln\left[1\Big/\left(1+\frac{B_C+A_C}{C_0}\right)\right] =$$

$$= \mu_C^\circ - [RT(B_C+A_C)/C_0],$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ - [RT(B_D+A_D)/D_0].$$

Энергия Гиббса в начальном и конечном состояниях (см. рисунок):

$$G_н = B_{01}\mu_B^{\Theta C} + B_{01}RT\ln(B_{01}/C_0) + C_0\mu_C^\circ -$$

$$- RT(A_{01}+B_{01}) + B_{02}\mu_B^{\circ D} + B_{02}RT\ln(B_{02}/D_0) +$$

$$+ D_0\mu_D^\circ - RT(B_{02}+A_{02}) + A_{01}\mu_A^{\Theta C} +$$

$$+ A_{01}RT\ln(A_{01}/C_0) + A_{02}\mu_A^{\circ D} + A_{02}RT\ln(A_{02}/D_0),$$

$$G_к = B_1\mu_B^{\Theta C} + B_1RT\ln(B_1/C_0) + C_0\mu_C^\circ -$$

$$- RT(A_1+B_1) + B_2\mu_B^{\circ D} + B_2RT\ln(B_2/D_0) +$$

$$+ D_0\mu_D^\circ - RT(B_2+A_2) + A_1\mu_A^{\Theta C} +$$

$$+ A_1RT\ln(A_1/C_0) + A_2\mu_A^{\circ D} + A_2RT\ln(A_2/D_0).$$

Отсюда

$$-\Delta G = -(G_к - G_н) =$$

$$= \Delta n_A(\mu_A^{\Theta C} - \mu_A^{\circ D}) + \Delta n_B(\mu_B^{\circ D} - \mu_B^{\Theta C}) - T\Delta S,$$

где [1]

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1} - \frac{k_O}{1+k_O}\right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = A_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1} - \frac{1}{1+k_O}\right),$$

$$\Delta S = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0+D_0)} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0+D_0)}\right] +\right.$$

$$\left. + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0+D_0)} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{D_0/(C_0+D_0)}\right]\right\}.$$

Соответствующие равновесию термодинамические соотношения имеют вид:

$$\mu_B^\Theta(T,\bar{p}) + RT\ln(B_1/C_0) =$$

$$= \mu_B^{\circ D}(T,\bar{p}) + RT\ln(B_2/D_0),$$

$$\mu_A^\Theta(T,\bar{p}) + RT\ln(A_1/C_0) =$$

$$= \mu_A^{\circ D}(T,\bar{p}) + RT\ln(A_2/D_0).$$

Отсюда

$$\mu_B^{\circ D}(T,\bar{p}) - \mu_B^{\Theta C}(T,\bar{p}) = RT\ln\left(\frac{B_1/C_0}{B_2/D_0}\right) =$$

$$= RT\ln\left(\frac{x_B^C}{x_B^D}\right) = RT\ln K_B^*,$$

$$\mu_A^{\Theta C}(T,\bar{p}) - \mu_A^{\circ D}(T,\bar{p}) = RT\ln\left(\frac{A_2/D_0}{A_1/C_0}\right) =$$

$$= RT\ln\left(\frac{x_A^D}{x_A^C}\right) = -RT\ln K_A^*$$

и

$$-\Delta G = \Delta n_B RT\ln K_B^* - \Delta n_A RT\ln K_A^* - T\Delta S.$$

Отметим, что значения K_i^* в полученном уравнении для ΔG зависят от $\bar{p}$. Для выявления этой зависимости и для оценки достоверности полученных значений химических потенциалов вновь вернемся к рассмотрению случаев 1 и 2.

1. Если газовая фаза – смесь газов, подчиняющаяся закону Дальтона, а жидкая фаза – предельно разбавленный раствор, тогда, используя соответствующие значения $\mu_i^{\circ D}(T,\bar{p})$ и $\mu_i^{\Theta C}(T,\bar{p})$, получим

$$K_i^* = \frac{\bar{p}}{K_{н,i}}\exp\left[\frac{v_{i,ж}^\circ(p_i^\circ - \bar{p})}{RT}\right] = K_i\frac{v_C}{v_D} = \frac{M\bar{p}}{\rho RT}K_i,$$

где $K_{н,i} = p_i^\circ\gamma_i^{\infty C}$ [12], $v_C = M/\rho$, $v_D = RT/\bar{p}$, M – молекулярная масса жидкости C, ρ – плотность жидкости C, и в полном соответствии с данными [16] имеем

$$K_i = \frac{RT\rho}{K_{н,i}M}\exp\left[\frac{v_{i,ж}^\circ(p_i^\circ - \bar{p})}{RT}\right].$$

Пренебрегая влиянием экспоненциального члена и зависимостью $\gamma_i^{\infty C}$ от $\bar{p}$, для условий традиционного хроматографического эксперимента ($\bar{p}$ = = 1.5–2 атм [12]) обычно принимают [4]

$$K_i = RT\rho/(K_{н,i}M),$$

где $K_{н,i} \neq f(\bar{p})$ [12].

2. Если газовая фаза – неидеальный газовый раствор, а жидкая фаза – предельно разбавленный раствор, тогда, учитывая соответствующие значения $\mu_i^{\circ D}(T,\bar{p})$ и $\mu_i^{\Theta C}(T,\bar{p})$, найдем

$$K_i^* = \frac{\bar{p}}{K_{н,i}} \exp\left[\frac{p_i^\circ(v_{i,ж}^\circ - B_{ii}) + \bar{p}(2B_{ij} - B_{jj} - v_{i,ж}^\circ)}{RT}\right] =$$

$$= K_i \frac{v_C}{v_D},$$

где $v_D = (RT/\bar{p}) + B_{jj}$. Полагая $\ln[1 + (B_{jj}\bar{p}/RT)] = B_{jj}\bar{p}/RT$ [23], получим известное [4, 23] и нашедшее применение в исследованиях [20, 24] уравнение

$$K_i = \frac{RT\rho}{K_{н,i}M} \exp\left[\frac{p_i^\circ(v_{i,ж}^\circ - B_{ii}) + \bar{p}(2B_{ij} - v_{i,ж}^\circ)}{RT}\right].$$

Представленные в п. 1 и 2 уравнения для K_i^* (или K_i) совпадают, если принять допущение о равенстве нулю вириальных коэффициентов [21, 25].

Связь $\beta = \alpha^{1/2}$ является, как известно [9, 10], основным условием построения идеального каскада. Этой связи отвечают равенства

$$k_O = 1,$$

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = D_0/(C_0 + D_0) = 0.5,$$

$$\Delta n_B = \frac{B_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}, \quad \Delta n_A = \frac{A_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

С учетом записанных соотношений и в условиях равенства $K_B^* = \alpha^{1/2} = 1/K_A^*$ [1, 8] для симметричного разделения получим уравнение

$$-\Delta G = RT\frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2} - T\Delta S,$$

где

$$\Delta S = R(A_0 + B_0) \times$$

$$\times\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2} + 1}\right].$$

Полагая для значений α, близких к единице,

$$\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} = \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - 1,$$

$$\ln\frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} = \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} - 1,$$

для любой ступени идеального хроматографического каскада имеем

$$-\Delta G = RT\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2},$$

а, учитывая данные [1, 11], для любой стадии разделения исходной эквимолярной смеси соответственно найдем

$$-\frac{\Delta G}{F} = \frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Для каскада в целом получим

$$-\sum_1^n \Delta G = Fn\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2} =$$

$$= F\frac{N + 1}{2}\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2},$$

где N – число ступеней разделения в каскаде с центральной подачей смеси [2, 11]. Полученные термодинамические уравнения определяют в соответствии с [1, 11] приращение ценности смеси в хроматографической системе газ–жидкость (ГЖ) при симметричном разделении компонентов исходной эквимолярной бинарной смеси.

В заключение отметим, что приведенные уравнения для ΔG справедливы [1] и для хроматографической системы жидкость–жидкость (ЖЖ). Согласно [19],

$$K_i^*(ЖЖ) = K_i^*(ГЖ)_s/K_i^*(ГЖ)_m = \gamma_{im}^{\infty C}/\gamma_{is}^{\infty C}$$

и

$$\alpha = K_B^*(ЖЖ)/K_A^*(ЖЖ),$$

где индексы s и m относятся к системам ГЖ, сорбентами в которых служат соответственно неподвижная и подвижная фазы системы ЖЖ с двумя жидкими фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1672.
2. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция.М.: Химия, 1966. С. 384, 404.
3. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. С. 504, 531.
4. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. С. 16, 30, 77–87.
5. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.
6. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1292.
7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 2. С. 336.
8. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Бойцов В.Н.* // Там же. 2004. Т. 78. № 1. С. 105.
9. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 37, 176, 231.

10. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
11. 100 лет хроматографии / Отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 620.
12. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С.1677.
13. *Даниэлс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 110, 146.
14. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гостехтеориздат, 1956. С. 225.
15. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 349, 401.
16. *Буланова А.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 348. С. 772.
17. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2249.
18. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС, 2003. С. 22, 37, 38.
19. Жидкостная колоночная хроматография / Под. ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. С. 65.
20. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1139.
21. *Багатуров С.А.* Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. С. 20, 28, 47.
22. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 36, 51.
23. *Everett D.H.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 8.
24. *Березкин В.Г.* О роли газа-носителя в капиллярной газовой хроматографии. М.: ИНХС РАН, 1988. С. 42.
25. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С. 113.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1699–1704

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

© 2005 г. С. В. Курбатова*, О. Г. Ларионов, А. В. Воронков*, М. Н. Земцова***, Ю. А. Воронкова*, Е. Н. Семенистая***

**Самарский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

****Самарский государственный технический университет*

E-mail: curbatsv@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 19.10.2004 г.

Исследованы закономерности удерживания амидов и гидразидов цинхониновых кислот (4-карбоксипроизводных хинолина) в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проанализировано влияние амидной и гидразидной групп, а также заместителей различной химической природы в хинолиновом кольце на хроматографическое поведение производных хинолиновых кислот.

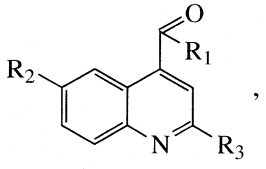
Среди методов исследования биологически активных веществ при решении проблемы "структура–свойство" одним из наиболее перспективных является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), характеризующаяся высокими селективностью и эффективностью разделения не только по отношению к различным классам органических соединений, но и к веществам близкого молекулярного строения. ВЭЖХ, кроме того, позволяет моделировать биохимические процессы и, таким образом, прогнозировать возможное поведение лекарственных препаратов и других биологически активных веществ в живом организме [1].

С этой точки зрения интересными объектами исследования являются производные хинолина, большое внимание исследователей к которым в течение последних десятилетий определяется, главным образом, высокой физиологической активностью многих соединений этого ряда. Цинхониновые кислоты, в частности, проявляют противовоспалительную и анальгетическую активности, установлены их психотропное и сильное анестезирующее действия. Предполагается, что присутствие в молекуле амидной или гидразидной групп способствует проявлению некоторых видов биологической активности. Так, в частности, многие широко распространенные антибактериальные препараты (фурацилин, фуразолидон, фтивазид и др.) содержат гидразидные группы, фармакологическим действием обладают замещенные амиды дикарбоновых кислот [2]. Таким образом, молекулы амидов и гидразидов цинхониновых кислот включают, по крайне мере, два фармакофора.

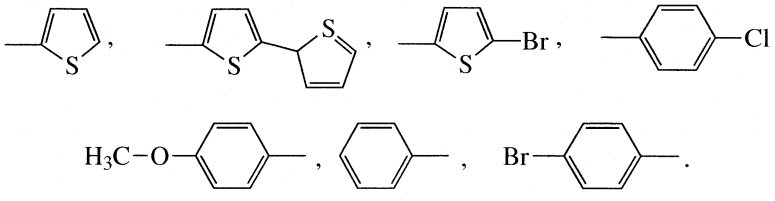
Нам представлялось интересным исследование хроматографического поведения таких соединений, поэтому целью настоящей работы явилось изучение хроматографического удерживания амидов и гидразидов цинхониновых кислот и определение оптимальных условий их разделения в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали вещества с общей формулой



где $R_1 = -NH_2, -NHNH_2$; $R_2 = -H, -Br, -CH_3$; $R_3 = OH$,



Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Милихром А-02 с УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны λ = = 270 нм. Использовали стальные насадочные колонки длиной 8 см, внутренним диаметром 2 мм. Сорбент – нуклеосил-C_{18} с размером частиц 5 мкм. Элюирование проводили в градиентном режиме при объемной скорости потока элюента 200 мкл/мин от смеси ацетонитрил–вода–H_3PO_4 (3 : 7, pH 3) до ацетонитрила и в изократическом режиме при соотношении ацетонитрил–вода 7 : 3 и 1 : 1. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле

$$k = (t_R - t_M)/t_M,$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося компонента (нитрат калия). Результаты получали из трех параллельных измерений, максимальная погрешность составила $\mp 3.2\%$. Пробу сорбата готовили, растворяя кристаллическое вещество в метаноле.

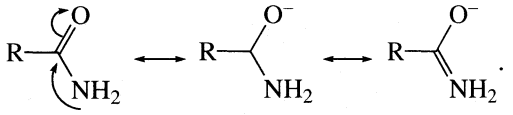
Полученные данные приведены в табл. 1. Значения энергии гидратации (E_h), мольного объема (V), коэффициента распределения в системе *н*-октанол – вода ($\lg P$), поляризуемости (α) рассчитаны полуэмпирическим методом РМ-3 с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы HyperChem 7.0 (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в ОФ-варианте ВЭЖХ взаимодействие молекул сорбата с неполярной гидрофобной поверхностью неподвижной фазы определяется главным образом дисперсионными силами и связано вследствие этого с такими физико-химическими и структурными характеристиками молекул, как поляризуемость, объем, молярная рефракция (M_R) и гидрофобность. Наличие полярных групп в молекуле сорбата приводит к усилению специфических межмолекулярных взаимодействий с элюентом и, следовательно, к уменьшению удерживания. Значительную роль играют также размеры молекул сорбата, их геометрия и относительное расположение функциональных групп в основном структурном фрагменте [3].

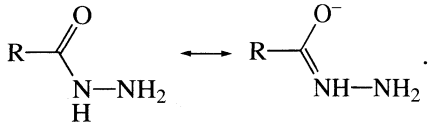
Поскольку объекты исследования представляют собой полифункциональные соединения, присутствие разных по природе заместителей, вступающих в сопряжение с хинолиновым фрагментом, оказывает влияние на характер распределения электронной плотности в молекуле замещенной цинхониновой кислоты и, следовательно, на характер взаимодействия с сорбентом и элюентом.

В амидной группе имеет место значительное взаимодействие между неподеленной электронной парой атома азота и π-электронной системой двойной связи C=O. Атомы амидной группировки C(CO)N находятся в одной плоскости, образуя сопряженную систему связей, что приводит к изменению распределения электронной плотности и характера связей C–N и C=O [4]



Вследствие указанных электронных эффектов амиды проявляют способность к образованию водородных связей с донорами и акцепторами электронов, а также при самоассоциации, что позволяет рассматривать их как амфотерные соединения.

Гидразиды карбоновых кислот близки по свойствам к амидам. Система RC(O)NH–N достаточно планарна, при этом свободная пара электронов второй аминогруппы не принимает участия в мезомерии



Подобно амидам гидразиды амфотерны, в то же время вследствие протонирования β-атома азота они являются более сильными основаниями, чем амиды. Введение объемного заместителя при β-атоме азота настолько снижает основность гидразидов, что они перестают растворяться в кислотах. С другой стороны гидразиды являются слабыми кислотами, однако, более сильными, чем амиды [4].

Основность атома азота амидной и гидразидной групп изменяется при переходе от алифатических к ароматическим амидам и гидразидам. В ароматических соединениях появляется возможность дополнительной делокализации электронной плотности за счет сопряжения с π-системой бензольного кольца, гетероцикла и т.д. Это дополнительно понижает основные свойства.

В ОФ-варианте ВЭЖХ, как известно, молекулы сорбата удерживаются на неполярной гидрофобной поверхности за счет сил неспецифического межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом, наличие полярных групп в сорбате уменьшает удерживание за счет специфического взаимодействия с элюентом. Входящий в состав подвижной фазы ацетонитрил имеет высокое сродство к исследуемым соединениям. Для выбора оптимального варианта хроматографического разделения элюирование проводили при программированном изменении элюирующей способности элюента. В качестве оптимального состава подвижной фазы было выбрано соотношение ацетонитрил–вода 1 : 1. Как следует из представленных в табл. 1

Таблица 1. Величины удерживания некоторых замещенных амидов и гидразидов цинхониновых кислот в условиях ОФ ВЭЖХ (k – фактор удерживания)

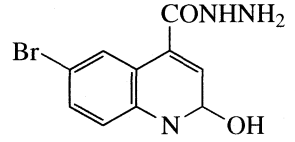
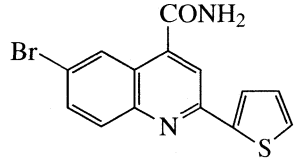
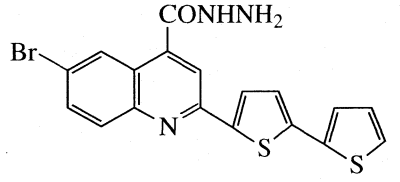
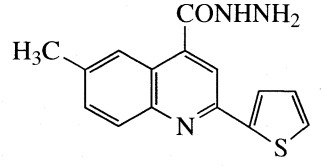
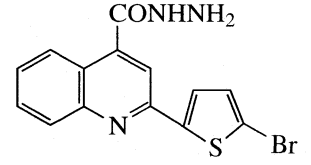
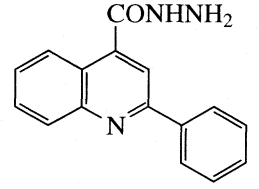
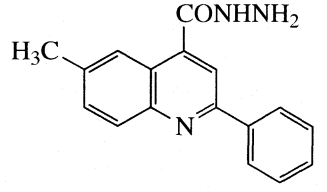
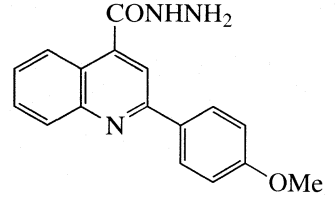
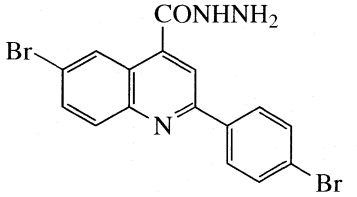
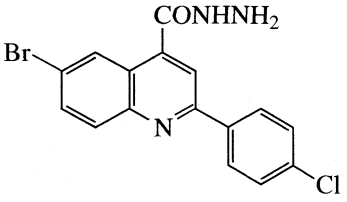
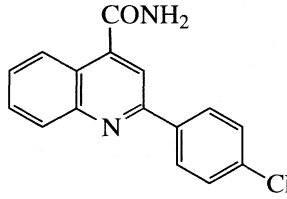
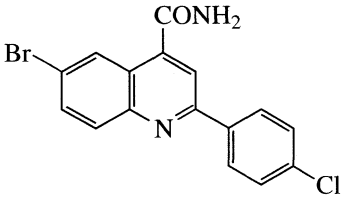
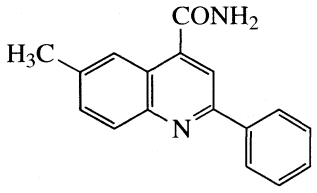
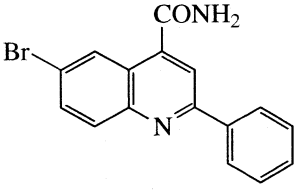
№	Формула вещества	Название	k (ацетонитрил–вода)	
			1 : 1	7 : 3
1		2-гидрокси-4-гидразидо-6-бромхинолин	0.913	0.261
2		6-бром-4-амидо-2-(2'-тиенил)хинолин	2.233	0.587
3		6-бром-4-гидразидо-2-(2',2'-дитиенил)хинолин	0.035	0.012
4		6-метил-4-гидразидо-2-(2'-тиенил)хинолин	0.668	0.215
5		4-гидразидо-2-(5'-бром-2'-тиенил)хинолин	1.494	0.477
6		4-гидразидо-2-фенилхинолин	0.384	0.145
7		6-метил-4-гидразидо-2-фенилхинолин	0.471	0.180
8		4-гидразидо-2-*n*-метоксифенилхинолин	0.262	0.093
9		6-бром-4-гидразидо-2-*n*-бромфенилхинолин	3.221	0.855

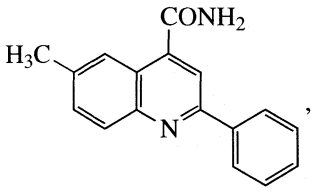
Таблица 1. Окончание

№	Формула вещества	Название	k (ацетонитрил–вода)	
			1 : 1	7 : 3
10		6-бром-4-гидразидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	2.826	0.767
11		4-амидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	1.785	0.512
12		6-бром-4-амидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	4.721	0.977
13		6-метил-4-амидо-2-фенилхинолин	0.767	0.261
14		6-бром-4-амидо-2-фенилхинолин	2.273	0.657

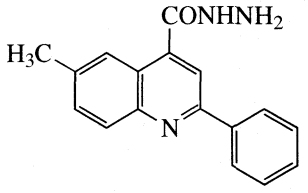
данных, увеличение концентрации ацетонитрила в элюенте приводит к значительному уменьшению фактора удерживания практически для всех исследованных соединений и, таким образом, к ухудшению их разделения.

Известно, что основное влияние на физико-химические свойства (в том числе и на характер сорбции) замещенных амидов и гидразидов цинхониновых кислот оказывает заместитель в положении 2 хинолинового ядра. Электронодонорные заместители увеличивают основность атома азота, что приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия сорбата с элюентом и ослаблению взаимодействия с неподвижной фазой. Влияние этих заместителей на основность атомов азота амидной и гидразидной групп значительно меньше и определяется в основном их взаимодействием с общей π-электронной системой хинолинового ядра. Поэтому при исследовании хроматографического удерживания амидов и гидразидов цинхониновых кислот необходимо учитывать возможное изменение основности всех атомов азота, входящих в состав молекул.

Как уже отмечалось, в гидразидах присутствует NH_2-группа, не сопряженная с карбонилом, поэтому атом азота гидразидной группы, имея свободную электронную пару, может вступать в донорно-акцепторные взаимодействия либо с неподвижной фазой в случае НФ-ВЭЖХ, либо с элюентом в случае ОФ-варианта, изменяя соответствующим образом характеристики удерживания. Поэтому в целом амиды в условиях ОФ-ВЭЖХ, несмотря на близкие значения структурных и электронных характеристик (табл. 2), удерживаются сильнее, чем гидразиды аналогичного строения:



(k = 0.767)

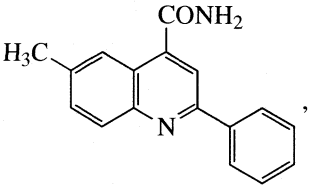


(k = 0.471)

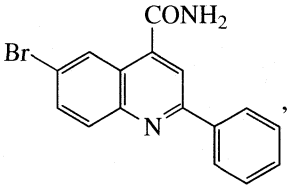
(для НФ-ВЭЖХ, как показано нами ранее [5], наблюдается обратная зависимость).

Введение тиенильного заместителя, проявляющего отрицательный мезомерный эффект, в положение 2 хинолинового ядра приводит к понижению основности атома азота гетероцикла, уменьшению его специфического взаимодействия с молекулами ацетонитрила, и, таким образом, к увеличению удерживания как амидов, так и гидразидов. В то же время добавление еще одного тиенила (например, в молекуле 6-бром-4-гидразидо-2-(2',2'-дитиенил)хинолина) значительно уменьшает удерживание. Очевидно, в данном случае, во-первых, сказывается влияние стерических препятствий к взаимодействию сорбата с неподвижной фазой и, во-вторых, уменьшение основности атома азота гетероцикла сопровождается относительным возрастанием основности азота гидразидной группы, что приводит к усилению взаимодействия сорбата с ацетонитрилом.

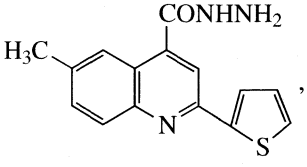
Введение в молекулы как амидов, так и гидразидов атома брома приводит к возрастанию фактора удерживания вне зависимости от места введения галогена: из приведенных ниже примеров следует, что фактор удерживания увеличивается при введении атома брома и в положение 6, и при его введении в структуру заместителя, находящегося в положении 2:



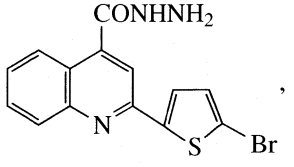
(k = 0.767)



(k = 2.273)



(k = 0.668)



(k = 1.494)

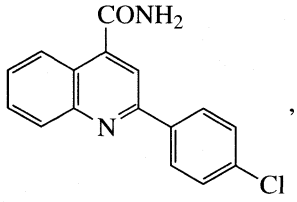
По-видимому, в данном случае бром не оказывает особого влияния на изменение основности атома азота и его хроматографические характеристики из-за удаленности от реакционного центра (кроме того, положение 6 не задействовано в сопряжении). Поэтому усиление дисперсионного

Таблица 2. Физико-химические характеристики исследованных веществ

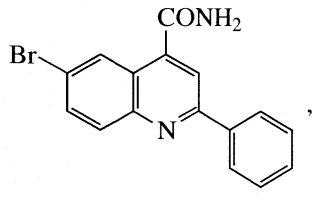
№	$-E_h$, ккал/моль	V, Å^3	lg$P$	M_R, см^3/моль	α, Å^3
1	18.36	654.47	2.16	62.67	24.88
2	8.29	781.34	3.14	79.78	32.80
3	14.14	1006.06	3.86	108.11	44.07
4	12.10	810.05	2.80	81.68	33.36
5	14.97	827.54	2.77	84.05	34.15
6	12.78	782.80	3.04	71.81	31.28
7	11.54	833.25	3.51	82.85	33.11
8	14.42	857.01	2.79	84.27	33.75
9	11.92	905.19	4.62	93.05	36.53
10	11.94	885.21	4.35	90.24	35.83
11	8.00	774.82	3.57	78.13	31.85
12	7.68	836.58	4.36	85.75	34.48
13	7.28	785.6	3.52	78.37	31.76
14	7.93	800.16	3.84	80.95	32.55

взаимодействия бромсодержащих молекул сорбата с неполярной неподвижной фазой является результатом увеличения молекулярной массы, объема и поляризуемости молекулы. В подтверждение сказанного при замене атома брома на хлор наблюдается некоторое уменьшение объема молекулы, поляризуемости и липофильности (табл. 2), что приводит к соответствующему уменьшению фактора удерживания.

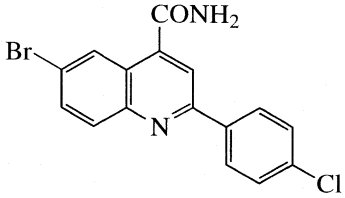
При введении еще одного атома галогена фактор удерживания возрастает почти вдвое вне зависимости от природы галогена:



(k = 1.785)



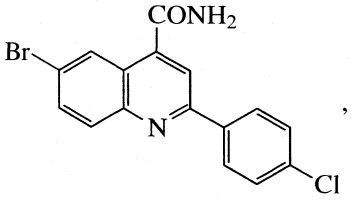
(k = 2.273)



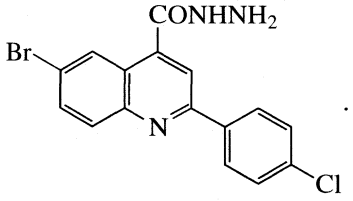
(k = 4.721)

Однако даже при наличии таких объемных заместителей основную роль в хроматографическом поведении исследованных сорбатов, как следует из

приведенного ниже примера, играет амидная или гидразидная группы – основной реакционный центр: амиды в условиях ОФ-ВЭЖХ удерживаются сильнее и в присутствии двух атомов галогенов в молекуле



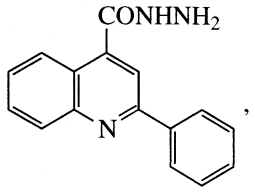
(k = 4.721)



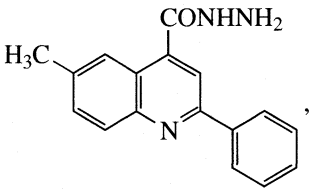
(k = 2.826)

В НФ-варианте ВЭЖХ напротив, введение галогена в молекулы амидов и гидразидов цинхониновых кислот в целом приводит к значительному уменьшению удерживания вне зависимости от присутствия других заместителей [5].

Влияние метильного радикала в положении 6 невелико и ограничивается гидрофобными неспецифическими взаимодействиями с неполярными октадецильными группами неподвижной фазы:



(k = 1.668)



(k = 1.831)

Таким образом, удерживание замещенных цинхониновых кислот в условиях ВЭЖХ определяется комбинацией заместителей в положении 2 и 4 хинолинового ядра, заместители в положении 6 не играют определяющей роли в хроматографическом удерживании. Следует отметить, что количественно оценить вклад различных групп или заместителей в удерживание таких сложных молекулярных систем (каковыми являются производные цинхониновых кислот) при наличии внутримолекулярных взаимодействий не всегда возможно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Интеграция”, проект № ИО 588/918.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Долженко А.В., Колотова Н.В., Козьминых В.О. и др.* // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 4. С. 11.
3. *Нейланд О.Я.* Органическая химия. М.: Мир, 1974. 378 с.
4. *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 463 с.
5. *Воронков А.В., Семенистая Е.Н., Курбатова С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 96.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1705–1708

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.42+541.12:531.351

ЭКСТРАКЦИЯ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОГО ЦЕНТРОБЕЖНОГО ПОЛЯ

© 2005 г. Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев

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

E-mail: <vbfedoseev@front.ru>, <gleb@imoc.sinn.ru>

Поступила в редакцию 19.10.2004 г.

При термодинамическом исследовании поведения многокомпонентных химических смесей в условиях центробежного поля (ЦП) установлено, что интенсивное ЦП, способствуя перераспределению компонентов химической смеси, может существенно изменить эффективные коэффициенты распределения компонентов в процессах экстракции, например, многократно увеличить коэффициенты распределения. Кроме того, показано, что ЦП способно изменять направление экстракции и вызывать фазовые превращения, позволяющие отделять экстрагируемые компоненты от экстракта.

Центробежное поле (ЦП) достаточно часто используется при реализации процессов экстракции. Основная задача ЦП при этом обычно состоит в интенсификации процессов перемешивания экстрагентов, разделения и коагуляции эмульсий [1]. В работах [2, 3] было показано, что сильное ЦП приводит не только к перераспределению компонентов химической смеси, но способно вызвать в системе фазовые превращения и оказывать существенное влияние на состав сосуществующих фаз, химические и фазовые равновесия. В достаточно интенсивных полях эти эффекты могут оказать существенное влияние на эффективные коэффициенты распределения.

Результаты термодинамического рассмотрения поведения растворов в ЦП позволяют указать шесть основных вариантов поведения системы в этих условиях, которые могут быть реализованы в рамках традиционной схемы экстракции – несмешивающиеся экстрагенты A и B + экстрагируемое вещество C. Варианты определяются соотношением плотностей компонентов и истинным коэффициентом распределения, $K = c_A/c_B$, здесь c_A и c_B равновесные концентрации экстрагируемого вещества в нулевом поле в экстрагентах A и B соответственно.

Все возможные варианты для случая $\rho_B > \rho_A$, когда плотность экстрагента A меньше плотности экстрагента B, приведены на рис. 1. Верхний ряд диаграмм соответствует условию $K > 1$, при котором концентрация экстрагируемого компонента выше в слое легкого экстрагента A (экс-

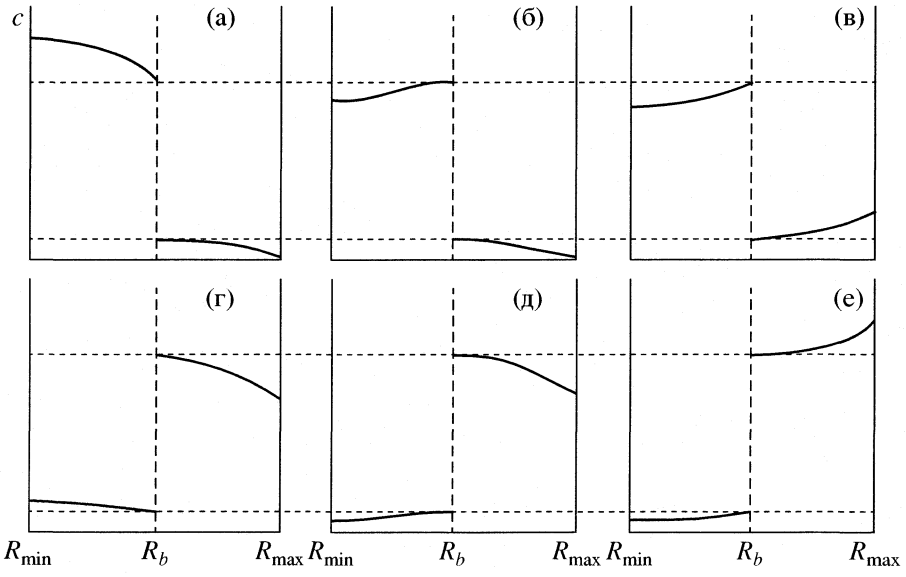


Рис. 1. Основные варианты распределения экстрагируемого компонента в фазах экстрагентов в зависимости от плотности экстрагируемого вещества; c – концентрация, R – радиус слоя.

тракт расположен ближе к оси вращения, рафинат расположен около стенки ротора), нижний ряд – условию $K < 1$, при котором концентрация экстрагируемого компонента выше в слое более плотного экстрагента B (экстракт расположен около стенки ротора, рафинат расположен ближе к оси вращения). В обеих сериях плотность экстрагируемого компонента ρ_C возрастает слева направо в порядке $\rho_A > \rho_C$, $\rho_B > \rho_C > \rho_A$, $\rho_C > \rho_B$. На границе раздела экстрагентов соотношение концентраций экстрагируемого компонента в разных слоях соответствует равновесным (справочным) значениям.

Однако при достаточной толщине слоя экстрагентов (в ЦП толщина слоя определяется максимальным и минимальным радиусами слоя) концентрация экстрагируемого вещества внутри слоев будет изменяться в зависимости от радиуса, поэтому брутто-результат экстракции будет зависеть от плотности компонентов и напряженности поля. Чем выше скорость вращения, тем сильнее отклоняется состав слоев экстракта и рафината от состава, равновесного при данном коэффициенте распределения. При этом, очевидно, средняя концентрация по слою и концентрация на границе раздела будут отличаться тем сильнее, чем сильнее различаются плотности компонентов.

Уже эта простая схема позволяет предположить, что ЦП способно заметно изменить степень извлечения. Например, если $\rho_A > \rho_C$ и $K > 1$ (рис. 1а), то средняя по объему слоя концентрация экстрагируемого компонента C в экстрагенте A (экстракте) выше равновесного на границе раздела значения $\langle c_A \rangle > c_A$, тогда как в экстрагенте B (рафинате) – средняя концентрация ниже $\langle c_B \rangle < c_B$. Это означает, что эффективный коэффициент распределения в условиях ЦП (K_ω) должен быть больше истинного коэффициента распределения: $K_\omega \equiv \langle c_A \rangle / \langle c_B \rangle > K \equiv c_A / c_B$ который реализуется в условиях ЦП только на границе раздела слоев экстрагентов. При условии $K < 1$ аналогичная ситуация ($K_\omega > K$) возникает в случае, когда экстрагируемый компонент имеет максимальную плотность $\rho_C > \rho_B$ (рис. 1е).

Рассмотрим другие случаи, показанные на рис. 1. Когда экстрагируемый компонент имеет максимальную плотность, но экстракт находится ближе к оси вращения ($\rho_C > \rho_B$, $K > 1$, рис. 1в), коэффициент K_ω меньше, чем соответствующее равновесное значение K. Данное утверждение следует из того, что в этом случае $\langle c_A \rangle < c_A$ и $\langle c_B \rangle > c_B$, соответственно $K_\omega \equiv \langle c_A \rangle / \langle c_B \rangle < c_A / c_B \equiv K$. Если экстрагируемый компонент имеет промежуточную плотность (рис. 1б, 1д), коэффициент K_ω отличается от равновесного значения K, но может быть как больше, так и меньше его.

В общем случае при $c_A / c_B > 1$ (экстракт находится ближе к оси вращения – рис. 1а–1в) коэффициент распределения K_ω под действием ЦП убывает с ростом плотности экстрагируемого компонента. При $c_A / c_B < 1$ (рафинат находится ближе к оси вращения – рис. 1г–1е) с ростом плотности экстрагируемого компонента значение K_ω под действием ЦП возрастает. Таким образом, ЦП позволяет наиболее заметно повышать эффективность экстракции в двух крайних случаях $\rho_C > \rho_B > \rho_A$ при $K < 1$ и $\rho_B > \rho_A > \rho_C$ при $K > 1$ и заметно влияет на результаты экстракции во всех остальных.

В работе [2] показано, что, если равновесный состав системы известен на каком-либо одном уровне, это позволяет полностью описать состав равновесной системы в любой ее части, используя уравнение, описывающее зависимость равновесной концентрации k-го компонента жидкой смеси $x_k(r)$ от радиуса r:

$$x_k(r) = x_k(r_0)\exp\left\{\frac{M_k\omega^2(r^2 - r_0^2)/2 - \Delta p(r)V_k}{RT}\right\}, \quad (1)$$

$$k = \text{A, B, C},$$

здесь ω – скорость вращения ротора; M_k, ρ_k и $V_k = \rho_k / M_k$ – молекулярная масса, плотность и мольный объем компонента k; $\Delta p(r) = p(r) - p(r_0)$ – разность гидростатического давления между соответствующими уровнями.

Таким образом, система может быть описана, когда определен ее состав на границе раздела слоев экстрагентов $r_0 \equiv R_b$ и функция $\Delta p(r)$. С учетом уравнения (1) и тождества $\sum_k x_k(r) = 1$ для любого r существует одно уравнение с одним неизвестным $\Delta p(r)$, его решение полностью описывает состав при соответствующем радиусе. Модель описывает идеальные несжимаемые жидкие смеси.

Чтобы оценить эти эффекты рассмотрим конкретный пример перераспределения триэтиламина (ТЭА, $\rho = 0.72$ г/см^3) в воде ($\rho = 1.00$ г/см^3) и бензоле ($\rho = 0.88$ г/см^3). Растворимость бензола в воде мала и в расчете не принимается во внимание. Система находится в цилиндрическом роторе радиусом $R_{max} = 10$ см, который полностью заполнен, объемная доля слоя воды 0.9, объемная доля слоя бензола 0.1. Объемная доля ТЭА в системе не превышает 0.02, она ограничена малой растворимостью в воде (0.145 моль/л [4]). Оценка выполнялась при условии, что до экстракции бензолом система содержит насыщенный водный раствор ТЭА и чистый бензол.

Коэффициент распределения ТЭА между слоями бензола и воды $K = c_{C_6H_6} / c_{H_2O} = 14.2$ [5]. Бензол экстрагирует ТЭА из воды, а так как плотность ТЭА в данной системе минимальна, то это способствует его дополнительной экстракции в слой бензола, который при вращении располага-

ется ближе к оси вращения (рис. 1а). При скорости вращения ротора 45 тыс. об./мин коэффициент $K_\omega = \langle c_{C_6H_6} \rangle / \langle c_{H_2O} \rangle$ для рассматриваемой системы удваивается до $K_\omega = 29.0$.

Может показаться, что варианты б–д, показанные на рис. 1, для которых коэффициенты распределения в ЦП меньше либо несущественно превышают равновесный коэффициент распределения K, для задач экстракции представляют меньший интерес. Однако эти системы позволяют организовать особые схемы процесса с обратным направлением экстракции компонентов.

В качестве примера с обращением направления экстракции рассмотрим систему бензол–вода–галоген (бром, иод или галогенсодержащие углеводороды с высокой плотностью и малой растворимостью в воде). При вращении слой бензола с высокой концентрацией экстрагируемого компонента располагается ближе к оси вращения, слой воды – около стенок ротора (на дне). ЦП в этом случае понижает эффективный коэффициент распределения, поэтому кажется логичной замена бензола на экстрагенты, которые позволят увеличить коэффициент распределения (например, сероуглерод или четыреххлористый углерод [6, смеси № 79, 80, 97]). Однако, так как растворимость галогенов в воде очень мала, то как только концентрация в окрестности стенки ротора (или на дне центрифужной пробирки) R_{max} под действием ЦП превысит растворимость, начнется конденсация экстрагируемого компонента в виде отдельной фазы. Галоген будет экстрагироваться уже из слоя бензола и переноситься через слой воды до тех пор, пока концентрация на границе раздела слоев бензол–вода не придет в термодинамическое равновесие с концентрацией на границе раздела слоев вода – галоген. Равновесная концентрация на границе раздела слоев вода–галоген соответствует насыщенному раствору. Чем сильнее ЦП, тем большее количество галогена будет извлечено из бензола, тем меньше равновесная концентрация галогена в бензоле.

Пример подобной системы бензол–вода–бром показан на рис. 2. В этом случае при вращении (45000 об/мин) двухфазной в нормальных условиях системы ЦП перераспределяет бром к стенке ротора. Растворимость брома в воде мала, в результате действия поля около стенки ротора возникнет пересыщение и появится слой брома. Концентрация брома на границе раздела бром – вода при установлении равновесия определена однозначно, она равна насыщенной. Это полностью определяет радиальное распределение брома в воде, равновесную концентрацию брома на границе вода – бензол и радиальное распределение брома в бензоле. Следовательно, количество брома в обоих экстрагентах определяется однозначно. В результате при равновесии в ЦП концентрация брома в бензоле станет ниже, чем без поля, а часть брома выделится в отдельную фазу, отделенную от бензола прослойкой воды.

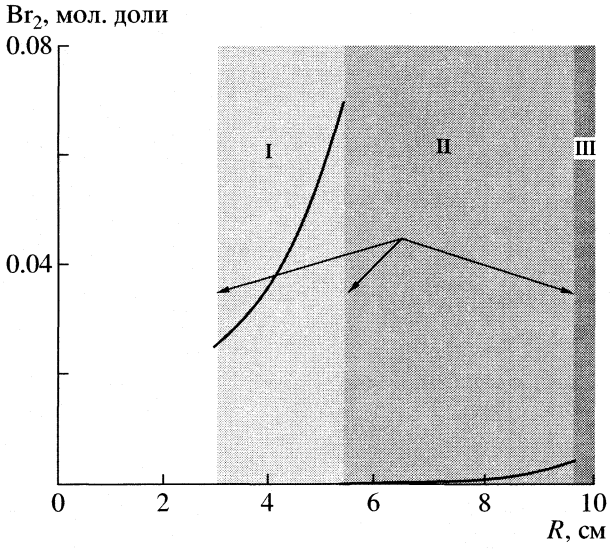


Рис. 2. Равновесное распределение брома в системе бензол–вода–бром в центробежном поле, цилиндрический ротор, ω = 45 тыс. об./мин; I, II и III – слои бензола, воды и брома соответственно, стрелками показаны границы раздела.

Реально этот процесс может протекать более сложно. Если исходная концентрация компонента в бензоле либо возникшая под действием ЦП около границы раздела слоев бензол–вода такова, что плотность раствора в бензоле превышает плотность насыщенного раствора брома в воде (1.022 г/см^3), то слои могут поменяться местами так, что слой воды окажется между двумя слоями раствора брома в бензоле. Если же плотность раствора брома в бензоле больше плотности воды, но при этом не превысит плотности воды насыщенной бромом, то произойдет перемешивание слоев с образованием эмульсии. Поведение отдельных капель этой эмульсии будет определяться концентрацией галогена. Капли с высокой концентрацией двигаются к стенке ротора, затем, отдав галоген в слой конденсата, они сдвинутся ближе к оси вращения. По мере конденсации слоя галогена концентрация в каплях будет понижаться, и эмульсия будет смещаться в сторону оси вращения, коагулируя с образованием слоя бензола. Образование эмульсии способно заметно ускорить протекание процесса за счет дополнительного перемешивания экстрагентов и увеличения поверхности границ раздела. В системе, приведенной на рис. 2, подобная ситуация может возникнуть, например, при уменьшении толщины слоя воды, а также при уменьшении скорости вращения. Подобные явления следует ожидать и в том случае, когда экстрагируемый компонент

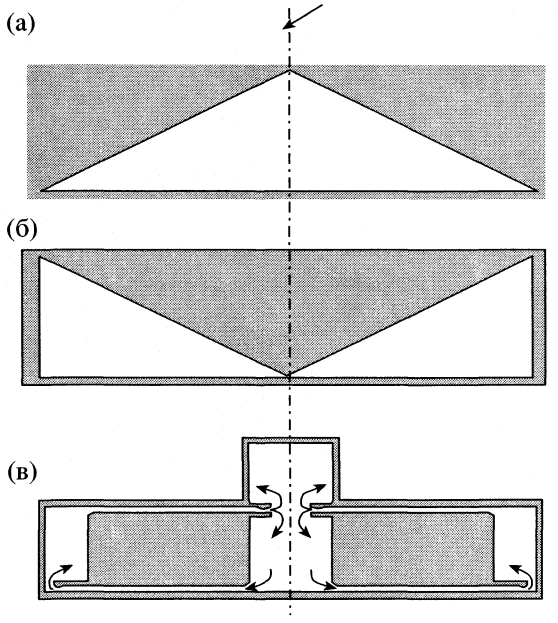


Рис. 3. Сечения для ротора нецилиндрической формы, использованные при моделировании процесса экстракции в системе триэтиламин–вода–бензол.

имеет минимальную плотность при малой растворимости в легком экстрагенте (рис. 1г).

Другая особенность процесса экстракции в ЦП – возможность изменения коэффициента распределения путем изменения формы ротора. Это демонстрируют оценки для рассмотренной выше системы ТЭА–вода–бензол. При тех же условиях, с теми же объемными соотношениями компонентов в роторе конической формы (рис. 3а) эффективный коэффициент распределения равен 22.3, т.е. меньше, чем в цилиндрическом роторе. В роторе, высота которого линейно растет от оси к краю (рис. 3б), эффективный коэффициент распределения $K_\omega = 30.1$ в 2 раза больше, чем истинный коэффициент, и несколько больше, чем в цилиндрическом роторе. Более сложная форма, например, предложенная в работе [7] (рис. 3в), позволяет увеличить коэффициент распределения еще в 2 раза до $K_\omega = 66.7$ (при той же скорости вращения 45 тыс. об./мин и том же радиусе ротора $R_{max} = 10$ см, объем кольцевой части ротора соответствуют объему водного слоя, внутренняя часть заполнена бензолом).

В условиях ЦП, кроме формы ротора, становится актуальным и подбор разбавителей, применяемых для модификации свойств экстрагентов либо химического связывания экстрагируемого компонента в экстракте. Круг веществ, способных играть роль модификатора в условиях ЦП может быть расширен за счет инертных компонентов разной плотности. Оптимальный выбор модификаторов позволяет изменить радиальное распределение экстрагируемого компонента и тем самым дополнительно изменить эффективность процесса экстракции в условиях ЦП.

Необходимо сделать поправку к качественному рассмотрению процесса экстракции, предложенному нами в [8, 9]. Разрыв на границе раздела экстрагентов претерпевает не механическая энергия компонентов, а производная по координате r, эквивалентная центробежной силе, еще точнее – одна из ее составляющих – сила Архимеда. Зависимости механического и химического потенциалов от радиуса имеют перегиб, но не разрыв. Химические и механические потенциалы всех компонентов при равновесии в окрестности границы фаз экстрагентов одинаковы по обе стороны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. 448 с.
2. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Журн. физ. химии. 2004. 74. № 3. С. 563.
3. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 5. С. 661.
4. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978. 392 с.
5. *Коренман И.М.* Экстракция органических веществ. Изд. 2-е. Горький: ГГУ, 1973. 160 с.
6. Справочник по растворимости. Т. 1. Бинарные системы. М.; Л.: ВИНИТИ, 1962.
7. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 3. С. 330.
8. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 36.
9. *Abakumov G.A., Fedoseev V.B.* // Chem. Rev. 2001. V. 24. P. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1709–1712

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.571+532.783

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ 4-(ω-ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2005 г. В. А. Бурмистров*, А. В. Завьялов, И. В. Новиков**, С. А. Кувшинова**, В. В. Александрийский***

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

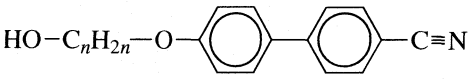
E-mail: NMR@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.09.2004 г.

Получены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости в нематической и изотропной фазах жидкокристаллических 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов (n = = 3, 6, 8) и их аналогов 4-алкокси-4'-цианобифенилов. Определены молекулярные дипольные моменты исследованных мезогенов и рассчитаны корреляционные коэффициенты Кирквуда, характеризующие короткодействующие диполь-дипольные взаимодействия. Показано влияние концевой гидроксильной группы на диэлектрическую анизотропию и ориентационную упорядоченность нематических цианобифенилов, связанное с особенностями ассоциативных процессов.

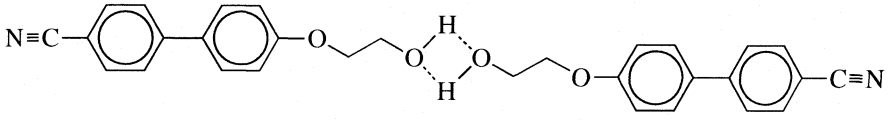
Особый интерес среди широкого круга жидких кристаллов привлекают мезогены с активными заместителями, способными к сильным специфическим взаимодействиям (водородная связь, комплексы с переносом заряда и др.). Специфическая ассоциация мезогенных молекул, как правило, приводит к существенному изменению всех физических свойств мезофазы [1]. При этом для целенаправленной модификации мезоморфных свойств требуется информация не только об организации образующихся супрамолекулярных ансамблей, но и знание закономерностей влияния самосборки мезогенных молекул на комплекс физико-химических свойств [2].

В работе [3] нами было проведено исследование объемных и реологических свойств 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов общей формулы:

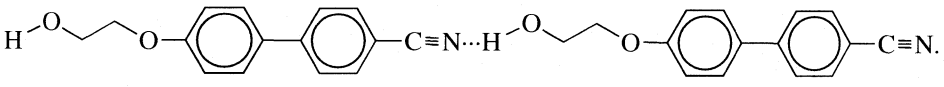


(Ia, Iб, Iв; n = 3, 6, 8),

обладающих двумя активными терминальными заместителями – электронодонорной цианогруппой и амфотерной (электроно- и протонодонорной) гидроксильной. Такое сочетание заместителей разной природы обеспечивает возможность различных ассоциативных взаимодействий – образование димеров с Н-связью между гидроксильными группами по типу "хвост к хвосту" (антипараллельная специфическая ассоциация – I):



и цепочечных Н-связанных ассоциатов по типу "голова к хвосту" (параллельная специфическая ассоциация – II):

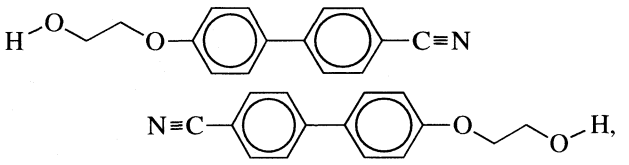


Значения диэлектрических параметров, дипольного момента и корреляционного фактора Кирквуда нематических цианобифенилов

ЖК	T_{NI}, °C	ε_i	$\varepsilon_\parallel$	$\varepsilon_\perp$	$\Delta\varepsilon$	μ	g_i
3-OCB	75.8	15.4	–	–	–	5.05	0.67
Ia	115.8	27.1	34.6	19.5	15.1	4.63	1.70
6-OCB	74.0	12.6	18.1	9.0	9.0	5.36	0.57
Iб	111.3	16.8	24.4	12.1	12.3	4.93	1.14
8-OCB	80.0	11.0	15.1	8.1	7.0	5.31	0.62
Iв	102.9	22.5	25.6	13.9	11.6	4.57	2.01

Примечание. Величины ε_i и g_i – при температуре перехода нематик–изотропная фаза (NI); $\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$ – при $(T - T_{NI}) = -5$ K.

При этом нельзя исключить и традиционную для цианопроизводных жидких кристаллов диполь-дипольную антипараллельную ассоциацию – III:



существенно понижающую эффективный дипольный момент и как следствие диэлектрическую анизотропию [4].

В работе [3] нами было показано, что введение терминальной гидроксильной группы в молекулу алкоксицианобифенила приводит к увеличению плотности нематической и изотропной фаз, уменьшению температурного коэффициента плотности изотропножидкой фазы. При этом геометрический свободный объем и скачки мольных объемов при нематико-изотропном переходе изменяются незначительно. Присутствие гидроксильного заместителя повышает вязкость жидкого кристалла, при этом его течение соответствует теории свободного объема, а температурные зависимости вязкости удовлетворительно аппроксимируются уравнением Фульхера–Фогеля–Таммана [3], как и в случае 4-алкокси-4'-цианобифенилов и их смесей [5].

Наиболее интересен факт снижения флуктуационного свободного объема и повышения температуры замерзания директора при введении активного заместителя, что свидетельствует, по-видимому, о существенном подавлении динамики мезогенной молекулы при дополнительном межмолекулярном Н-связывании. В то же время каких-либо обоснованных выводов о природе межмолекулярной ассоциации на основе объемных и реологических характеристик сделать нельзя.

В связи с этим в настоящей работе исследованы анизотропные свойства 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов – диэлектрическая проницаемость и параметр ориентационного порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилы синтезировали по методике [6]. Очистку проводили путем перекристаллизации из этанола с последующим вакуумированием; 4-алкокси-4'-цианобифенилы квалификации "ч.д.а." использовали без дополнительной очистки. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 1 кГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEC) в термостатируемой (с точностью ±0.01 K) плоскопараллельной ячейке с зазором 0.2 мм, помещенной в магнитное поле 0.2 Тл. Погрешность определения ε не превышала ±0.02. Параметр порядка определяли по методике [7] из спектров ЯМР ^{1}H, полученных с использованием спектрометра Bruker AC-200, снабженного температурной приставкой BVT3000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследованных жидких кристаллов (ЖК) и их ближайших структурных аналогов – 4-алкокси-4'-цианобифенилов, а на рис. 2 – соответствующие зависимости диэлектрической анизотропии. Анализ этих данных показывает, что введение гидроксильной терминальной группы приводит к заметному повышению как обеих компонент диэлектрической проницаемости нематики ($\varepsilon_\parallel$, $\varepsilon_\perp$), так и значений ε_i изотропной фазы (таблица). При этом существенно возрастает и диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)$ (рис. 2, таблица).

Подобное поведение диэлектрических свойств может быть обусловлено изменениями как суммарного дипольного момента мезогенной молекулы при введении полярной гидроксильной группы, так и значительными изменениями природы ассоциативных процессов и в нематической, и в изотропножидкой фазах гидроксилзамещенных алкоксицианобифенилов по сравнению с их аналогами. В связи с этим нами вторым методом Дебая [8] были измерены молекулярные дипольные моменты (μ) исследованных мезогенов (таблица). Анализ этих данных свидетельствует о несущественном уменьшении дипольных моментов алкоксицианобифенилов при введении гидроксильной группы, что может быть связано с особенностями ориентации заместителя, вносящего вклад как в продольную, так и в поперечную составляющие дипольного момента.

Для получения информации о природе ассоциативных процессов для гидроксилзамещенных алкоксицианобифенилов на основании данных о диэлектрической проницаемости и дипольных момен-

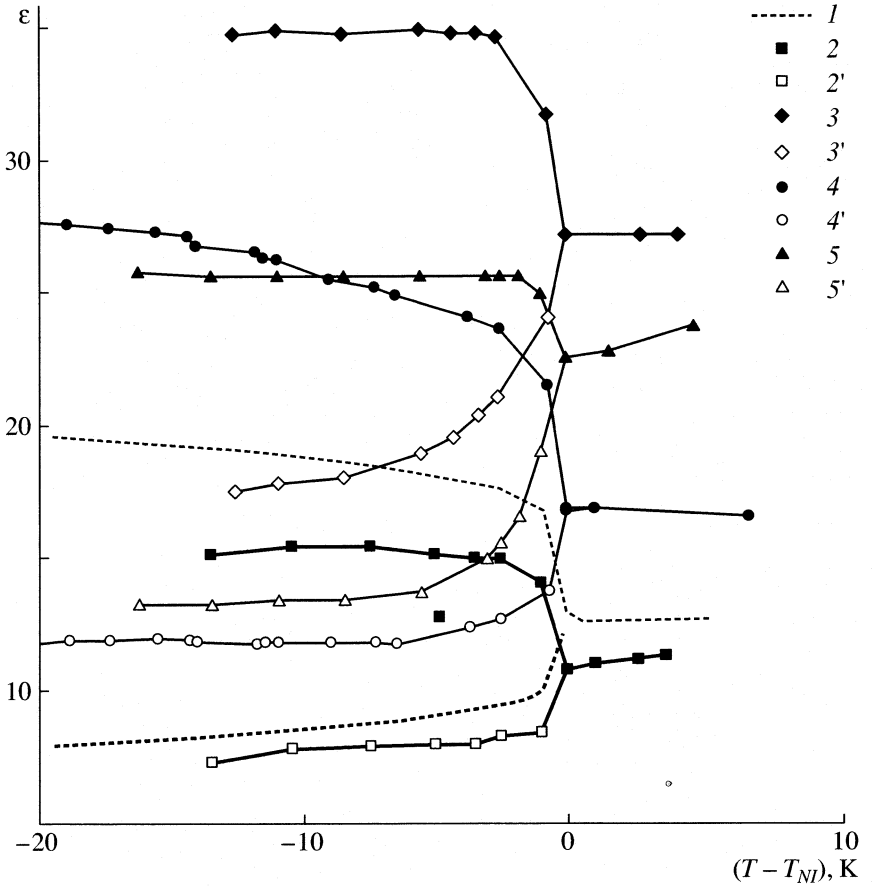


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от приведенной температуры $(T - T_{NI})$; *1* – 6-ОСВ; *2*, *2'* – 8-ОСВ; *3*, *3'* – Ia; *4*, *4'* – Iб; *5*, *5'* – Iв; *2–5* – $\varepsilon_{\parallel}$, *2'–5'* – $\varepsilon_{\perp}$.

тах мезогенных молекул (таблица) был проведен расчет корреляционных коэффициентов Киркву-да [4, 9] в изотропножидкой фазе:

$$g_i = \langle\mu\rangle^2/\mu^2,$$

где $\langle\mu\rangle$ – средний дипольный момент образца, рассчитываемый на основании теории Онсагера для изотропной фазы:

$$\langle\mu\rangle^2 = (9k_B T V_m/4\pi N_A) \times$$
$$\times \{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_i + \varepsilon_\infty)/\varepsilon_i(\varepsilon_\infty + 2)^2\},$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, V_m – мольный объем, N_A – постоянная Авогадро, ε_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость.

Эти результаты представлены в таблице вместе с соответствующими данными для 4-алкокси-4'-цианобифенилов. Их анализ свидетельствует о принципиально различной ориентации диполей алкоксицианобифенилов и их гидроксилсодержащих аналогов. Действительно, если для 4-алкокси-4'-цианобифенилов g-фактор существенно ниже единицы (0.57–0.67), что свидетельствует о

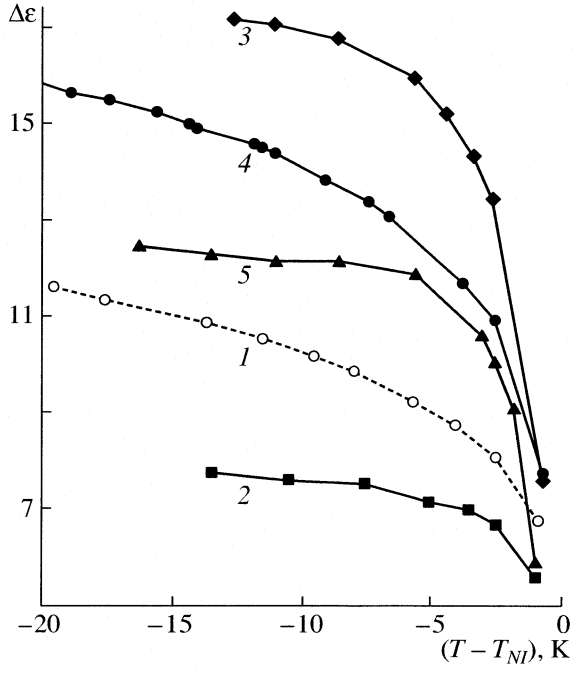


Рис. 2. Зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости от приведенной температуры $(T - T_{NI})$; *1–5* – см. рис. 1.

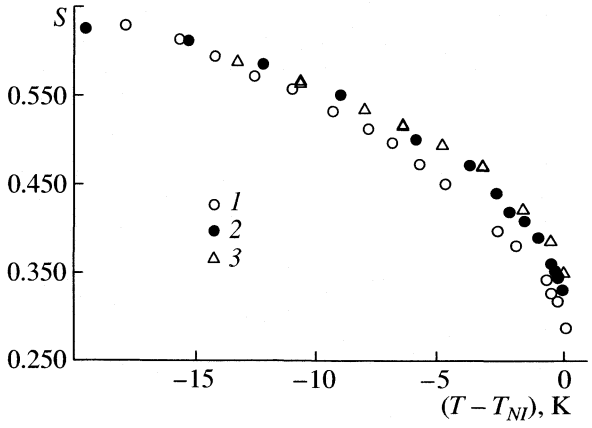


Рис. 3. Зависимости параметра порядка от приведенной температуры ($T - T_{NI}$); *1* – 6-ОСВ; *2* – Iб; *3* – Iв.

компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации [4], то присутствие терминальной гидроксильной группы в алифатическом заместителе приводит к значительному повышению корреляционного коэффициента Кирквуда (1.1–2.01). Этот факт, как известно, указывает на тенденцию к параллельной ориентации дипольных моментов молекул [8, 9], что в случае исследованных нами жидких кристаллов возможно за счет образования цепочечных ассоциатов (II) с водородными связями.

По-видимому, конкурирующий эффект такого типа супрамолекулярной организации мезогена по отношению к диполь-дипольной антипараллельной ассоциации (III) и обеспечивает значительное увеличение g-фактора (таблица). В мезофазе такого типа ассоциативные процессы должны сопровождаться изменениями в ориентационной упорядоченности.

Для подтверждения сделанного предположения нами методом ЯМР ^{1}H [7] измерены температурные зависимости параметра ориентационного порядка гидроксилсодержащих цианобифенилов (Iб, Iв) и их аналога – 4-гексилокси-4'-цианобифенила (6ОСВ) (рис. 3). Данные рис. 3 свидетельствуют о заметном увеличении ориентационной упорядоченности жидких кристаллов при введении терминальной гидроксильной группы, особенно при высоких приведенных температурах. Этот факт указывает, на наш взгляд, на дополнительную взаимную фиксацию жестких ядер и терминальных заместителей за счет Н-связывания в цепочечном ассоциате (см. выше), что обеспечивает повышение параметра S, увеличение g-фактора и подтверждается отмеченным ранее снижением флуктуационного свободного объема и увеличением температуры замерзания директора [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32463 а) и программы ОХНМ РАН № 2ОХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. *Paleos C.M., Tsiourvas D.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. P. 1127.
3. *Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Новиков И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С.
4. *де Же В.* Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
5. *Александрийский В.В., Завьялов А.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.* // В сб. Жидкие кристаллы и их практическое применение. Иваново, 2003. № 1. С. 119.
6. *Zugenmaier P., Heiske A.* // Liq. Cryst. 1993. V. 15. P. 835.
7. *Молчанов Ю.В., Привалов А.Ф., Япуцени П.П., Бородин П.М.* // Ядерный магнитный резонанс. 1981. № 6. С. 113–139.
8. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
9. *Дуров В.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1713–1716

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.6

МИКРОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ

© 2005 г. В. А. Мамаева, А. И. Мамаев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики прочности и материаловедения, Томск

E-mail: atte@mail.tomsknet.ru, vam-tomsk@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.04.2004 г.

Приведены результаты моделирования распределения концентраций реагирующих ионов, образования барьерного слоя, а также напряженности электрического поля на границе раздела двух жидких фаз при ее высоковольтной поляризации в потенциостатическом режиме.

Высоковольтные электрохимические и микроплазменные процессы, протекающие на границе металлический электрод-электролит, находят все более широкое применение для получения многофункциональных оксидных керамических покрытий [1, 2], обработки медицинских препаратов, изделий и инструментов [3]. Теоретические и технологические вопросы для этих процессов достаточно развиты [4]. Изучено влияние внешних электрических полей на физико-химические процессы в жидкостях. Особое влияние внешние электрические поля высокого напряжения оказывают на границу раздела фаз. Физические процессы в жидкости проявляются как поляризационные в ее объеме и на границе раздела фаз, поляризация влияет на скорость химических реакций и фазовые превращения [5]. Поляризация границы раздела жидкость/жидкость и кинетика электродных процессов на ртутных электродах при низковольтной поляризации изучена и представлена в [6, 7].

Впервые нами обнаружено принципиально новое явление в электрохимии при высоковольтной поляризации – возникновение микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз [8].

Задача настоящей работы – моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз, изучение строения этой границы при высоковольтной поляризации и ее состояния под током, а также исследование гидродинамики, напряженности электрического поля, концентрационных распределений реагирующих веществ вблизи указанной границы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При прохождении электрического тока через границу раздела двух жидких фаз сама граница раздела фаз поляризуется. Это приводит к тому, что величина поверхностного натяжения изменяется, граница раздела двух жидких фаз начинает двигаться, изменяется ее кривизна. Интенсивность движения границы раздела двух жидких фаз зависит от величины поляризующего напряжения [8].

При постановке задачи были сделаны следующие предположения.

1. Поляризация границы раздела двух жидких фаз приводит к изменению поверхностного натяжения на ней. Тангенциальные составляющие силы приводят к движению самой границы раздела, которое в математической модели при постоянной температуре учитывается линейной скоростью течения жидкости v. Поскольку жидкость имеет внутреннее трение (вязкость), которое косвенно характеризуется коэффициентом а, полагаем, что скорость движения жидкости линейно уменьшается с увеличением расстояния от границы раздела фаз вглубь раствора.

2. На границе раздела двух жидких фаз протекают электрохимические реакции, в результате которых изменяются концентрации реагирующих ионов $c(x)$ в приграничном слое. Считаем, что электрохимические и химические реакции при высоковольтной поляризации являются быстрыми, и процесс лимитируется доставкой реагирующих ионов к поверхности.

3. В потенциостатических условиях концентрация реагирующих ионов на границе раздела двух жидких фаз постоянна.

Концентрационные изменения с учетом перемешивания за счет движения границы раздела двух жидких фаз определяются уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v(x)\frac{\partial c}{\partial x}. \qquad (1)$$

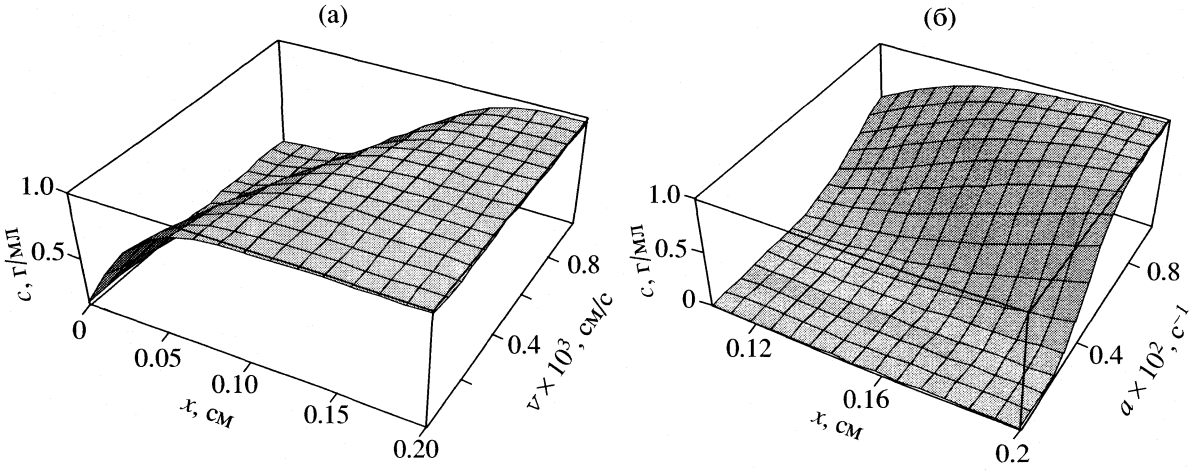


Рис. 1. Распределение концентрации реагирующих ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз, скорости ее движения и вязкости жидкости при $c_0 = 1$ г/мл, $D = 1 \times 10^{-5}$ см^2/с, $c_s = 0.01$ г/мл.

В стационарных условиях концентрация на границе раздела фаз постоянна:

$$\partial c/\partial t = 0, \tag{2}$$

тогда

$$D\partial^2 c/\partial x^2 - v(x)\partial c/\partial x = 0. \tag{3}$$

Граничные условия:

$$c(\infty) = c^0 \quad c(0) = c_s \quad v_x = v_0 - ax. \tag{4}$$

Величина скорости движения жидкости максимальна на границе раздела двух жидких фаз (v_0) и линейно уменьшается (v_x) в зависимости от расстояния до границы раздела x (4), тогда решение уравнения (3) для распределения концентрации реагирующих веществ с учетом граничных условий (2)–(4), полученное с помощью преобразования Лапласа, имеет вид:

$$c(x) = c_0 - \frac{c_0 - c_s}{1 - \mathrm{erf}[-v_0/2aD]} + \\ + \frac{(c_0 - c_s)\mathrm{erf}[(-v_0 + ax)/(2aD)^{1/2}]}{1 - \mathrm{erf}[-v_0/(2aD)^{1/2}]}. \tag{5}$$

Результаты математического анализа уравнения (5) представлены на рис. 1, т.е. приведены концентрационные распределения реагирующих ионов в зависимости от расстояния до границы раздела двух жидких фаз и скорости ее движения при условии, что концентрация ионов в объеме фаз $c_0 = 1$ г/мл, коэффициент диффузии $D = 1 \times \times 10^{-5}$ см^2/с, объемная концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз $c_s = 0.01$ г/мл, $a = 0.01$ с$^{-1}$. С увеличением скорости движения жидкости зона низких концентраций распространяется на большие слои жидкости, примыкающие к границе раздела двух жидких фаз. Коэффициент a косвенно характеризует вязкость жидкости. Чем больше величина a, тем менее вязкая жидкость. Чем больше вязкость жидкости, тем более широкие слои жидкости вступают в движение (рис. 1б).

Плотность тока i на границе раздела двух жидких фаз в потенциостатическом режиме определяется уравнением:

$$i = ZDF \times \\ \times \frac{a^{1/2}(c_0 - c_s)\exp[-(-v_0 + ax)^2/2aD](2/\pi)^{1/2}}{D^{1/2}[1 + \mathrm{erf}\, v_0/(2aD)^{1/2}]}, \tag{6}$$

где Z – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции, F – число Фарадея. Напряженность электрического поля на границе раздела двух жидких фаз в потенциостатическом режиме определяется уравнением:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial (IR)}{\partial x} = R\frac{\partial I}{\partial x} + I\frac{\partial R}{\partial x}, \tag{7}$$

где U – поляризующее напряжение, I – величина тока, R – сопротивление. Выразим значение напряженности электрического поля с учетом поверхности границы раздела двух жидких фаз S

$$I = iS \tag{8}$$

и зависимости сопротивления раствора от его концентрации

$$R = \int_0^x \frac{dl}{Skc(l)}, \tag{9}$$

где k – коэффициент пропорциональности, $r = 1/kc(x)$

Значение k рассчитано на основе данных по удельной электропроводности для растворов NaOH, KOH, NaCl, NaF [9]. Величина k изменяется

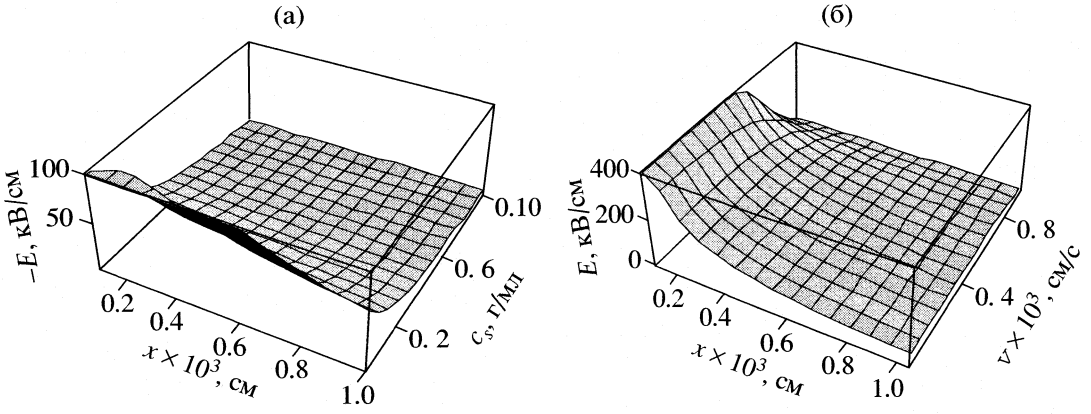


Рис. 2. Зависимости напряженности электрического поля от концентрации реагирующих веществ, расстояния до границы раздела двух жидких фаз и скорости движения этой границы раздела при c_0 = 1 г/мл, $D = 1 \times 10^{-5}$ см^2/с, k = = 0.015 Ом см л/г (NaCl), $a = 0.01$ с$^{-1}$.

от 0.05 до 0.015 Ом см л/г. Тогда уравнение (7) упрощается:

$$-E = \frac{dU}{dx} = i\frac{d}{dx}\left[\int_0^l \frac{dl}{kc(l)}\right] + \int_0^l \frac{dl}{kc(x)}\frac{di}{dx}. \qquad (10)$$

Если плотность тока не зависит от расстояния, то напряженность электрического поля определяется соотношением:

$$-E = \frac{dU}{dx} = i\frac{1}{kc(x)}. \qquad (11)$$

Зная концентрацию реагирующих ионов в объеме фазы (уравнение (5)) и подставляя ее в уравнение для напряженности электрического поля (11), получаем, что напряженность электрического поля в потенциостатическом режиме определяется следующим уравнением:

$$-E = ZFDa^{1/2}\frac{(c_0 - c_s)\exp[(V_0 - ax)^2/2aD]}{D^{1/2}(1 + \mathrm{erf}[v_0/(2aD)^{1/2}]} \times$$

$$\times\left(\frac{2}{D}\right)^{1/2}\left\{k\left[c_0 - \frac{c_0 - c_s}{1 - \mathrm{erf}[-v_0/2aD]} + \right.\right. \qquad (12)$$

$$\left.\left. + \frac{(c_0 - c_s)\mathrm{erf}[(-v_0 + ax)/(2aD)^{1/2}]}{1 - \mathrm{erf}[-v_0/(2aD)^{1/2}]}\right]^{-1}\right\}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость напряженности электрического поля на границе раздела двух жидких фаз от расстояния x и концентрации c_s представлена на рис. 2а. Максимальная напряженность электрического поля наблюдается на границе раздела двух жидких фаз при истощении приграничного слоя по реагирующим ионам и формировании за счет этого истощения барьерного слоя. Особый интерес представляет вопрос о том, как зависит напряженность электрического поля от расстояния до границы раздела фаз и скорости ее движения.

Поскольку скорость движения границы раздела двух жидких фаз минимальна в начальный момент времени, то для достижения пробоя и возникновения микроплазменных процессов следует использовать импульсный потенциостатический режим. С уменьшением скорости движения границы раздела двух жидких фаз (рис. 2б) и уменьшением расстояния до этой границы раздела напряженность электрического поля возрастает. Максимальное значение напряженности электрического поля достигает 10^5–10^6 В/см, что достаточно для пробоя образованного барьерного слоя и возбуждения микроплазменных разрядов.

Таким образом, предложенная в работе модель объясняет возникновение барьерного слоя за счет концентрационных изменений реагирующих ионов в процессе прохождения тока через границу раздела двух жидких фаз в потенциостатическом режиме. При увеличении высоковольтной поляризации границы раздела двух жидких фаз, напряженность электрического поля возрастает до величины, достаточной для пробоя барьерного слоя и возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз.

Высоковольтная поляризация границы раздела двух жидких фаз и реализация условий протекания микроплазменных процессов позволит решать многие практические и технологические задачи, такие как интенсификация процессов экстракции, синтез новых материалов, очистка и стерилизация растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Мамаева В.А.* // Перспективные материалы. 1998. № 6. С. 31.
2. *Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И.* // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 2. С. 67.
3. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н.* // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 5. С. 610.
4. *Мамаев А.И.* Физико-химические закономерности сильнотоковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности: Автореф. дис. … докт. хим. наук. Томск, 1999. 36 с.
5. *Красиков Н.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 567.
6. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа, 1975. 416 с.
8. *Мамаев А.И., Мамаева В.А.* Способ возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз. Патент РФ № 2198025, МКИ, G 01N 27/26. Б.И. № 4. 10.02.2003.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. С. 836.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1717–1720

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКИХ *н*-СПИРТОВ (C_2–C_8)

© 2005 г. В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: korolev@isuct.ru

Поступило в редакцию 13.07.2004 г.

Изотермическая сжимаемость жидкостей ряда *н*-спиртов C_2–C_5 при 283.15–333.15 K описана уравнением гиперболического вида в зависимости от молярной массы или молярного объема спирта. Получены уравнения для расчета β_T *н*-спиртов с разным числом атомов углерода при различных температурах. Установлено, что вычисленные значения β_T для *н*-спиртов C_2–C_5 в интервале 283.15–333.15 K отличаются от экспериментальных не более, чем на 1%; рассчитанное для *н*-октилового спирта значение β_T при 298.15 K согласуется с экспериментальным в пределах 3%. Приведены значения вычисленных β_T для *н*-спиртов, C_2–C_5, C_8 в интервале 263.15–353.15 K.

Изотермическая сжимаемость экспериментально исследована в [1, 2]. Если известен температурный коэффициент объемного расширения, то можно рассчитать внутреннее давление жидкости [3–6].

Ранее [1] были определены величины β_T для четырех *н*-спиртов (C_2–C_5) в интервале температур 283.15–363.15 K. Если получены точные данные, то можно реализовать заложенный в них предсказательный потенциал. Но это требует соответствующего анализа. Такой анализ и проведен в настоящем исследовании с целью нахождения уравнений, описывающих с высокой точностью величину β_T *н*-спиртов в широком интервале температур и обладающих предсказательными возможностями.

Измерения изотермической сжимаемости *н*-спиртов (C_2–C_5) проводились пикнометрическим методом при перепаде давлений $\Delta p \sim 4 \times 10^5$ Па [1]. Шаг по температуре составлял 10 K. Погрешность измерений по оценке авторов [1] не превышала 1%. Часть экспериментальных данных приведена в таблице.

Зависимость β_T от числа атомов углерода в молекуле спирта (n) задавалась уравнением [1]:

$$\beta_T = \beta_\infty \exp(A/n^{1/2}), \qquad (1)$$

где β_∞ и A – коэффициенты. Кроме уравнения (1) другие варианты ни в работе [1], ни в исследовании [2] не рассматривались. Очевидно, что форма уравнения (1) выглядит несколько "искусственной". Возникает также главный вопрос: обеспечивает ли уравнение (1) наилучшее описание экспериментальных данных? В процессе поиска альтернативных уравнений мы предположили, что должны быть эффективными соотношения[1]

$$\beta_T = \beta_\infty \exp(A/M), \qquad (2)$$

$$\beta_T = \beta_\infty + A/M, \qquad (3)$$

где M – молярная масса, г/моль,

$$M = 18.015 + 14.027n. \qquad (4)$$

Качество описания экспериментальных данных [1] уравнениями (1)–(3) проверялось при тех температурах, где имелись значения β_T для всех четырех спиртов от этанола до 1-пентанола включительно, т.е. в интервале от 283.15 до 343.15 K. Анализ показал, что для двух температур 313.15 и 343.15 K качество экспериментальных данных оказалось относительно низким. Уравнения (1)–(3) в этих случаях показали невысокие результаты. Для оставшихся пяти температур качество описания значительно улучшалось при переходе от уравнения (1) к уравнению (3). Ниже для примера представлены результаты, полученные при 323.15 K (r – коэффициент корреляции, s_f, 1/ТПа – стандартное отклонение аппроксимирующей функции, s_f, 1/ТПа – среднее арифметическое): r = 0.9980, 0.9986, 0.9997; s_f = 11.4, 6.4, 4.4; s_f = 8.4, 6.1, 3.1 для уравнений (1), (2), (3) соответственно.

Из этих данных следует, что уравнение (3) имеет большое преимущество. Ниже приведены результаты описания β_T уравнением (3) при пяти температурах (в скобках даны стандартные отклонения коэффициентов)

[1] В работе [7] зависимость $\beta_T(n)$ описывалась полиномом третьей степени. На недостатки такого вида уравнений справедливо указано в [2].

T, K	283.15	293.15	303.15	323.15	333.15
β_∞, 1/ТПа	563.8(8.7)	605.6(8.6)	629.7(2.9)	684.7(9.2)	715.8(2.8)
A, г/(моль ТПа)	21570(530)	23720(530)	26200(180)	32560(570)	36370(170)
r	0.9994	0.9995	0.99995	0.9997	0.99998

Далее необходимо было найти зависимости $\beta_\infty(T)$ и $A(T)$. Функция $\beta_\infty(T)$ хорошо описывается уравнением прямой (r = 0.9971), но еще лучше уравнением

$$\beta_\infty = (1546.6 \pm 32.3) - (277.5 \pm 9.9)(1000/T), \quad r = 0.9981. \tag{5}$$

Функция $A(T)$ имеет нелинейный характер. В таких случаях используют, например, полином второй степени [2]. Это возможно, когда уравнение является описательным, т.е. ограничено экспериментальным интервалом. Но это не всегда приемлемо, если уравнение предполагается использовать как экстраполяционное. Дело в том, что функция, задаваемая квадратичным полиномом, имеет экстремум. В нашем случае функция $A(T)$ имела бы минимум в низкотемпературной области $T \sim 239$ K (функция $A(T)$, где A – константа уравнения (1), имеет минимум при 246 K [2]). Существование такого минимума представляется для рассматриваемой функции физически необоснованным. Поэтому был найден альтернативный вариант, представленный уравнением

$$A = (5487 \pm 44)\exp[(0.17042 \pm 0.00079)(T/100)^2], \quad r = 0.99996. \tag{6}$$

С учетом (3), (4) получаем итоговое уравнение для β_T (1/ТПа):

$$\beta_T = 1546.6 - 277.5(1000/T) + 5487\exp[0.17042(T/100)^2]/(18.015 + 14.027n). \tag{7}$$

Другим фундаментальным свойством соединения является его молярный объем. С учетом проведенного выше анализа логично было предположить, что соответствующее уравнение для расчета β_T должно иметь вид

$$\beta_T = \beta_\infty + A/V_{298}, \tag{8}$$

где V_{298} – значение молярного объема при некоторой выбранной температуре (в данном случае 298.15 K).

Для *н*-спиртов C_2–C_{10} (данные [8]) нами получено уравнение

$$V_{298}, \text{ см}^3/\text{моль} = (25.50 \pm 0.11) + (16.615 \pm 0.016)n, \quad r > 0.99999, \tag{9}$$

что с учетом (8) дает зависимость $\beta_T(n)$.

Результаты описания β_T при помощи уравнения (8) приведены ниже:

Расчетные ((7), (10), [2]) и экспериментальные [1] значения β_T (1/ТПа) для *н*-спиртов при различных температурах

Метод	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 8
			263.15 K		
(7)	880	789	733	695	629
(10)	883	794	737	698	630
			273.15 K		
(7)	955	856	794	752	680
(10)	956	859	797	754	679
			283.15 K		
(7)	1034	925	857	811	732
(10)	1033	926	858	811	728
[1]	1033	919	859	807	–
[2]	1048	926	860	817	747
			293.15 K		
(7)	1115	995	920	869	782
(10)	1113	996	920	868	777
[1]	1120	1003	921	877	–
			303.15 K		
(7)	1202	1068	986	929	833
(10)	1199	1069	985	928	827
[1]	1199	1064	984	927	–
[2]	1212	1061	981	929	844
			313.15 K		
(7)	1294	1146	1054	991	885
(10)	1291	1146	1054	990	878
[1]	1289	1137	1039	999	–
			323.15 K		
(7)	1394	1229	1127	1057	938
(10)	1391	1230	1127	1055	931
[1]	1390	1231	1120	1055	–
			333.15 K		
(7)	1503	1319	1204	1126	993
(10)	1502	1321	1206	1126	987
[1]	1505	1322	1205	1129	–
[2]	1541	1322	1207	1135	1016
			353.15 K		
(7)	–	1526	1381	1282	1114
(10)	–	1533	1387	1286	1110
[1]	–	1542	1408	1313	–

T, K	283.15	293.15	303.15	323.15	333.15
β_∞, 1/ТПа	546(11)	585.4(9.3)	607.4(6.8)	666.7(8.1)	684.7(5.8)
A, см^3/(моль ТПа)	28480(850)	31330(720)	34600(530)	43030(630)	48050(450)
r	0.9991	0.9995	0.9998	0.9998	0.9999

Для коэффициентов β_∞ и A получены соотношения, аналогичные (5), (6), приводящие к итоговому уравнению для β_T (1/ТПа)

$$\beta_T = 1442.9 - 253.1(1000/T) + \\ + 7234\exp[0.17063(T/100)^2]/(25.502 + 16.615n). \quad (10)$$

Рассчитанные по уравнениям (7), (10) величины β_T, а также их экспериментальные значения [1] сведены в таблицу. Внутри экспериментальных интервалов T = 283.15–333.15 K, n = 2–5 расчетные величины превосходно согласуются как между собой, ($\delta_{max} \sim 0.3\%$), так и с данными эксперимента ($\delta_{max} \sim 1\%$). В среднем же расчетные и экспериментальные величины различаются значительно меньше, чем на 1%.

Экспериментальное значение β_T *н*-бутилового спирта при 313.15 K ниже вычисленных значений на 1.4%. Следует, однако, напомнить, что эта температура была исключена из выборки, описываемой уравнениями (7), (13). Среднее из экспериментальных величин β_T при 303.15 и 323.15 K составляет (984 + 1120)/2 = 1052 1/ТПа, что практически совпадает с расчетными данными. Мы полагаем, что уравнения (7), (10) могут быть использованы как экстраполяционные для расчета β_T при $T <$ < 283.15 K, $T >$ 333.15 K и $n > 5$. Экстраполяционные возможности полученных уравнений для $T >$ > 333.15 K, n = 3–5 можно проверить сопоставлением расчетных величин с экспериментальными. В таблице такое сопоставление дано для температуры 353.15 K. Вычисленные по уравнениям (7), (10) величины β_T ниже экспериментальных значений соответственно для 1-пропанола на 1 и 0.6%, 1-бутанола 2 и 1.5%, 1-пентанола 2.4 и 2.1%. Вероятно, при повышенной температуре погрешность экспериментальных данных [1] для *н*-спиртов C_4 и C_5 превышает заявленную авторами 1% погрешность, так что согласие расчетных и экспериментальных значений β_T и в этом случае следует признать хорошим.

В таблице для температур 283.15, 303.15 и 333.15 K приведены также величины β_T, рассчитанные по уравнению [2]. Оно описывает зависимость $\beta_T(T)$, но в его основе лежит соотношение (1) [1]. Из представленных данных видно, что в случае этанола расчетные [2] величины значительно превышают экспериментальные. При 333.15 K различие доходит до 2.4%. Однако отсюда неверно было бы делать вывод, что этанол показывает "аномальное" поведение [2]. Величины β_T этанола, рассчитанные по более точным уравнениям (7), (10) превосходно согласуются с данными эксперимента при всех исследованных температурах.

В таблице приведены величины β_T, вычисленные по уравнениям (7), (10) для *н*-спиртов (C_2–C_5) при 273.15 и 263.15 K. В первом случае различие данных составляет в среднем 0.3%, во втором 0.5%. Таким образом, уравнения (7), (10) можно признать эквивалентными при экстраполяции β_T в область как повышенных, так и пониженных температур.

Среди 1-алканолов особое значение имеет *н*-октиловый спирт [9, 10]. Значений β_T для *н*-октилового спирта при различных температурах в литературе нами не найдено. Используя уравнения (7), (10), мы провели вычисление β_T *н*-октилового спирта при 263.15–353.15 K. Максимальное различие расчетных величин имеет место при 313.15 K и составляет 0.8%. При 263.15 и 273.15 K результаты вычислений практически совпадают, при 353.15 K различие составляет 0.4%. Таким образом, уравнения (7), (10) можно признать эквивалентными и при экстраполяции β_T в область $n > 5$.

В [11] приведено значение β_T *н*-октилового спирта при 298.15 K равное 783 1/ТПа, полученное, как это следует из названия цитируемого в [11] журнала, из акустических данных, т.е. косвенным методом. Можно полагать, что погрешность экспериментальной величины составляет несколько процентов. Расчет по уравнению (7) дает значение β_T *н*-октилового спирта при 298.15 K, равное 808 1/ТПа, что выше экспериментальной величины на 3%. Значение β_T, рассчитанное по (10), равно 802 1/ТПа, что выше экспериментальной величины на 2.4%. Вероятнее всего эти различия находятся в пределах погрешности экспериментального значения β_T. Расчет по уравнению [2] дает для *н*-октилового спирта при 298.15 K величину β_T, равную 819 1/ТПа, что выше экспериментального значения на 4.6%. Можно достаточно уверенно утверждать, что экстраполяция в область больших n с использованием уравнения [2] приводит к завышенным результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карцев В.Н., Забелин В.А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2113.
2. *Карцев В.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С.* // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2158.
3. *Ramos Moura J.J.* // J. Solut. Chem. 1989. V. 18. № 10. P. 957.
4. *Barton A.F.M.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 731.
5. *Berg U., Jencks W.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 18. P. 6997.
6. *Литова Н.А., Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 749.
7. *Diaz Pena M., Tardajos G.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 5. P. 441.
8. *Mehta S.K., Chauhan R.K.* // J. Solut. Chem. 1997. V. 26. № 3. P. 295.
9. *Leahy D.E., Morris J.J., Taylor P.S., Wait A.R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1992. P. 723.
10. *Pugh W.J., Roberts M.S., Hadgraft J.* // Int. J. Pharm. 1996. V. 138. P. 149.
11. *Marcus Y.* Ion Solvation. N. Y.: Wiley, 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1721–1723

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ

© 2005 г. Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. М. Матюк, В. К. Потапов

ГНЦ РФ ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

E-mail: lfklfk@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.09.2004 г.

Выполнены исследования по синтезу пленочных структур оксида алюминия на поверхности кремния, основанном на термическом разложении нитрата алюминия. Для определения химического состава пленочных наноструктур Al_2O_3 использованы методы электронной спектроскопии поверхности, а для идентификации морфологии поверхности таких наноструктур – атомная силовая спектроскопия.

Важным направлением синтеза пленочных диэлектрических оксидных материалов является их получение газофазным методом CVD (химическое вакуумное осаждение), успешно применяемым в настоящее время в микроэлектронике. Речь идет об использовании способов термического окисления металлорганических или галогенсодержащих производных с участием кислородсодержащих реагентов (O_2, H_2O, N_2O) [1, 2]. Однако использование таких исходных соединений в качестве прокусоров для синтеза оксидных материалов не исключает образования дефектов, нарушающих стехиометрию и структуру оксидных пленок. Поэтому в отличие от описанных выше методов, нами был предложен метод получения Al_2O_3-пленок из $Al(NO_3)_3$ путем прямого разложения прокусора на поверхности в высоком вакууме без участия окислителя, что исключает внедрение хлора или окисление кремния на границе раздела оксид алюминия – кремний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения работы по синтезу оксидных структур на поверхности кремния нами был применен метод CVD, модифицированный для разложения паров нитрата алюминия на поверхности кремния для формирования ноноструктур оксида алюминия. Синтез проводили на высоковакуумной установке с молекулярным пучком паров нитрата алюминия и нагреваемой кремниевой подложки. Установка была снабжена автоматическими системами регистрации потока, давления и температуры.

Основу метода составляет формирование потока $Al(NO_3)_3$ и его транспортировка на поверхность при низких давлениях до 10^{-4} Торр. В этих условиях синтез и образование на поверхности Al_2O_3-пленок исключает образование промежуточных реагентов из газовой фазы. Сублимацию нитрата алюминия из ампулы и формирование молекулярного потока вещества осуществляли при давлении ~10^{-4} Торр и температуре не более 70°C, что исключает его разложение. Поток молекул нитрата алюминия направлялся на поверхность кремниевой подложки, нагретой до 500°C. Нагрев и поддержание температуры подложки обеспечивалось с помощью кварцевой лампы. В отличие от открытых систем нагрева, кварцевая лампа исключает образование побочных газофазных продуктов и их влияние на процесс формирования оксида алюминия.

Синтез нитрата алюминия как прокусора гетерогенного разложения на поверхности кремния осуществляли по методике, разработанной и описанной в [3]. Элементный состав полученного продукта соответствует формуле $Al(NO_3)_3$ (получено: Al – 12.62%, N – 19.25%; вычислено для $Al(NO_3)_3$: Al – 12.67%, N – 19.70%). ИК-спектр продукта содержит полосы NO_3-группы при 1610, 1270 и 1015 $см^{-1}$ и полосу валентных колебаний Al–O при 545 $см^{-1}$. Особо следует заметить, что в продукте отсутствуют даже следы ионов Cl.

Подготовку образцов для нанесения оксида алюминия из нитрата алюминия осуществляли путем химической обработки поверхности кремниевых подложек путем удаления органических примесей с помощью серной кислоты и травления в плавиковой кислоте (для снятия слоя оксида кремния).

Исследование строения и химического состава синтезируемых наноструктур оксида алюминия на поверхности кремния проводили с помощью методов рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА) и оже-электронной спектроскопии. Атомная си-

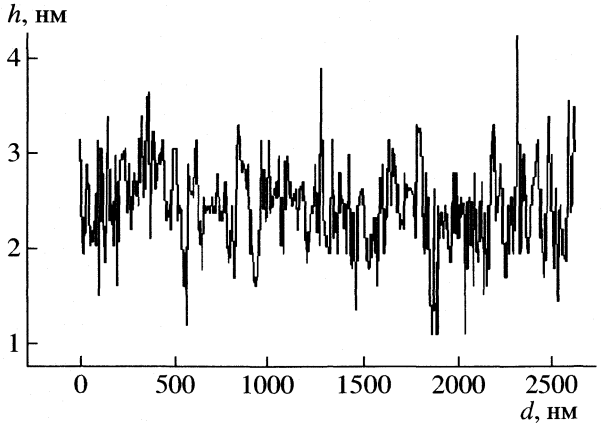


Рис. 1. Топология химически обработанной подложки кремния площадью 2500 × 2500 нм (по данным атомной силовой спектроскопии); d – ширина подложки, h – величина неоднородности.

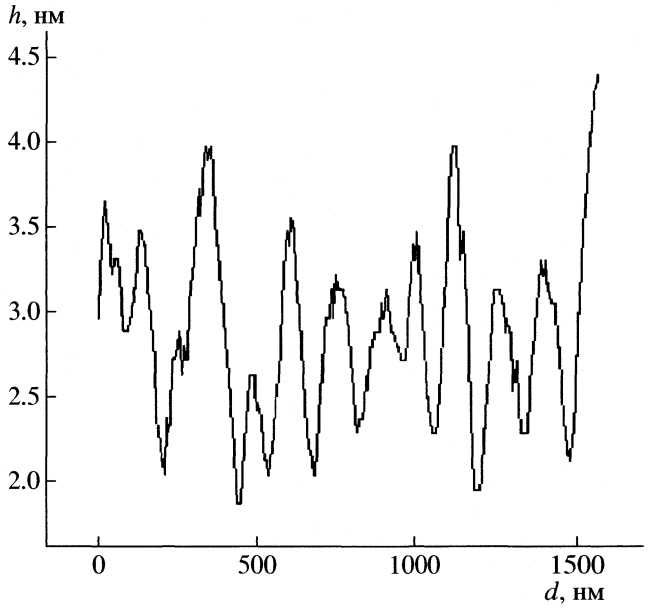


Рис. 2. Топология поверхности подложки кремния с пленкой Al_2O_3 из нитрата алюминия (по данным атомной силовой спектроскопии). Обозначения см. рис. 1.

ловая спектроскопия была применена для определения технологии и структуры формируемых на поверхности кремния пленочных наноструктур описанным выше методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение нанослоев оксида алюминия из $Al(NO_3)_3$ проводилось при следующих рабочих параметрах процесса гетерогенного разложения нитрата алюминия: вакуум в рабочем объеме ~10^{-7} Торр, давление паров – 10^{-4} Торр, температура сублимации – 70°C, температура подложки до 500°C, время осаждения – от 5 до 15 мин. Эти условия обеспечивали образование на поверхности кремниевой подложки пленки оксида алюминия толщиной от 50 до 150 Å.

При выполнении синтеза наноструктур на поверхности кремния из нитрата алюминия существенное внимание уделено изучению морфологии и химического состава пленочных наноструктур вышеописанными методами исследования поверхности. Атомная силовая микроскопия использована для определения топологии и структуры Al_2O_3 на поверхности Si-подложки. На рис. 1 показана общая картина поверхности химически обработанной подложки площадью 2.5 × 2.5 мкм. Морфология поверхности образцов характеризуется следующими параметрами. Неоднородность поверхности по высоте в среднем не превышает 1 нм. На рис. 2 представлена топология поверхности Si-подложки с пленкой Al_2O_3, полученной из нитрата алюминия по вышеуказанной методике осаждения. Видно, что на площадке 1500 × 1500 нм неоднородность по высоте составляет в среднем 1.5 нм, а размер участков 150 нм. Сведения о неоднородности участков можно получить из анализа морфологии пленки (рис. 3) на площадке 1500 × 1500 нм: неоднородность по высоте составляет в среднем 1 нм. При этом линейный размер неоднородных участков составляет ~100 нм.

Для определения химического состава и структуры пленок Al_2O_3 из $Al(NO_3)_3$ применены методы электронной спектроскопии поверхности твердых тел. Анализ спектров ЭСХА поверхности пленок Al_2O_3 показал, что их химический состав соответствует стехиометрии Al_2O_3, который сохраняется от границы раздела Al_2O_3–Si до поверхности Al_2O_3. Об этом свидетельствуют спектры ЭСХА пленки Al_2O_3, полученные термическим разложением нитрата алюминия на поверхности кремния. Положение спектральных линий Al–2p 76.70 эВ с полушириной 0.93 эВ и кислорода O–1s 531.44 эВ с полушириной 1.15 эВ соответствуют химическому составу оксида алюминия. Эти параметры спектра ЭСХА, соответствующие структуре Al_2O_3, сохраняются по всей глубине слоя, толщиной 100 Å. Как следует из данных электронной спектроскопии пленок, полученных термическим разложением нитрата алюминия в условиях высокого вакуума, на границе раздела Al_2O_3–Si отсутствует заметное образование SiO_2.

Регистрацию оже-спектров осуществляли послойно (2 Å) – путем травления ионами аргона с энергией 3 кэВ на глубину до 120 Å со скоростью 60 Å/мин (рис. 4). Анализ спектральных характеристик Оже-профиля пленки Al_2O_3 на кремниевой подложке из нитрата алюминия показывает, что ее структура соответствует химическому составу Al_2O_3, который постоянен по всей глубине.

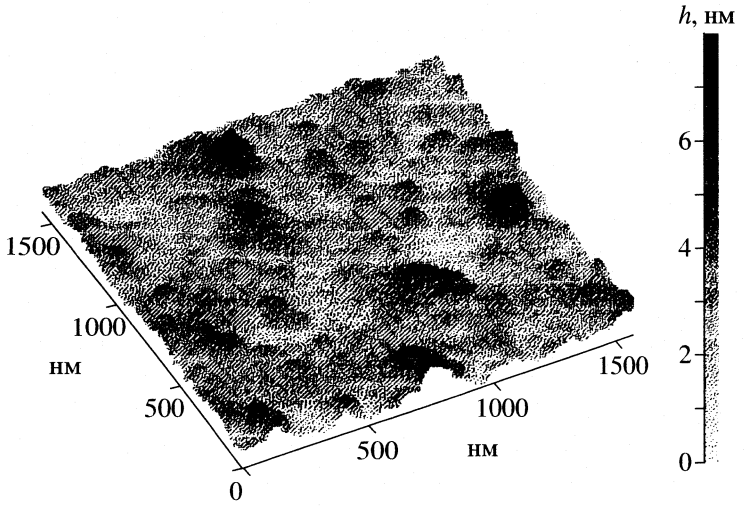


Рис. 3. Морфология поверхности пленки Al_2O_3 на кремниевой подложке размером 1500 × 1500 нм (по данным электронной микроскопии).

Об этом свидетельствует, как видно из рис. 4, симбатное изменение сигналов алюминия Al_{KMM} и кислорода O_{KLL}, что свидетельствует о постоянстве стехиометрии слоя Al_2O_3. Обработку этих спектральных данных проводили с учетом коэффициентов чувствительности элементов (кислорода к алюминию) и тонкой структуры линий оже-спектра. Важно отметить, что ширина границы раздела Al_2O_3–Si не превышает 20 Å и характеризуется уменьшением сигналов от Al_2O_3 и увеличением сигнала от Si. Заметного выхода SiO_2 на границе раздела не было обнаружено, а образование углерода на поверхности пленки Al_2O_3 не связано с процессом его синтеза.

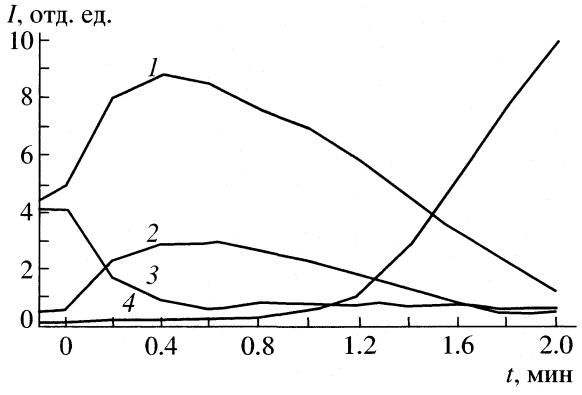


Рис. 4. Оже-спектральный профиль пленки оксида алюминия на поверхности кремния из нитрата алюминия (1 мин соответствует толщине 60 Å): *1* – O_{KLL}, *2* – Al_{KMM}, *3* – C_{KLL}, *4* – Si_{KLL}; *t* – время травления по глубине, *I* – интенсивность.

Таким образом, комплексное использование методов электронной спектроскопии поверхности (ЭСХА, оже- и атомная силовая спектроскопия) позволили однозначно определить селективность гетерогенного процесса формирования оксидных нанослоев (50–100 Å) постоянного состава без существенного нарушения границы раздела Al_2O_3–Si за счет образования дополнительного слоя SiO_2 или других внедрений.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Широковой и З.К. Никитиной за синтез нитрата алюминия и анализ полученного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent US 6,203,613 March 20. 2001.
2. *Martinu L., Poitras D.* // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V. A18. № 6. P. 2619.
3. *Широкова Г.Н., Жук С.Я., Росоловский В.Я.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 1464.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1724–1726

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 543.272.75

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ МЕТОДОМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

© 2005 г. Я. И. Коренман, А. А. Киселев

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 29.11.2004 г.

Изучены закономерности сорбции–десорбции ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола) на пьезосенсорах, модифицированных апиезоном-L, скваланом, β-циклодекстрином. Установлено влияние на отклик сенсора пространственной конфигурации молекул углеводородов и дипольных моментов. Изучен механизм межмолекулярных взаимодействий в системе сорбент–сорбат.

Для диагностики газовых сред возрастающее распространение находят сенсорометрические методы. Несомненные перспективы для контроля содержания газов в воздухе имеет метод пьезокварцевого микровзвешивания [1]. Метод основан на зависимости собственной частоты колебаний кварцевой пластины (резонатора) от изменения массы на ее поверхности в результате сорбции газов на пленке модификатора.

Цель работы состоит в изучении сорбции бензола и его гомологов на сенсорах, модифицированных апиезоном-L, скваланом, β-циклодекстрином. В задачи исследования входят расчет величины сорбции ароматических углеводородов пленками модификаторов, установление влияния пространственной конфигурации молекул бензола и его гомологов на сигнал сенсора, изучение механизма межмолекулярного взаимодействия в системе сорбент – сорбат методом пьезокварцевого микровзвешивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли кварцевые резонаторы АТ-среза с номинальной частотой колебания кварцевой пластины 8–9 МГц. Модифицированный пьезокварцевый резонатор помещали в ячейку детектирования (рис. 1) и включали в схему высокочастотного генератора. Массу модификатора электродов сенсора рассчитывали по уравнению Зауэрбрея

$$\Delta f = -2.3 \times 10^{-6} f_0^2 \Delta m / A,$$

где f_0 – основная частота резонатора, МГц; Δm – изменение массы, обусловленное нанесением на поверхность электродов пленки модификатора, г; A – площадь электродов, см^2.

Ячейка детектирования представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали, для обеспечения герметичности ячейки на крышке имеется резиновое уплотнение. Пробу вводили в ячейку детектирования через патрубок, снабженный силиконовой мембраной при прокалывании ее хроматографическим шприцем. Для устранения мешающего влияния температуры на параметры реакционной емкости ячейка снабжена водяной рубашкой. Температуру в ячейке контролирова-

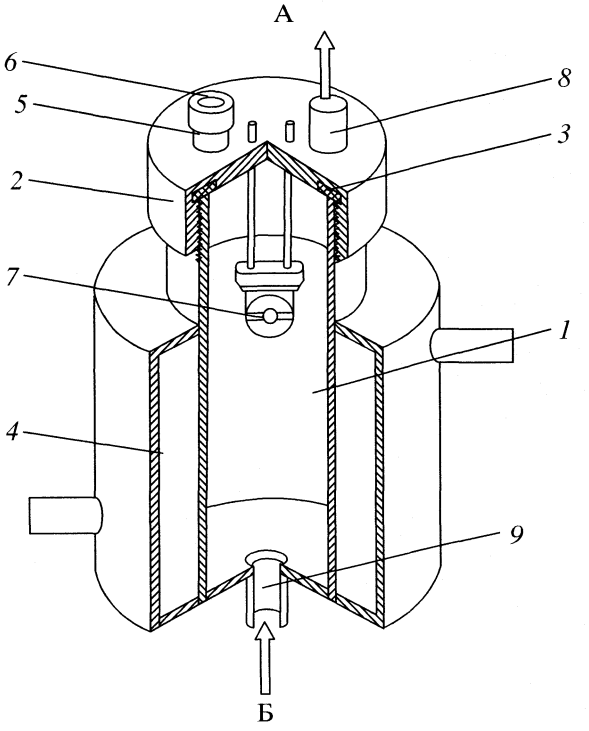


Рис. 1. Ячейка детектирования: *1* – полый цилиндр, *2* – крышка, *3* – резиновая прокладка, *7* – пьезокварцевый резонатор, *4* – водяная рубашка, *5* – патрубок для ввода пробы, *6* – силиконовая мембрана, *8* и *9* – патрубки для регенерации ячейки; А – анализируемый воздух после измерений, Б – осушенный лабораторный воздух.

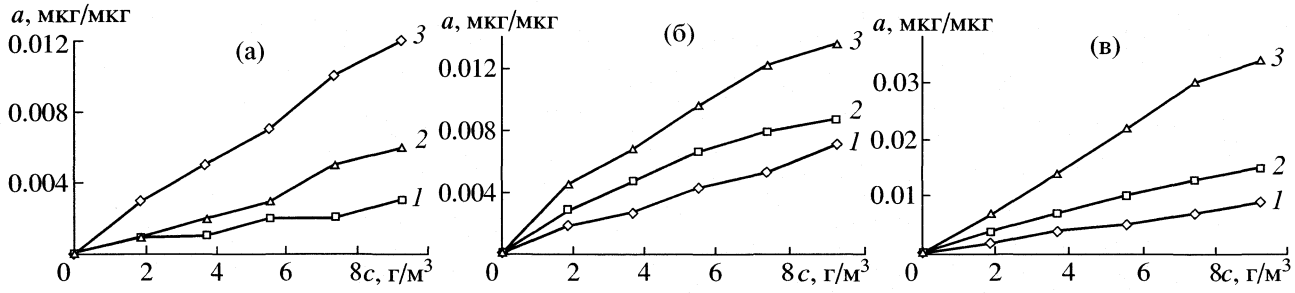


Рис. 2. Изотермы сорбции бензола (*1*), толуола (*2*) и этилбензола (*3*) на пленках сквалана (а), апиезона L (б) и β-циклодекстрина (в); масса пленки 10 мкг.

ли цифровым термометром сопротивления. Сигналом сенсора является изменение частоты резонатора, вызванное приращением массы модификатора в результате сорбции ароматического углеводорода из газовой фазы. Для удаления газа после проведения измерений ячейку через воздуховодные патрубки продували воздухом, пропущенным через хлоркальциевую трубку и фильтр с активированным углем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция на сквалане. Молекула насыщенного углеводорода сквалана имеет плоскостное строение [2], сквалан относится к неполярным сорбентам [3]. Межмолекулярное взаимодействие такого сорбента с ароматическими углеводородами является неспецифическим.

Межмолекулярные силы существенно ослабевают с увеличением расстояния между сорбентом и сорбатом, причем среди сил притяжения особенно быстро уменьшаются неспецифические дисперсионные силы, за счет которых происходит сорбция на сквалане. Вследствие одностороннего воздействия сорбента на молекулу сорбата (в отличие от растворения, когда молекула полностью сольватирована растворителем) межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент сильно зависят от геометрии молекулы сорбата. Звенья молекулы, находящиеся вблизи поверхности, взаимодействуют с сорбентом сильнее, чем более удаленные [2]. Молекулы бензола, имеющие плоскостную пространственную конфигурацию, располагаются на меньших расстояниях от поверхности сорбента, т.е. ориентируются к его поверхности всей плоскостью. Это объясняется тем, что силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз не скомпенсированы, пограничный слой характеризуется избытком свободной поверхностной энергии. В результате такой ориентации молекул бензола относительно поверхности сорбента происходит уменьшение свободной поверхностной энергии и система переходит в энергетически выгодное состояние. При этом межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат–сорбент обусловлены только дисперсионными силами.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные изотермы сорбции паров бензола на сквалане с массой 10 мкг. Атом углерода CH_3-группы (толуол) расположен в плоскости бензольного кольца, молекула в целом остается плоскостной. В результате перераспределения электронной плотности в ароматическом ядре (вследствие влияния CH_3-группы) молекула толуола приобретает дипольный момент, что усиливает (относительно бензола) неспецифические межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент на поверхности сквалана (рис. 2).

В отличие от бензола и толуола молекулы этилбензола имеют неплоскостную пространственную конфигурацию с внутренним вращением C_2H_5-группы, что препятствует их компактному расположению на поверхности сквалана. Вращение C_2H_5-группы характеризуется относительно низким потенциальным барьером внутреннего вращения (W_0 = 1.7 кДж/моль) [2]. Поэтому при сорбции этилбензола на плоскостной поверхности происходит поворот C_2H_5-группы таким образом, что молекула в целом становится плоскостной и оптимально приближается к поверхности сорбента. В результате возрастает сила удерживания этилбензола на поверхности плоскостного сорбента. Величина сорбции возрастает в ряду бензол ⟶ толуол ⟶ этилбензол (рис. 2).

Регенерация сорбционного покрытия осушенным лабораторным воздухом восстанавливает резонансную частоту сенсора на 95% от первоначального нулевого сигнала, этим подтверждается образование слабых дисперсионных сил между поверхностью сорбента и молекулами ароматических углеводородов. Эффективность последующих циклов регенерации модификатора снижается.

Сорбция на Апиезоне-L. Этот сорбент представляет собой консистентную смазку, получаемую из тяжелых фракций нефти. В состав апиезонов входят сложная смесь молекул с боковыми метильными и метиленовыми группами, большое число ароматических компонентов [4], что делает

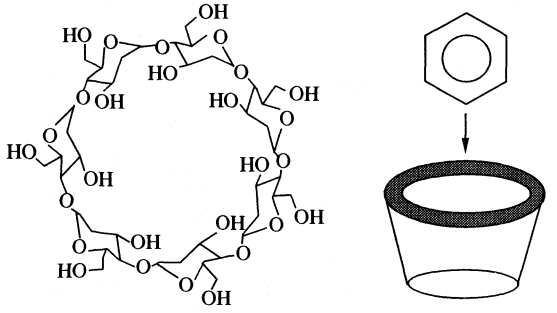


Рис. 3. Схема взаимодействия бензола и его гомологов с β-циклодекстрином.

апиезоны слабо специфичными сорбентами. В результате конформационной подвижности боковых функциональных групп сорбция на апиезоне-L может сопровождаться объемным поглощением молекул ароматических углеводородов, проникающих между боковыми цепями углеводородных радикалов (абсорбция) [5]. Алкильные заместители в молекулах ароматических углеводородов изменяют распределение электронной плотности в молекуле, придают ей слабо специфичные свойства, следовательно, влияют на неспецифические межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент. Группы CH_3 (толуол) и C_2H_5 (этилбензол) усиливают такие взаимодействия с боковыми группами сорбента и ориентируют молекулы сорбата "хвостами" к поверхности сорбента (электростатическое ориентационное взаимодействие). Конформационная подвижность CH_3- и C_2H_5-групп способствует проникновению молекул толуола и этилбензола в сорбент. Величина сорбции возрастает с увеличением дипольного момента (бензол – 0 D, толуол – 0.37 D, этилбензол – 0.59 D [6]) и удлинением алкильного радикала в бензольном кольце. Изотермы сорбции бензола, толуола, и этилбензола располагаются в соответствующей последовательности (рис. 2).

Продолжительная сорбция и невысокий процент восстановления резонансной частоты сенсора (в пределах 75%) также свидетельствуют об объемном характере сорбции. Таким образом, сорбция ароматических углеводородов на апиезоне-L сопровождается абсорбцией, наряду с неспецифическими дисперсионными взаимодействиями проявляются электростатические ориентационные взаимодействия.

Сорбция на β-циклодекстрине. Молекула β-циклодекстрина состоит из семи α-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных (1–4)-гликозидными связями и имеет форму перевернутого усеченного конуса [7]. Первичные и вторичные ОН-группы расположены на узком и широком концах конуса, обеспечивая хорошую растворимость в воде при относительно гидрофобной внутренней поверхности, где располагаются атомы Н и гликозидные атомы О. Такая структура β-циклодекстрина позволяет включать во внутреннее пространство молекулу "гостя" (субстрата) соответствующих форм и размеров (рис. 3).

Образование связей ароматических углеводородов с поверхностью β-циклодекстрина происходит за счет проникновения их молекул во внутреннее пространство сорбента и удерживания в результате неспецифических взаимодействий [7, 8] (рис. 3). При этом сорбция бензола и его гомологов определяется как пространственным строением молекул, так и распределением электронной плотности в бензольном кольце. Дипольный момент и удлинение алкильного радикала в ароматическом кольце усиливают неспецифические дисперсионные взаимодействия, сорбция возрастает в указанной выше последовательности (рис. 2). Воспроизводимость отклика достигает 83% от нулевого сигнала сенсора.

Таким образом, увеличение отклика сенсора и соответственно усиление сорбции в гомологическом ряду обусловлены удлинением углеводородных радикалов. Алкильные заместители способствуют перераспределению электронной плотности в бензольном кольце и возникновению дипольного момента. Это усиливает неспецифические межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат–сорбент и обусловливает электростатическое ориентационное взаимодействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кучменко Т.А.* Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. С. 280.
2. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 360.
3. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 272.
4. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии: Справочник. М.: Химия, 1985. С. 240.
5. *Киселев А.А., Коренман Я.И.* // Сенсор. 2003. № 2. С. 5.
6. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. С. 416.
7. *Коренман Я.И., Штыков С.Н., Калач А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003. Т. 46. Вып. 2. С. 31.
8. *Штыков С.Н., Коренман Я.И., Русанова Т.Ю. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 4. С. 508.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2005, том 79, № 9, с. 1727–1728

ХРОНИКА

ГЕННАДИЙ ФЕДОРОВИЧ ВОРОНИН (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



26 января 2005 года исполнилось 70 лет Геннадию Федоровичу Воронину, заведующему лабораторией химической термодинамики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Г.Ф. Воронин родился в г. Щелково Московской области в семье летчика-испытателя. В 1953 г. с золотой медалью окончил среднюю школу, а в 1958 г. – химический факультет МГУ. Затем – обучение за границей (Университет г. Штутгарта, ФРГ), аспирантура, защиты кандидатской (1963 г.) и докторской (1971 г.) диссертаций. С 1960 г. жизнь Геннадия Федоровича неразрывно связана с химическим факультетом, где он прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией самой крупной кафедры факультета (с 1976 г.). В настоящее время Г.Ф. Воронин – признанный специалист по химической термодинамике, автор ряда новых методов исследования свойств неорганических веществ и материалов.

Г.Ф. Ворониным разработаны и введены в практику термодинамических исследований оригинальные экспериментальные методики. Среди них – методика контролируемого синтеза соединений с использованием электролиза с горячим катодом, измерение сверхнизких давлений паров щелочных элементов (метод "вспышки"), определение молекулярного состава паров веществ с помощью селектирования молекул по скоростям. Благодаря этим разработкам были изучены неизвестные ранее свойства ряда полупроводниковых материалов. В 1967 г. Г.Ф. Ворониным опубликована термодинамическая теория взаимодействия молекулярных пучков сложного химического состава с поверхностями твердых тел. Представленные в ней теоретические прогнозы позднее полностью подтвердились экспериментально. Результаты исследований Г.Ф. Воронина с сотрудниками по термодинамике фоточувствительных материалов на основе соединений щелочных элементов (1970–1979 г.г.) способствовали пониманию механизма работы фотокатодов, выбору оптимальных условий их синтеза и длительного использования. В 1981 г. эти работы были отмечены Государственной премией СССР.

В 1970 г. Г.Ф. Воронин ввел в практику термодинамических исследований новый класс термодинамических величин – парциальных функций гетерогенных смесей. Сейчас эти функции успешно применяются при интерпретации результатов термодинамических экспериментов с гетерогенными смесями и анализе взаимосвязей между термодинамическими свойствами фаз и фазовой диаграммой.

С 1987 г. основное направление научных исследований Г.Ф. Воронина – химическая термодинамика высокотемпературных сверхпроводников. Впервые были определены условия термодинамической стабильности известных сверхпроводников в системе Y–Ba–Cu–O и предсказаны условия существования новых, не синтезированных еще фаз. Исследованы химические взаимодействия сверхпроводников с компонентами атмосферных газов и другими материалами. Строго доказана термодинамическая неустойчивость основных высокотемпературных сверхпроводников в условиях их применения и рассчитаны параметры метастабильных равновесий с их участием. Среди новых результатов, полученных в последние годы, – создание эффективного метода расчета и построения фазовых диаграмм, основанного на прямом использовании свойств выпуклости ха-

рактеристических функций многофазных систем («метод выпуклых оболочек»).

Г.Ф. Воронин – автор и соавтор около 200 печатных научных публикаций, в том числе учебного пособия "Основы термодинамики" (1987) и трех книг "Термодинамика и структура жидких металлических сплавов" (1966 г., совместно с А.М. Евсеевым), "Термодинамика и материаловедение полупроводников" (1992 г., коллектив авторов); "Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем" (2003 г., совместно с А.Г. Морачевским, В.А. Гейдерихом, И.Б. Куценком). Пятнадцать его учеников стали кандидатами наук. В течение многих лет Г.Ф. Воронин читает на химическом факультете МГУ курсы лекций по проблемам современной химической термодинамики.

Геннадий Федорович – не только талантливый ученый и педагог. Много времени он уделяет научно-организационной работе. Он является членом Международного Союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), председателем секций Научных Советов РАН по химической термодинамике и по материалам электронной техники, членом докторского специализированного совета, членом редколлегии "Журнала физической химии", руководителем ряда научных программ, поддержанных отечественными и зарубежными организациями и фондами. Многие годы Г.Ф. Воронин был членом экспертного совета ВАК СССР. В 1995 г. Геннадию Федоровичу за многолетнюю плодотворную научную и педагогическую деятельность присвоено звание "Заслуженный деятель науки и техники РФ". Г.Ф. Воронин редактировал 1-й том "Физическая химия" десятитомного издания Энциклопедии "Современное естествознание".

Геннадий Федорович – человек исключительно широкой научной эрудиции, бесконечно преданный любимому делу. Своими знаниями и умениями он щедро делится с коллегами и учениками. В год юбилея Геннадий Федорович бодр, полон оптимизма, новых творческих планов, и мы надеемся, что самые главные его достижения еще впереди. Поздравляя дорогого юбиляра, мы желаем ему здоровья, а нам – возможности еще многие годы общаться с порядочным, доброжелательным и открытым человеком.

Коллеги и ученики

Редколлегия и редакция "Журнала физической химии" присоединяются к поздравлениям и пожеланиям юбиляру.