ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 9

Сентябрь 2006




# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 9 2006 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, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), 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**
**Научно-производственное объединение**
**«Издательство “Наука”»**

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редколлегия “Журнала физической химии” (составитель), 2006 г.

## *Вниманию авторов и читателей*

**"Журнал физической химии" вводит новую рубрику "Физическая химия нанокластеров и наноматериалов", в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.**

# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 80, номер 9, 2006**

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азоксисоединений
*Е. П. Кирпичев, И. Н. Зюзин, В. В. Авдонин, Ю. И. Рубцов, Д. Б. Лемперт* 1543

Избыточные парциальные молярные величины энантиомера и рацемата ибупрофена в *н*-октаноле
*О. В. Суров, А. О. Суров, Г. Л. Перлович* 1547

Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при давлении 0.1 МПа и температурах 0–800 K
*Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов* 1554

Полиассоциативная модель расплава и фазовые равновесия в системах Cd–Te и Hg–Te
*П. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий* 1562

Полиассоциативная модель расплава и *p–T–x*-диаграмма в системе Cd–Hg–Te
*П. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий* 1568

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакция механохимического синтеза нитрата европия с 1,10-фенантролином
*И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, Ю. М. Николенко, В. Г. Курявый* 1574

Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиокарбамида с окислителем
*Л. Ф. Козин, Е. О. Бережной, А. К. Богданова* 1577

Молекулярный механизм низкотемпературного разложения сероводорода в условиях сочетания сопряженной хемосорбции и катализа
*И. И. Захаров, А. Н. Старцев, О. В. Ворошина, А. В. Пашигрева, Н. А. Чашкова, В. Н. Пармон* 1589

Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина в системе азотистое основание–бензол
*О. А. Петров, А. В. Глазунов* 1597

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимосвязь процессов переноса и релаксации в водных растворах электролитов с числами гидратации и энергиями активации молекулярных движений
*Н. А. Мельниченко* 1603

Calculation of Thermodynamics of Gas-Liquid Solution for 15 Homologous Series of Solutes in *n*-Hexadecane via a Cavity-Interaction Based Method
*E. Jamalizadeh, S. M. A. Hosseini* 1610

Кислотно-основные равновесия в растворах цефотаксима и цефтриаксона
*В. Г. Алексеев, Н. В. Воробьев, Ю. Я. Якубович* 1615

Термодиффузия хлорида водорода в водных растворах ацетонитрила
*В. Н. Соколов, Л. П. Сафонова, А. А. Прибоченко* 1620

Динамика ионов в диметилформамиде
*Л. П. Сафонова* 1625

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Theoretical Magnetic Behavior and Correct Spectroscopic Assignment of Transition of Some Cobalt (III) Complexes
*Ali Bayri* 1633

Определение равновесной геометрии молекулы с использованием данных микроволновых спектров и теоретических постоянных колебательно-вращательного взаимодействия
*С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов* 1636

Решеточная теплоемкость бинарных соединений в приближении трехмерных дебаевских подрешеток
*В. В. Новиков* 1645

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Микроструктура и перенос заряда в тонких пленках на основе нанокомпозитов металл–полимер
*С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов, А. Н. Пивкина, Й. Схоунман* 1650

The Electrochemical Behavior of Dopamine at Glassy Carbon Electrode Modified by Nafion Multiwalled Carbon Nanotubes
*Yuanzhi Song, Yang Song, Wen Xie, Deqing Shi* 1656

Кинетика низкотемпературного окисления наночастиц кобальта на углеродном носителе
*П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. П. Чернавский, Н. В. Песков, П. В. Афанасьев, Н. С. Перов, В. А. Теннов, В. В. Лунин* 1664

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние температуры на кинетику хемосорбционного поглощения атмосферного кислорода раствором дитионита натрия
*С. В. Алеева, Г. В. Чистякова, С. А. Кокшаров, Ю. В. Поленов* 1671

Взаимосвязь сорбционных свойств и структуры полимерных сеток с различным количеством ионогенных групп
*А. А. Демин, А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, Е. И. Школьников, Е. В. Сидорова, А. А. Сидоров, И. Громадкова* 1674

"Левитация" атомов над поверхностью металла
*Д. И. Жуховицкий* 1680

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Селективное выделение и концентрирование дисперсной меди из разбавленных растворов ионов меди и цинка на слабоосновных аминоанионообменниках
*Т. А. Кравченко, Е. С. Зеленский, В. А. Крысанов, А. И. Калиничев, В. Хелль* 1689

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Роль взаимодействия питтингов в динамике их развития
*Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, Ю. П. Рыбаков* 1695

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоиндуцированный перенос электрона как двухстадийный перенос дробного заряда
*А. И. Иванов, В. А. Михайлова, С. С. Хохлова* 1702

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамический подход к расчету поверхностного натяжения однокомпонентных жидкостей в компьютерном эксперименте
*В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, Г. Г. Черных* 1711

Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов лантанидов
*А. Бадалов, И. У. Мирсаидов* 1713

Флуктуации концентрации и теплоемкость переохлажденных расплавов в системе Fe–B
*А. В. Шишкин, А. С. Басин* 1717

Адсорбция диоксида углерода на оксиде тантала с нанесенным хлоридом палладия
*Е. П. Доброва, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко* 1720

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов процессов в растворах
*А. В. Кустов, А. А. Емельянов, А. Ф. Сыщенко, М. А. Крестьянинов, Н. И. Железняк, В. П. Королев* 1724

**Starting from the Russian Journal of Physical Chemistry opens a new heading called "Physical Chemistry of Nanoclasters and Nanomatherials" which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively developing branch of modern chemistry, nanochemistry.**

# Contents

**Vol. 80, No. 9, 2006**

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

## CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Standard Enthalpies of Formation of Alkoxy-NNO-azoxy Compounds
*E. P. Kirpichev, I. N. Zyuzin, V. V. Avdonin, Yu. I. Rubtsov, and D. B. Lempert* 1543

Excess Partial Molar Values of Ibuprophene Enantiomer and Racemate in *n*-Octanol
*O. V. Surov, A. O. Surov, and G. L. Perlovich* 1547

The Gibbs Energies of Monomeric and Polymeric $C_{60}$ Phases at a 0.1 MPa Pressure and Temperatures from 0 to 800 K
*E. N. Yakovlev and V. A. Davydov* 1554

The Polyassociative Model of Melts and Phase Equilibria in the Cd–Te and Hg–Te Systems
*P. P. Moskvin and L. V. Rashkovetskii* 1562

The Polyassociative Model of Melts and the *p–T–x* Diagram of the Cd–Hg–Te System
*P. P. Moskvin and L. V. Rashkovetskii* 1568

## CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Mechanochemical Treatment of Europium Nitrate with 1,10-Phenanthroline
*I. V. Kalinovskaya, V. E. Karasev, Yu. M. Nikolenko, and V. G. Kuryavyi* 1574

The Kinetics and Mechanism of Dissolution of Gold in Solutions of Thiocarbamide with an Oxidizer
*L. F. Kozin, E. O. Berezhnoi, and A. K. Bogdanova* 1577

The Molecular Mechanism of Low-Temperature Decomposition of Hydrogen Sulfide under Conjugated Chemisorption–Catalysis Conditions
*I. I. Zakharov, A. N. Startsev, O. V. Voroshina, A. V. Pashigreva, N. A. Chashkova, and V. N. Parmon* 1589

The Kinetic Characteristics of Intermolecular Proton Transfer from NH Groups of Tetra(3-nitro-5-*tert*-butyl)phthalocyanine in Nitrogen Base–Benzene Systems
*O. A. Petrov and A. V. Glazunov* 1597

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Interrelation between Transfer and Relaxation Processes in Aqueous Solutions of Electrolytes and Hydration Numbers and Activation Energies of Molecular Motions
*N. A. Mel'nichenko* 1603

Calculation of Thermodynamics of Gas–Liquid Solutions for 15 Homologous Series of Solutes in *n*-Hexadecane via a Cavity-Interaction-Based Method
*E. Jamalizadeh and S. M. A. Hosseini* 1610

Acid–Base Equilibria in Solutions of Cephotaxime and Cephtriaxone
*V. G. Alekseev, N. V. Vorob'ev, and Yu. Ya. Yakubovich* 1615

The Thermal Diffusion of Hydrogen Chloride in Aqueous Solutions of Acetonitrile
*V. N. Sokolov, L. P. Safonova, and A. A. Pribochenko* 1620

The Dynamics of Ions in Dimethylformamide
*L. P. Safonova* 1625

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Theoretical Magnetic Behavior and Correct Spectroscopic Assignment of Transition of Some Cobalt(III) Complexes
*Ali Bayri* 1633

The Determination of the Equilibrium Geometry of a Molecule with the Use of Microwave Data and Theoretical Rotational-Vibrational Interaction Constants
*S. V. Krasnoshchekov and N. F. Stepanov* 1636

The Lattice Heat Capacity of Binary Compounds in the Approximation of Three-Dimensional Debye Sublattices
*V. V. Novikov* 1645

## PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Microstructure of and Charge Transfer in Thin Films Based on Metal–Polymer Nanocomposites
*S. A. Zav'yalov, L. Yu. Kupriyanov, A. N. Pivkina, and J. Shounman* 1650

The Electrochemical Behavior of Dopamine at Glassy Carbon Electrode Modified by Nafion Multiwalled Carbon Nanotubes
*Yuanzhi Song, Yang Song, Wen Xie, and Deqing Shi* 1656

The Kinetics of Low-Temperature Oxidation of Cobalt Nanoparticles on a Carbon Carrier
*P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, A. P. Chernavskii, N. V. Peskov, P. V. Afanas'ev, N. S. Perov, V. A. Tennov, and V. V. Lunin* 1664

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Effect of the Temperature on the Kinetics of the Chemisorption of Atmospheric Oxygen by a Sodium Dithionite Solution
*S. V. Aleeva, G. V. Chistyakova, S. A. Koksharov, and Yu. V. Polenov* 1671

Relation between the Sorption Properties and the Structure of Polymer Networks with various Concentrations of Ionogenic Groups
*A. A. Demin, A. T. Melenevskii, O. V. Ochkur, E. I. Shkiol'nikov, E. V. Sidirova, A. A. Sidorov, and I. Gromadkova* 1674

Levitation of Atoms over a Metal Surface
*D. I. Zhukhovitskii* 1680

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Selective Extraction and Concentration of Dispersed Copper from Dilute Solutions of Copper and Zinc Ions with Weakly Basic Aminoanionites
*T. A. Kravchenko, E. S. Zelenskii, V. A. Krysanov, A. I. Kalinichev, and W. Höll* 1689

## COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Role of the Interaction of Corrosion Pittings in the Dynamics of Their Evolution
*Yu. A. Popov, N. A. Kovalchukov, and Yu. P. Rybakov* 1695

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photoinduced Transfer of an Electron as a Two-Stage Transfer of a Fractional Charge
*A. I. Ivanov, V. A. Mikhailova, and S. S. Khokhlova* 1702

## SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Approach to Calculating the Surface Tension of Single-Component Liquids by Computer Simulations
*V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, and G. G. Chernykh* 1711

System Analysis of the Thermodynamic Properties of Binary Lanthanide Hydrides
*A. Badalov and I. U. Mirsaidov* 1713

Concentration Fluctuations and the Heat Capacity of Overcooled Melts in the Fe–B System
*A. V. Shishkin and A. S. Basin* 1717

Adsorption of Carbon Dioxide on Tantalum Oxide Coated with Palladium Chloride
*E. P. Dobrova, I. G. Bratchikova, and I. I. Mikhalenko* 1720

## METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL STUDIES

A Calorimetric Setup for Measuring Heat Effects of Processes in Solutions
*A. V. Kustov, A. A. Emel'yanov, A. F. Syshchenko, M. A. Krest'yaninov, N. I. Zheleznyak, and V. P. Korolev* 1724

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1543–1546*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 541.11:547.235.5*

# СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКОКСИ-NNO-АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

**© 2006 г. Е. П. Кирпичев, И. Н. Зюзин, В. В. Авдонин, Ю. И. Рубцов, Д. Б. Лемперт**

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

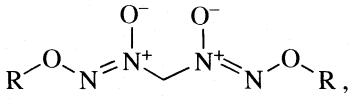
*E-mail: yurub@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2005 г.

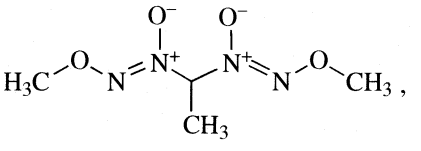
Методом сжигания в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода определены стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H°$ и образования $\Delta_f H°$ семи представителей из класса алкокси-NNO-азоксисоединений, содержащих характерную группу $-N^+(O^-)=NO-$. Вычислен вклад этой группы в величину $\Delta_f H°$ изученных веществ. Методом групповых вкладов получены расчетные значения $\Delta_f H°$ соединений, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными результатами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

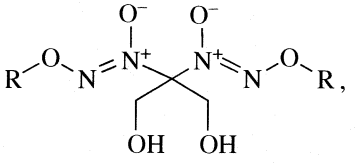
Для термохимического изучения по известным методикам [1–5] были синтезированы и очищены неоднократной перекристаллизацией и тщательной сушкой семь соединений (**I**–**VII**), содержащих основной структурный фрагмент $-N^+(-O^-)=N-O-$, определяющий принадлежность к обозначенному классу веществ с различным окружением: ди(метокси-NNO-азокси)метан (**I**) [1], т. пл. 136°C; ди(этокси-NNO-азокси)метан (**II**) [1], т. пл. 79.8–80.5°C (80°C [1]); 1,1-ди(метокси-NNO-азокси)этан (**III**) [2], 1,3-дигидрокси-2,2-ди(метокси-NNO-азокси)пропан (**IV**) [3], т. пл. 194.5–195.5°C (191–192°C [3]); 1,3-дигидрокси-2,2-ди(этокси-NNO-азокси)пропан (**V**) [3], т. пл. 164.8–165.7°C (163°C [3]); ди(бензил-NON-азокси)формаль (**VI**) [4], т. пл. 116.9–117.8°C; (бензилокси-NNO-азокси)-фенилметан (**VII**) [5], т. пл. 59.5–60.0°C (58–59°C [5]):



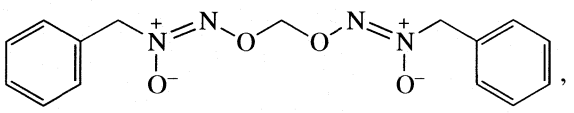
(**I**, **II**)



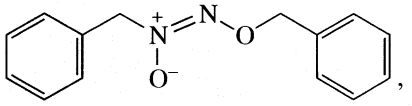
(**III**)



(**IV**, **V**)



(**VI**)



(**VII**)

где R = $CH_3$ (**I**, **IV**) и $C_2H_5$ (**II**, **V**).

В работе использовали автоматический калориметр сжигания АКС-3М с калориметрической бомбой $V$ = 0.1 л [6]. Снаряжение бомбы для проведения опыта аналогично по операциям процедуре подготовки ее для обычных калориметров с изотермической оболочкой и изложенному в [7]. Сжигание исследуемых веществ проводили в условиях, принятых в термохимии за стандартные, за исключением температуры, которая вследствие конструктивных особенностей АКС составляла 313 K. Взвешивание образцов, а также хлопчатобумажной нити для инициирования реакции сгорания осуществляли на весах ВЛР-20 с точностью ±0.02 мг.

Калибровку калориметра производили сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 с паспортной теплотой сгорания $-\Delta U_c$ = 26460.6 ± ± 4.0 Дж/г при взвешивании в воздухе. Это значение $\Delta U_c$, приведенное для $T$ = 298.15 K, пересчитали по закону Кирхгофа к реальной температуре проведения экспериментов с использованием известных из литературы теплоемкостей реагентов [8]. Значение константы шкалы $K$ = 1.0482 и 1.0530 усл. ед. показаний табло/Дж соответственно. Точность определения $K$ ± 0.03%.

**Таблица 1.** Результаты определения теплоты сгорания соединений I–VII в калориметрической бомбе в кислороде; $p_{O_2}$ = 2.94 МПа, $T$ = 313.1 K, $V$ = const, $N$ – число опытов в серии

| $m$, г | $-U_{общ}$, Дж | $q_н$, Дж | $q_{HNO_3}$, Дж | $-\Delta U_c$, кДж/моль | $-\Delta\overline{U}_c$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| I, $M$ = 164.122, $N$ = 5 | | | | | |
| 0.09829 | 1463.0 | 14.5 | 9.9 | 2402.1 | 2401.2 ± 1.3 |
| 0.10039 | 1493.2 | 13.4 | 10.6 | 2401.9 | |
| II, $M$ = 192.175, $N$ = 5 | | | | | |
| 0.09814 | 1909.8 | 19.1 | 11.0 | 3680.8 | 3681.1 ± 1.3 |
| 0.09854 | 1911.5 | 13.0 | 11.2 | 3680.6 | |
| III, $M$ = 178.148, $N$ = 6 | | | | | |
| 0.17600 | 3043.0 | 43.1 | 9.2 | 3027.2 | 3027.5 ± 2.2 |
| 0.16831 | 2920.4 | 50.2 | 9.2 | 3028.3 | |
| IV, $M$ = 224.174, $N$ = 5 | | | | | |
| 0.09662 | 1466.3 | 13.0 | 8.9 | 3351.2 | 3353.1 ± 1.7 |
| 0.09779 | 1486.8 | 14.2 | 9.3 | 3354.5 | |
| V, $M$ = 252.23, $N$ = 6 | | | | | |
| 0.16161 | 3020.4 | 48.1 | 9.6 | 4624.0 | 4622.9 ± 3.3 |
| 0.16088 | 3007.0 | 46.0 | 9.9 | 4626.8 | |
| VI, $M$ = 316.318, $N$ = 5 | | | | | |
| 0.06936 | 1858.0 | 13.1 | 6.8 | 8382.7 | 8385.6 ± 3.0 |
| 0.06886 | 1844.8 | 13.2 | 6.5 | 8383.8 | |
| VII, $M$ = 242.279, $N$ = 5 | | | | | |
| 0.08780 | 2792.3 | 14.6 | 6.8 | 7646.2 | 7645.4 ± 2.1 |
| 0.06755 | 2154.1 | 17.4 | 5.3 | 7644.6 | |

При сгорании органических соединений состава $C_aH_bN_cO_d$ в кислороде протекает химическая реакция:

$$C_aH_bN_cO_d(к) + (a + b/4 - d/2)O_2(г) =$$
$$= aCO_2(г) + (b/2)H_2O(ж) + (c/2)N_2(г).$$

Небольшое количество образующейся в результате реакции $HNO_3$ определяли титрованием 0.01 н. раствором KOH для введения в результаты опытов соответствующей поправки.

При проведении экспериментов случаев детонации, разбрызгивания и следов сажи не наблюдалось, о чем свидетельствовала высокая воспроизводимость результатов опытов. Содержание углерода в образцах, определенное по методу Россини из анализов на $CO_2$, было близко к теоретическому: 99.93–99.96 (±0.03%). Поскольку качественный и количественный состав примесей не был известен, поправки на их содержание в образцах в результаты экспериментов не вводились.

Экспериментальные значения основных и вспомогательных величин приведены в табл. 1 для единичных опытов, выбранных произвольным образом из каждой серии определений.

Изменение внутренней энергии $\Delta U_c$, кДж/моль, в реакциях сгорания веществ в калориметрической бомбе вычисляли по уравнению:

$$-\Delta U_c = M(-\Delta U_{общ} - q_н - q_{HNO_3})/1000m,$$

где $M$ – мольная масса вещества, г; $-\Delta U_{общ} = X/K$, Дж; $X$ – показания табло; $K$ – постоянная шкалы, усл. ед. показаний табло/Дж; $q_н$ и $q_{HNO_3}$ – тепловые поправки, учитывающие соответственно теплоту сгорания хлопчатобумажной нити и теплоту образования разбавленного раствора $HNO_3$ из $O_2$, $N_2$ и $H_2O$ [9], Дж; $m$ – навеска сжигаемого вещества, г. Из серии специальных опытов теплота сгорания нити определена равной 16330.1 ± 4.2 Дж/г, а теплота образования разбавленного раствора $HNO_3$ принята равной 59.4 кДж/моль.

Погрешности величин $-\Delta U_c$ выражены среднеквадратичной ошибкой результата для 95%-ного доверительного интервала с учетом коэффициента Стьюдента ($t_s$): в сериях из шести опытов $t_s$ = 2.571, а в сериях из пяти опытов $t_s$ = 2.776.

Приведенные в табл. 1 результаты по определению $-\Delta U_c$ соединений **I–VII** в калориметрической бомбе пересчитали к стандартным условиям сгорания, принятым в термохимии, введением поправок $\Delta nRT$, $\pi$ (поправка Уошборна) и $\Delta C_p\Delta T$ на переход к стандартной температуре (298.15 K). Расчет поправки $\pi$ произвели по эмпирическому уравнению, приведенному в [10], с принятием допущения тождественности атомов O и N, а температурные коэффициенты реакций сгорания вычисляли по закону Кирхгофа. Данные по теплоемкости конечных продуктов сгорания взяли из справочника [8], неизвестные значения теплоемкостей изучаемых веществ оценили по правилу Неймана–Коппа с использованием рекомендованных в [11] величин атомных теплоемкостей элементов H, C, O и N. Оценка $C_p$ некоторых органических соединений, для которых имеются экспериментальные значения теплоемкости, показала удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных величин $C_p$, полученных по правилу Неймана–Коппа.

В табл. 2 приведены значения поправок, использованных для осуществления перехода от экспериментальных величин $-\Delta\overline{U}_c$ соединений **I–VII** к стандартному состоянию по уравнению:

$$\Delta_cH^\circ = \Delta\overline{U}_c + \Delta nRT - \pi - \Delta C_p\Delta T,$$

где $\Delta C_p$ – разность суммарных теплоемкостей конечных продуктов сгорания и исходных соединений, а $\Delta T$ = 15 K; вычисленные значения $\Delta_cH^\circ$ реакций и величины $\Delta_fH^\circ$ соединений **I–VII**, полученные экспериментальным путем, а также расчетные зна-

**Таблица 2.** Результаты расчета величин $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$ соединений I–VII (кДж/моль)

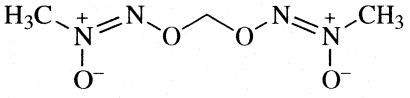
| Соединение | $\Delta nRT$ | $-\pi$ | $\Delta C_p \Delta T$ | $-\Delta_c H°$ | $\Delta_f H°$ | $\Delta_f H°$ (расчет) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 4.9 | 2.0 | 2.5 | 2396.8 | 73.0 ± 1.3 | 70.7 |
| II | 2.5 | 2.4 | 3.8 | 3680.0 | −2.7 ± 1.3 | −6.3 |
| III | 3.8 | 2.5 | 3.1 | 3024.3 | 21.0 ± 2.2 | 18.4 |
| IV | 4.9 | 2.8 | 3.8 | 3349.2 | −333.6 ± 1.7 | −334.7 |
| V | 2.5 | 3.3 | 5.0 | 4622.1 | −419.1 ± 3.3 | −411.7 |
| VI | 0 | 6.0 | 5.4 | 8385.0 | 195.5 ± 3.0 | 192.3 |
| VII | −3.7 | 5.0 | 3.8 | 7647.9 | 138.1 ± 2.1 | 158.3 |

чения $\Delta_f H°$ этих соединений из результатов оценки их по методу групповых вкладов.

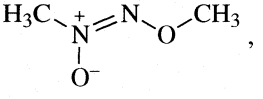
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В термохимическом отношении алкокси-NNO-азоксисоединения являются практически неизученным классом веществ, хотя к ним проявляется значительный интерес как к энергоемким потенциальным компонентам твердых ракетных топлив.

Ранее [12, 13] нами были синтезированы и изучены два представителя из этого класса веществ – ди(метил-NON-азокси)формаль (**VIII**) (т) и метокси-NNO-азоксиметан (**IX**) (ж)



(**VIII**)



(**IX**)

значения $\Delta_f H°$ которых соответственно равны 2.1 ± 2.5 и −5.9 ± 2.1 кДж/моль.

Полученные экспериментальным путем термохимические данные достаточно надежны, но эта процедура является очень трудоемким, а при работе с энергоемкими веществами, и небезопасным процессом. Эти обстоятельства существенно повышают интерес к расчетным методам оценки величин $\Delta_f H°$ соединений и целенаправленному их синтезу. Один из удобных методов расчета термохимических величин – метод групповых вкладов – был использован для получения $\Delta_f H°$ соединений **I–VII** [14]. Необходимые для вычислений вклады групп (ρ) заимствовали из [14], а для неизвестных вкладов проводили расчет сочетанием и заменой атомов окружения одной группы атомами другой, значения ρ которых известны; ρ ($-CH_2-(N)_2$) вычислили с привлечением величин $\Delta_f H°$ нитраминов.

На базе имеющегося массива значений $\Delta_f H°$ изучаемого класса веществ рассчитали ρ группы $-N^+(O^-)=NO-(C)_2$ для каждого из соединений **I–VII**; для **VII** и **IX** ранее [12, 13] было вычислено 89.1 и 92.8 кДж/группа соответственно. Среднее значение вклада указанной группы ($\bar{\rho}$) составляет 91.4 кДж/группа, а максимальное отклонение от среднего – 3.5 кДж/группа, за исключением соединения **VII**, вклад ρ группы $-N^+(O^-)=NO-(C)_2$ которого значительно отличается от $\bar{\rho}$ и составляет 71.1 кДж/группа. Наиболее вероятная причина этого – возможное более высокое значение теплоты плавления вещества **VII** по сравнению с полученными для **I–VI**, **VIII** [15].

В табл. 2 приведены результаты расчета $\Delta_f H°$ соединений **I–VII** по методу групповых вкладов; максимальное отклонение от экспериментальных величин $\Delta_f H°$ не превышают 8 кДж/моль, кроме $\Delta_f H°_{\text{расч}}$ (**VII**) (см. выше). В расчете $\Delta_f H°$ соединений по методу групповых вкладов использовали вычисленные нами величины ρ групп: $CH_2(N)_2$; $C(C)_2(N)_2$; $CH(C)(N)_2$; $C_6H_5-(C)$; $CH_2(C_\delta)(N)$ и энергии взаимодействия $E$ (1.3 OH–HO), соответственно равные −13.4, 20.5, −16.3, 56.0, −16.3 и 17.6 кДж/группа. Данные по другим группам заимствованы из [14]. Проведенные расчеты подтвердили целесообразность использования метода групповых вкладов для предварительной оценки величин $\Delta_f H°$ синтезированных или еще не синтезированных соединений изучаемого класса веществ с удовлетворительной точностью (до ±8 кДж/моль). Обнаруженная зависимость $\Delta_f H°$ соединения от качественного изменения связи присоединенных к группе $-N^+(O^-)=NO-$ других звеньев цепи (соединение **I** и его структурный изомер **VIII**, разность $\Delta_f H°$ которых составляет 70.9 кДж/моль) представляет определенный интерес для синтеза энергоемких веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 1882).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Яндовский В.Н., Добродумова Е.Ю., Целинский И.В.* // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. № 5. С. 933.
2. *Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1354.
3. *Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н.* // Там же. 1998. № 11. С. 2390.
4. *Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И. и др.* // Там же. 1997. № 8. С. 1486.
5. *George M.V., Kierstead R.W., Wright G.F.* // Canad. J. Chem. 1959. V. 37. № 4. P. 679.
6. *Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Неганов А.С., Вишняков В.С.* // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. Ч. 2. С. 448.
7. *Рафеев В.А., Рубцов И.Ю., Авдонин В.В. и др.* // Зав. лаб. 1993. № 3. С. 39.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. М.: Химия, 1972. С. 10–12.
9. Термические константы веществ, Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1968. Вып. III. С. 26.
10. *Washburn E.W.* // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
11. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. II. С. 259.
12. *Лемперт Д.Б., Авдонин В.В., Нечипоренко Г.Н.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 45.
13. *Зюзин И.Н., Авдонин В.В.* Тез. докл. VI конф. "Термодинамика органических соединений" (Минск, 24–26.04.1999 г.). Минск, 1999. С. 40.
14. *Кизин А.Н., Дворкин П.А., Рыжова Г.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
15. *Кустова Л.В., Кирпичев Е.П., Рубцов И.Ю. и др.* // Там же. 1981. № 10. С. 2232.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1547–1553*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 544.353*

# ИЗБЫТОЧНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭНАНТИОМЕРА И РАЦЕМАТА ИБУПРОФЕНА В *н*-ОКТАНОЛЕ

**© 2006 г. О. В. Суров, А. О. Суров, Г. Л. Перлович**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*E-mail: miv@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2005 г.

Эффузионным методом измерено давление пара *н*-октанола в растворах (+)- и (±)-ибупрофена при 25, 30, 35, 40 и 45°C. Рассчитаны избыточные парциальные молярные величины ибупрофена в *н*-октаноле при 25°C. Сделан вывод о разрушении структуры *н*-октанола при растворении (+)-ибупрофена. Высказано предположение о связи фармакологической активности (+)-ибупрофена с разрушением структуры *н*-октанола при его растворении.

Распределение небольших молекул в мембранах и взаимодействия между протеинами, пептидами и липидами мембраны вызывает значительный интерес с точки зрения понимания важнейших биомедицинских процессов, таких как поглощение лекарственных препаратов и свертывание протеинов мембраны. Детальное понимание взаимодействия лекарств, метаболитов, ионофоров и пептидов с тканями организма может помочь в управлении рациональной стратегией дизайна лекарств. Несмотря на то, что в последнее время достигнут значительный прогресс в экспериментальных исследованиях и компьютерном моделировании протеинов и липидов биомембран на молекулярном уровне, явления в реальных биологических системах очень сложны и пока остаются далеки от полного понимания. Поэтому внимание исследователей часто привлекают более простые модельные системы, обладающие молекулярными особенностями, аналогичными особенностями биологических мембран и протеинов.

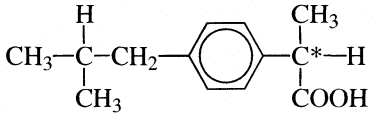
Чистый и насыщенный водой *н*-октанол часто используются экспериментально в качестве имитаторов мембраны. В фармакологии коэффициент распределения вода–октанол используется для прогнозирования фармакокинетических свойств молекул лекарства, при этом выявляется неожиданно хорошая корреляция с распределением вода–мембрана. Распределение вода–октанол может прогнозировать биологическую активность лекарств и небольших молекул в широком круге систем, вероятно, вследствие того, что амфифильная природа октанола обеспечивает возможность совершенно различных взаимодействий с различными функциональными группами. Октанол, по-видимому, имитирует некоторые свойства биологически важных липидов, хотя не может образовывать типичные липидные структуры, такие как бислои и мицеллы.

Доставка лекарственных соединений до мест их функционирования является актуальной задачей биомедицины, биохимии и фармацевтики и включает в себя несколько процессов: растворение, межфазное распределение (проницаемость через различного рода биологические барьеры), пассивный транспорт и т.д. Существенную роль в каждом из перечисленных процессов играет соотношение липофильно-гидрофильных свойств изучаемой молекулы. Так как молекулы лекарственных соединений являются конформационно-подвижными и состоят из разнообразных структурных мотивов, то, как правило, аддитивные схемы оценки отмеченных свойств работают недостаточно эффективно. В связи с этим алгоритмы дизайна молекул новых лекарственных препаратов обычно базируются на использовании массивов экспериментальных данных по коэффициенту распределения вещества в водно-октаноловой смеси для разбавленных растворов в совокупности с применением различных корреляционных схем.

Концентрационная область тройной системы (лекарственное соединение–вода–октанол), где октанол насыщен водой, хорошо имитирует свойства путей доставки лекарств через клетку, тогда как область, где вода насыщена октанолом, имитирует межклеточные пути доставки соединений. В свою очередь коэффициент распределения вода–октанол является концентрационно-зависимой функцией. Таким образом, изучение термодинамических свойств лекарственных соединений в модельной системе (вода–октанол) в широком концентрационном диапазоне является весьма актуальной задачей с точки зрения понимания основных движущих сил процессов, как распределения, так и пассивного транспорта.

Стереохимия является неотъемлемой частью биохимических процессов, использующихся в широком спектре фармацевтических, сельскохозяй-

ственных, косметических и пищевых производств. Энантиомеры хиральных лекарств могут значительно различаться по своему фармакологическому и токсикологическому действию, поскольку они взаимодействуют с биологическими макромолекулами, которые являются стереоселективными. В качестве объекта исследования выбран ибупрофен ((±)-рацемат и (+)-энантиомер):



как типичный представитель нестероидных противовоспалительных лекарств. Выбор определяется как фармакологическими свойствами (хотя фармакологически активным является S(+)-энантиомер, рацемат почти так же активен in vivo, потому что S(+)-энантиомер постоянно метаболически образуется из R(–)-энантиомера), так и повышенным интересом с точки зрения дизайна лекарственных препаратов. Выбор ибупрофена обусловлен также достаточно подробным освещением в литературе структурных [1–4], термохимических и термодинамических [5, 6] данных для (±)-рацемата и (+)-энантиомера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(+)-Ибупрофен (S(+)-2-(4-изобутилфенил)пропионовая кислота, (+)-IBP), $C_{13}H_{18}O_2$, молекулярная масса 206.3; $[\alpha]_{546}^{20} = 58 \pm 3°$; степень чистоты ≥99.0%, был получен по каталогу Fluka (Lot 357891/1); (±)-ибупрофен ((±)-2-(4-изобутилфенил)пропионовая кислота, (±)-IBP), степень чистоты ≥99.7%, был получен по каталогу Sigma (Lot 26H 1368). *н*-Октанол, $CH_3(CH_2)_7OH$, молекулярная масса 130.2, получен по каталогу Sigma (Lot 11K3688).

Эффузионным методом измерено давление пара *н*-октанола в растворах ибупрофена различной концентрации при 25, 30, 35, 40 и 45°C. Определение давления пара вещества методом Кнудсена основано на измерении массовой скорости истечения (эффузии) пара в вакуум из камеры через малое отверстие в мембране. Существующее большое разнообразие конструктивных особенностей эффузионных установок определяется широким спектром решаемых с их помощью задач. При создании установки мы преследовали следующие цели: максимальная простота, доступность оборудования в совокупности с высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Экспериментальная эффузионная установка создана на базе вакуумного универсального поста ВУП-4, обеспечивающего остаточное давление в системе не выше $10^{-4}$ мм рт. ст. Цилиндрическая эффузионная ячейка объемом ~4 см$^3$ помещалась в электрическую печь. При помощи батареи термопар и регулирующего устройства двухконтурного нагрева ТРМ-34 температура эффузионной ячейки поддерживалась с точностью ±0.1°C. Кроме того, эффузионная ячейка снабжена электромагнитным клапаном, герметично закрывающим эффузионное отверстие до выхода на заданный температурный режим. Металлическую ампулу с навеской исследуемого раствора помещали в эффузионную ячейку, систему вакуумировали, и нагревали до заданной температуры. После выхода на температурный режим эффузионное отверстие открывалось, и начинался отсчет времени эффузионного эксперимента. По истечении времени эксперимента эффузионное отверстие закрывалось, выключался нагрев печи, и напускался воздух в систему. После остывания до температуры ~20°C ампула с навеской исследуемого раствора взвешивалась. Убыль массы, время и температура эксперимента использовались для расчета давления пара по уравнению Кнудсена:

$$P_k = (\Delta m/\alpha\beta S_{отв}\tau)(2\pi RT/M)^{1/2}, \qquad (1)$$

где $\Delta m$ – масса эффундировавшего из ячейки вещества, $\alpha$ – коэффициент конденсации, $S_{отв}$ – площадь эффузионного отверстия, $\beta$ – коэффициент Клаузинга, характеризующий сопротивление эффузионного отверстия потоку пара, $\tau$ – время испарения, $R$ – газовая постоянная, $T$ – температура, $M$ – молекулярная масса вещества.

В соответствии с рекомендациями, приведенными в [7], для калибровки установки использовали нафталин и бензойную кислоту. Бензойную кислоту ($T_{пл}$ = 395.5 K) и нафталин для калориметрии ($T_{пл}$ = 353.43 K) пересублимировали методом фракционной сублимации в высоком вакууме. Для калибровки отбирали среднюю фракцию. Калибровку по нафталину проводили в температурном интервале 298–318 K с эффективными площадями эффузионных отверстий $S_{эфф} = \beta S_{отв}$, равными $2.21 \times 10^{-7}$ и $2.7 \times 10^{-8}$ м$^2$; по бензойной кислоте – в интервале 323–348 K с $S_{эфф}$, равными $8.48 \times 10^{-7}$ и $2.21 \times 10^{-7}$ м$^2$. Эффузионные отверстия в алюминиевой фольге толщиной 0.1 мм были проделаны специально сконструированным устройством, позволяющим получать отверстия правильной округлой формы диаметром до 0.01 мм. Площади эффузионных отверстий $S_{отв}$ измерены с помощью микроскопа с увеличением ×200; коэффициент Клаузинга $\beta$ рассчитан в соответствии с рекомендациями, приведенными в [8]. Экспериментально полученные величины теплот сублимации нафталина 72.4 ± 0.6 кДж/моль и бензойной кислоты 89.8 ± 0.7 кДж/моль хорошо согласуются с рекомендуемыми значениями [7].

Хорошо известно, что верхний предел применимости эффузионного метода не превышает 10 Па, а радиус эффузионного отверстия 1 мм. [8]. Согласно литературным данным [9], давление па-

ра чистого *н*-октанола в интервале 25–45°С меняется в пределах от примерно 13 до 69 Па, т.е. корректное использование метода применительно к изучаемой системе может вызвать справедливый вопрос. Однако, известны работы, в которых эффузионный метод был успешно применен для систем с гораздо более высокими давлениями паров (водные системы с давлением пара порядка нескольких тысяч Па) [10]. Кроме того, как указывается в [11], при достаточно маленьком эффективном диаметре эффузионного отверстия все ограничения метода, связанные с отклонением режима истечения пара от молекулярного, снимаются, коэффициент конденсации $\alpha$ становится равен 1, а измеренное давление пара не зависит от площади эффузионного отверстия и равняется истинному давлению насыщенного пара. Нам удалось изготовить отверстие правильной округлой формы с эффективной площадью эффузионного отверстия, равной $1.1 \times 10^{-9}$ м$^2$, которое отвечает перечисленным выше требованиям. На рис. 1 приведена зависимость давления пара *н*-октанола в камере Кнудсена от эффективной площади эффузионного отверстия при 25°С. Ошибка в определении давления *н*-октанола в температурном интервале 25–45°С составляла 3–4%. Значение теплоты испарения *н*-октанола, рассчитанное по температурной зависимости давления насыщенного пара, соответствовало 67 ± 4 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Давление насыщенного пара ибупрофена приблизительно на три порядка ниже давления насыщенного пара октанола [5], поэтому убылью массы раствора за счет испарения ибупрофена в эффузионном эксперименте пренебрегали. Это же касается и пересчета равновесной концентрации раствора ибупрофена в результате испарения октанола.

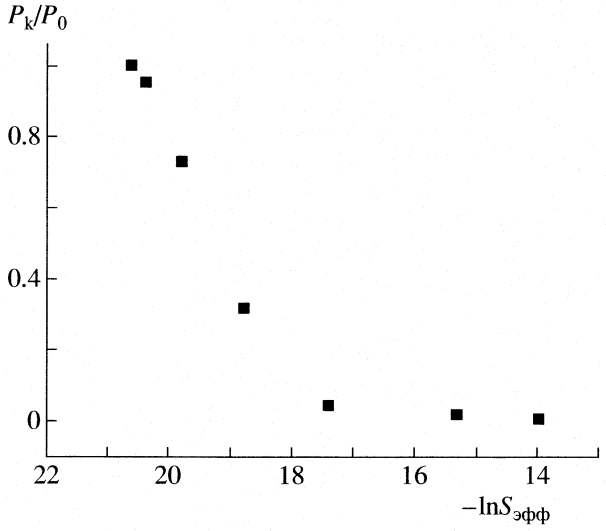



**Рис. 1.** Зависимость давления пара *н*-октанола в камере Кнудсена от эффективной площади эффузионного отверстия $S_{эфф} = \beta S_{отв}$ при 25°С; $P_k$ – давление пара *н*-октанола, рассчитанное по уравнению Кнудсена (1), $P_0$ – давление насыщенного пара *н*-октанола согласно литературным данным [9]).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости давления пара *н*-октанола в растворах (+)- и (±)-ибупрофена при температурах 25, 30, 35, 40 и 45°С.

Определение коэффициента активности растворенного вещества по давлению пара растворителя основано на том, что активность растворителя в растворе может быть определена из соотношения давления пара раствора и давления пара чистого растворителя. Таким путем чаще всего определяются коэффициенты активности нелетучих веществ; в этом случае давление пара раствора равно парциальному давлению пара растворителя [12]. Теория метода основывается на уравнении Гиббса–Дюгема:

$$\ln\gamma_2 = -\int_0^{\ln\gamma_1} (x_1/x_2)d(\ln(p_1/p_1^\circ x_1)), \qquad (2)$$

где $x_{1,2}$ – мольные доли, $\gamma_{1,2} = a_{1,2}/x_{1,2}$ – коэффициенты активности, $a_1$ и $a_2$ – активности растворителя и растворенного вещества соответственно, $p_1^\circ$ – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре $T$, $p_1$ – давление пара растворителя над раствором при данной температуре $T$.

Для расчета коэффициентов активности (+)- и (±)-ибупрофена в *н*-октаноле использовалась несимметричная система стандартных состояний, т.е. в качестве стандартного выбран гипотетический раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора ($\gamma_2 \longrightarrow 1$), но имеющий, хотя и малую ($x_2 \longrightarrow 0$), но конечную концентрацию ($x_2 \neq 0$). Стандартным состоянием растворителя в таком растворе остается его состояние как чистого вещества. На рис. 2 приведены коэффициенты активности (+)- и (±)-ибупрофена в *н*-октаноле, соответственно, рассчитанные по уравнению (2).

Хорошо известно, что избыточные термодинамические функции определяются как избыток какого-либо термодинамического свойства реального раствора над соответствующим свойством идеального раствора такого же состава в тех же условиях температуры и давления [13]. Если в качестве стандартного выбран бесконечно разбавленный раствор, обладающий свойствами идеального, то избыточные парциальные молярные

**Таблица 1.** Давление пара (Па) *н*-октанола в растворах (+)-ибупрофена ($x_2$, мол. доли)

| $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25°C | | 25°C | | 35°C | | 40°C | |
| 0.00498 | 13.3 | 0.3852 | 3.4 | 0.19836 | 21.2 | 0.38008 | 17.1 |
| 0.00624 | 13.1 | 0.39517 | 3.0 | 0.21128 | 20.6 | 0.43538 | 12.9 |
| 0.00786 | 13.3 | 0.40699 | 3.0 | 0.238 | 19.0 | 0.47685 | 10.0 |
| 0.01704 | 12.5 | 0.43325 | 2.8 | 0.237 | 16.7 | 45°C | |
| 0.03975 | 12.3 | 0.45116 | 1.8 | 0.28952 | 16.1 | 0.16705 | 51.5 |
| 0.13874 | 10.6 | 0.46399 | 1.4 | 0.31309 | 14.7 | 0.17422 | 52.0 |
| 0.14355 | 10.3 | 30°C | | 0.43687 | 9.1 | 0.18517 | 48.0 |
| 0.14726 | 10.6 | 0.13222 | 16.7 | 0.50089 | 5.8 | 0.19508 | 44.5 |
| 0.1684 | 10.1 | 0.15121 | 16.6 | 0.55389 | 3.6 | 0.20458 | 45.5 |
| 0.18126 | 9.7 | 0.2331 | 14.6 | 0.58112 | 2.4 | 0.22025 | 44.8 |
| 0.22646 | 9.0 | 0.25069 | 11.4 | 40°C | | 0.23463 | 39.3 |
| 0.24151 | 8.5 | 0.26812 | 10.7 | 0.09935 | 41.2 | 0.27145 | 33.5 |
| 0.25901 | 7.6 | 0.29298 | 10.2 | 0.10449 | 40.0 | 0.28741 | 32.0 |
| 0.27782 | 6.8 | 0.326 | 8.7 | 0.11164 | 38.9 | 0.3118 | 28.9 |
| 0.28435 | 5.9 | 0.37243 | 5.9 | 0.12878 | 39.6 | 0.34803 | 26.8 |
| 0.30211 | 6.0 | 0.38534 | 6.0 | 0.13865 | 35.4 | 0.402 | 23.9 |
| 0.31573 | 5.8 | 0.40699 | 5.7 | 0.19969 | 33.4 | 0.43835 | 23.1 |
| 0.33233 | 5.5 | 0.4372 | 4.6 | 0.22239 | 31.4 | 0.45284 | 22.4 |
| 0.35117 | 4.3 | 0.47848 | 3.9 | 0.25635 | 27.8 | 0.47304 | 20.9 |
| 0.36716 | 4.2 | 0.52562 | 2.2 | 0.272 | 24.1 | 0.49847 | 17.8 |
| 0.37534 | 3.7 | | | 0.29571 | 23.6 | 0.53329 | 18.5 |
| | | | | | | 0.57269 | 14.9 |

термодинамические функции растворенного вещества выражаются как:

$$G_2^E = RT\ln\gamma_2, \quad (3)$$

$$\bar{L}_2 = -RT^2(\partial\ln\gamma_2/\partial T)x_2, \quad (4)$$

$$S_2^E = (\bar{L}_2 - G_2^E)/T, \quad (5)$$

где $G_2^E$ – избыточная парциальная молярная энергия Гиббса растворенного вещества; $\bar{L}_2$ – относительная парциальная молярная энтальпия растворенного вещества, $\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ$, т.е. $\bar{L}_2$ в несимметричной системе есть разность между парциальной молярной энтальпией (ПМЭ) компонента данного раствора $\bar{H}_2$ и ПМЭ компонента в бесконечно разбавленном растворе $\bar{H}_2^\circ$. Очевидно, что относительная парциальная молярная энтальпия равна избыточной парциальной молярной энтальпии $\bar{L}_2 = H_2^E$, $S_2^E$ – избыточная относительная парциальная молярная энтропия растворенного вещества, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – абсолютная температура, $\gamma_2$ – коэффициент активности растворенного вещества.

На рис. 3 приведены избыточные парциальные молярные величины соответственно (+)- и (±)-ибупрофена при 25°C в *н*-октаноле, рассчитанные по уравнениям (3)–(5). Из рис. 3 видно, что концентрационные зависимости избыточных парциальных молярных величин (+)- и (±)-ибупрофена в *н*-октаноле различны. Величины $\Delta G_2^E$ (+)- и (±)-ибупрофена во всем интервале концентраций имеют небольшие отрицательные значения со слабой тенденцией к увеличению абсолютных величин с ростом концентрации. Если в растворе (±)-ибупрофена значительное отклонение от идеальности проявляется лишь в области концентраций $x_2 > 0.4$, то в растворе (+)-ибупрофена неидеальность проявляется при меньших концентрациях $x_2 > 0.15$ локальным эндотермическим пиком значений $H_2^E$ и $TS_2^E$. Отрицательные значения и увеличение абсолютных величин $H_2^E$ и $TS_2^E$ (+)- и (±)-ибупрофена при $x_2 > 0.4$, вероятно, связаны с сольватацией в *н*-октаноле.

**Таблица 2.** Давление пара (Па) *н*-октанола в растворах (±)-ибупрофена ($x_2$, мол. доли)

| $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ | $x_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25°C | | 30°C | | 35°C | | 40°C | | 45°C | |
| 0.0665 | 12.5 | 0.06842 | 19.1 | 0.06978 | 29.4 | 0.07225 | 42.0 | 0.07359 | 59.8 |
| 0.07482 | 13.3 | 0.0866 | 18.6 | 0.07034 | 28.2 | 0.09221 | 44.5 | 0.161 | 54.8 |
| 0.08442 | 12.2 | 0.08768 | 18.7 | 0.08931 | 27.8 | 0.15708 | 37.5 | 0.162 | 52.3 |
| 0.09712 | 12.1 | 0.1218 | 17.8 | 0.10345 | 29.4 | 0.21395 | 38.3 | 0.16533 | 53.1 |
| 0.11746 | 12.9 | 0.18196 | 17.8 | 0.14431 | 24.5 | 0.24204 | 36.2 | 0.17128 | 53.5 |
| 0.13154 | 11.7 | 0.18998 | 15.8 | 0.14773 | 27.0 | 0.308 | 32.3 | 0.24797 | 48.6 |
| 0.17572 | 11.1 | 0.21225 | 16.2 | 0.19525 | 24.5 | 0.39278 | 28.8 | 0.26313 | 44.0 |
| 0.20819 | 11.0 | 0.27972 | 14.6 | 0.20053 | 24.5 | 0.449 | 25.6 | 0.32564 | 41.1 |
| 0.21015 | 10.6 | 0.28248 | 14.6 | 0.20688 | 21.7 | 0.529 | 20.7 | 0.416 | 43.6 |
| 0.26916 | 10.2 | 0.321 | 14.0 | 0.22144 | 26.5 | 0.574 | 16.9 | 0.417 | 33.6 |
| 0.27242 | 10.1 | 0.36789 | 12.9 | 0.22864 | 22.4 | 0.609 | 14.4 | 0.4406 | 30.7 |
| 0.27619 | 9.2 | 0.387 | 12.6 | 0.29345 | 20.7 | 0.62901 | 9.3 | 0.535 | 32.1 |
| 0.3493 | 9.2 | 0.435 | 11.7 | 0.38043 | 19.2 | 0.636 | 11.6 | 0.579 | 27.7 |
| 0.35401 | 8.4 | 0.46811 | 11.3 | 0.476 | 16.3 | 0.64658 | 9.1 | 0.629 | 21.7 |
| 0.399 | 7.2 | 0.47556 | 10.4 | 0.49083 | 13.1 | | | 0.66 | 18.5 |
| 0.431 | 6.4 | 0.48346 | 9.1 | 0.49962 | 13.3 | | | 0.67875 | 14.4 |
| 0.45752 | 5.3 | 0.523 | 7.5 | 0.553 | 11.1 | | | | |
| 0.46238 | 5.2 | 0.564 | 5.9 | 0.604 | 9.2 | | | | |
| 0.49 | 4.5 | 0.59 | 4.2 | 0.605 | 7.4 | | | | |
| 0.535 | 3.4 | 0.59611 | 4.4 | 0.61606 | 5.7 | | | | |
| 0.565 | 2.6 | | | | | | | | |
| 0.58564 | 2.0 | | | | | | | | |

На выяснении природы локального эндотермического пика значений $H_2^E$ и $TS_2^E$ (+)-ибупрофена в концентрационном интервале $0.15 < x < 0.4$ необходимо остановиться более подробно. Известно [5], что в кристаллических решетках (+)- и (±)-ибупрофена образуются циклические димеры посредством водородных связей их карбоксильных групп. В элементарной ячейке (+)-ибупрофена обе молекулы находятся в S-конфигурации и расположены в различных конформационных состояниях. В противоположность этому, (±)-димер образуется посредством водородной связи через центр инверсии (группа симметрии $P2_1/c$) из одной молекулы в R-конфигурации и другой в S-конфигурации. Различия в конформационных состояниях молекул (+)- и (±)-ибупрофена и геометрии водородных связей кристаллических решеток находят отражение в различных термодинамических параметрах сублимации. Экспериментально полученные стандартные энтальпии сублимации (+)- и (±)-ибупрофена составляют 107.8 и 115.8 кДж/моль соответственно [5]. Рассчитанные с помощью двух силовых полей энергии упаковки молекул ибупрофена в кристаллических решетках рацемата и (+)-энантиомера [5] показывают, что доля энергии водородных связей в общей энергии кристаллической решетки у (±)-ибупрофена выше, чем у (+)-энантиомера.

В цикле работ, посвященных термодинамическому исследованию межмолекулярного взаимодействия в растворах неэлектролитов, Кога с сотрудниками [14] показали, что производные парциальных мольных величин по составу могут быть использованы в качестве меры межмолекулярных взаимодействий:

$$N(\partial H_i^E/\partial n_i)_{p,T,nj\neq i} = (1-x_i)(\partial H_i^E/\partial x_i)_{p,T,nj\neq i}, \quad (6)$$

$$N(\partial TS_i^E/\partial n_i)_{p,T,nj\neq i} = (1-x_i)(\partial TS_i^E/\partial x_i)_{p,T,nj\neq i}, \quad (7)$$

где $H_i^E$ и $TS_i^E$ – соответственно избыточная парциальная молярная энтальпия и энтропия, умноженная на абсолютную температуру, $i$-го компонента раствора; $n_i$ – количество молей $i$-го компонента; $x_i$ – мольная доля $i$-го компонента; $N$ – суммарное количество молей раствора.

Парциальная молярная энтальпия $i$-го компонента $H_i^E$ является энтальпийным вкладом $i$-го ком-

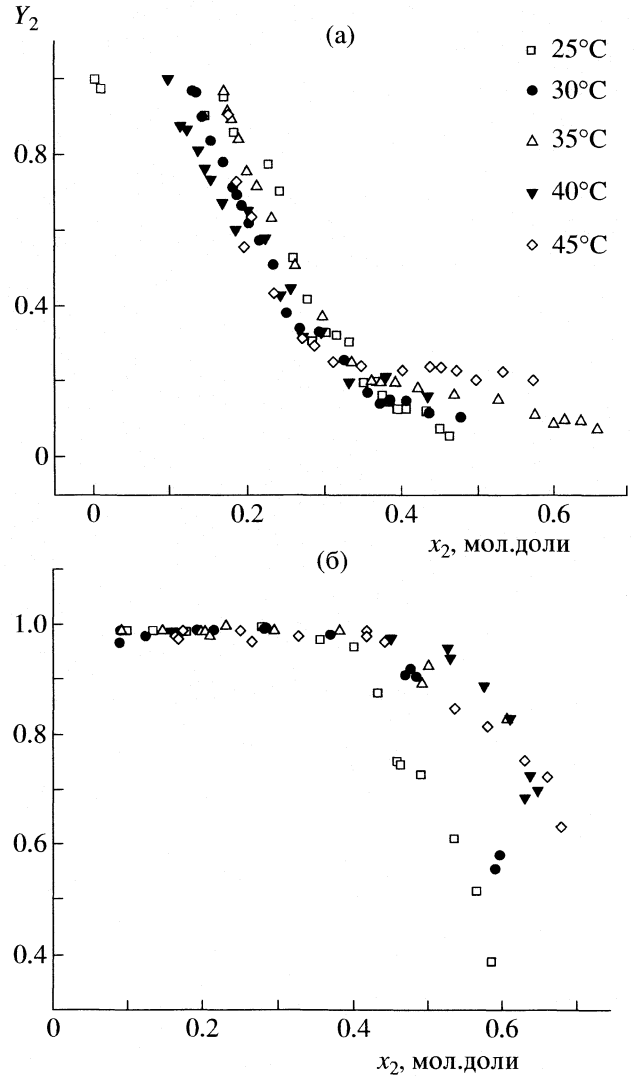



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость коэффициента активности (+)- (а) и (±)-ибупрофена (б) в *н*-октаноле при температурах 25, 30, 35, 40 и 45°C.

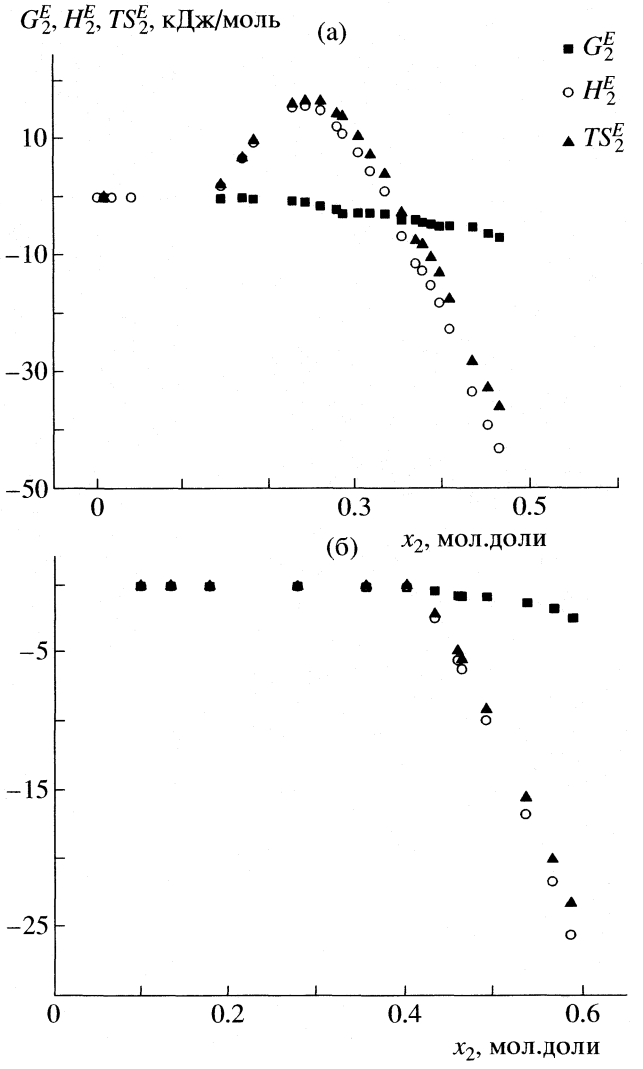



**Рис. 3.** Избыточные парциальные молярные величины (+)- (а) и (±)-ибупрофена (б) в *н*-октаноле при 25°C.

понента в общую энтальпию системы. Если производная по составу (6) положительна, то это предполагает, что энтальпийный вклад *i*-го компонента становится более положительным при введении его в систему. Следуя критерию стабильности, это значит, что взаимодействия *i*–*i* неблагоприятны, таким образом энтальпийный фактор вызывает взаимное отталкивание между *i*-ми молекулами. Те же аргументы применимы для анализа производной парциальной молярной энтропии по составу (7), с той лишь разницей, что положительные значения $\partial TS_i^E/\partial x_i$ свидетельствуют о том, что энтропийный фактор вызывает взаимное притяжение *i*-х молекул.

Концентрационную зависимость избыточных парциальных молярных величин (+)-ибупрофена можно условно разделить на несколько областей. В области $x_2 < 0.15$ не происходит сколько-нибудь существенных изменений в структуре раствора. В области $0.15 < x_2 < 0.25$ происходит рост положительных значений $H_2^E$ и $TS_2^E$, при этом $\partial H_2^E/\partial x_2 > 0$, $\partial TS_2^E/\partial x_2 > 0$. Большие положительные значения $H_2^E$ и $TS_2^E$ свидетельствуют о том, что эта область может быть охарактеризована разрушением структуры *н*-октанола при растворении (+)-ибупрофена. При увеличении концентрации в области $0.25 < x_2 < 0.4$ положительные значения $H_2^E$ и $TS_2^E$ уменьшаются, т.е. и энтальпийный проигрыш, и энтропийный выигрыш энергии становятся меньше, производные избыточных парциальных молярных величин по составу отрицательны: $\partial H_2^E/\partial x_2 < 0$,

$\partial TS_2^E/\partial x_2 < 0$. Энтальпийный фактор способствует притяжению молекул растворенного вещества, а энтропийный фактор способствует отталкиванию.

Таким образом, энтропийный фактор способствует тому, чтобы последующая молекула растворенного вещества размещалась на бесконечном расстоянии от предыдущей, где эффект от разрушения структуры, вызванный предыдущей молекулой, пренебрежимо мал, и, следовательно, последующая молекула вызывает почти такой же выигрыш в энтропии. С другой стороны, энтальпийный фактор способствует тому, чтобы последующая молекула разместилась очень близко к предыдущей с малым проигрышем в энтальпии, где структура растворителя (*н*-октанола) уже разрушена. В действительности, так как энтропийный эффект сильнее, общий результат таков, что молекулы (+)-ибупрофена распределены дальше друг от друга, чем в случайном распределении. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что наряду с разрушением структуры *н*-октанола с увеличением концентрации (+)-ибупрофена значительно усиливаются сольватационные процессы.

В области $x_2 > 0.4$ вид концентрационных зависимостей избыточных парциальных молярных величин (+)- и (±)-ибупрофена аналогичен и характеризует сильное взаимодействие ибупрофена с *н*-октанолом, причем значения $H_2^E$ и $TS_2^E$ для (+)-ибупрофена значительно более отрицательны.

Различия в строении кристаллических решеток приводят к различному вкладу специфического взаимодействия в энергетику взаимодействия (+)- и (±)-ибупрофена с *н*-октанолом. Анализ термодинамических данных показывает, что, в отличие от (±)-ибупрофена, растворение (+)-ибупрофена происходит с разрушением существующей структуры *н*-октанола. При этом взаимодействие молекул (+)-ибупрофена с *н*-октанолом происходит после изменения или, возможно, одновременно с изменением структуры *н*-октанола. Если молекула (±)-ибупрофена может распределяться между полярными и неполярными областями *н*-октанола и взаимодействовать с ними, существенно не меняя их структуру, то структура сольватной оболочки молекулы (+)-ибупрофена, вероятно, значительно отличается от структуры объемной фазы *н*-октанола.

По всей вероятности, существует непосредственная связь между способностью (+)-ибупрофена изменять структуру *н*-октанола и его фармакологическими свойствами, так как фармакологически активным является (+)-энантиомер. Взаимодействие поверхности частицы с мембраной представляет собой классическую задачу возникновения и существования межфазной границы. Эта задача является одной из центральных в химии поверхностных явлений. Взаимное расположение гидрофильных и гидрофобных групп растворенных молекул выступает важнейшим структурирующим фактором поверхностей раздела, обусловливая ориентацию гидрофильных групп по направлению к водной фазе. Такая ориентация групп не только создает структуру поверхности, но, кроме того, изменяет реакционную способность поверхности по сравнению с объемной фазой.

Таким образом, изучение упрощенных моделей биологических мембран способствует углубленному пониманию механизмов проницаемости биомембран и позволяет использовать полученные результаты для анализа важнейших биологических явлений. Термодинамические величины, представленные здесь, сами по себе не могут привести к однозначным выводам. Хотя этот вопрос требует дальнейшего систематического изучения, очевидно, что термодинамические методы исследования физикохимии растворов могут служить полезным инструментом в прогнозировании фармакологической активности лекарственных препаратов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Shankland N., Florence A.J., Cox P.J. et al.* // Chem. Commun. 1996. P. 855.
2. *McConnell J.F.* // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3. P. 73.
3. *Shankland N., Wilson C.C., Florence A.J. et al.* // Acta Cryst. 1997. V. C53. P. 951.
4. *Hansen L.K., Perlovich G.L., Bauer-Brandl A.* // Ibid. 2003. V. E59. P. 1357.
5. *Perlovich G.L., Kurkov S.V., Hansen L.K. et al.* // J. Pharm. Sci. 2004. V. 93. № 3. P. 654.
6. *Ertel K.D., Heasley R.A., Koegel C. et al.* // Ibid. 1990. V. 79. № 6. P. 552.
7. *James S. Chickos* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 537.
8. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
9. *Chao J., Rossini F.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. P. 374.
10. *Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I. et al.* // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 161.
11. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 216 с.
12. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. 488 с.
13. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
14. *Yoshikata Koga* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5172.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1554–1561*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 541.49 538.77*

# ЭНЕРГИИ ГИББСА МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ФАЗ $C_{60}$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 0.1 МПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 0–800 K

**© 2006 г. Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов**

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

*E-mail: vdavydov@ns.hpp.troitsk.ru*

Поступила в редакцию 13.09.2005 г.

Рассчитаны энергии Гиббса мономерных (гранецентрированной кубической, простой кубической) и полимерных (орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической) фаз фуллерена $C_{60}$ при нормальном давлении (0.1 МПа) в области температур от 0 до 800 K. На основании проведенных расчетов определена относительная стабильность мономерных и полимерных фаз фуллерена $C_{60}$ в указанном диапазоне температур. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными и расчетными данными, полученными другими авторами.

При нормальном давлении фуллерит $C_{60}$ существует в виде двух мономерных кристаллических фаз. Высокотемпературной формой фуллерита является ориентационно разупорядоченная гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза $C_{60}$, низкотемпературной – ориентационно упорядоченная простая кубическая (ПК) фаза [1]. Полимерные фазы фуллерена $C_{60}$: орторомбическая (О), тетрагональная (Т) и ромбоэдрическая (Р), представляющие собой упаковки, соответственно, линейных и двух типов двумерных полимеров $C_{60}$, являются фазами высокого давления и получаются в результате обработки мономерной ГЦК-фазы при различных давлениях и температурах [1–4]. Нагрев полимерных фаз при атмосферном давлении приводит к их деполимеризации с образованием мономерной ГЦК-фазы $C_{60}$. Обратимость фазовых превращений мономер–полимер является характерной особенностью семейства кристаллических фаз фуллерена $C_{60}$. В определенных интервалах $p$–$T$-параметров возможны взаимные обратимые превращения и между полимерными фазами. Поскольку термодинамические условия взаимных превращений различных фаз $C_{60}$ определяются энергиями Гиббса, определение этих энергий для всех известных мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ в широком диапазоне давлений и температур представляет фундаментальный интерес. Настоящая работа посвящена вычислению энергий Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллерена $C_{60}$ при нормальном давлении в диапазоне температур 0–800 K.

### *Мономерные ГЦК- и ПК-фазы*

Энергия Гиббса ГЦК-фазы ранее вычислялась в [5], где расчеты выполнены в температурном интервале 300–1000 K на основе данных, существовавших в то время. Мономерные ГЦК- и ПК-фазы были предметом внимания широкого круга исследователей [6–25]. В настоящей работе на основе современных данных рассмотрен температурный интервал 0–800 K, что позволило вычислить энергии Гиббса ГЦК- и ПК-фаз при низких температурах.

### *Энтальпии*

Энтальпии, энтропии и энергии Гиббса ГЦК-фазы при нормальном давлении в интервале температур 260–800 K, и ПК-фазы в интервале 0–260 K, т.е. в температурных интервалах, в которых каждая из фаз является стабильной, в настоящей работе определены стандартным путем. При расчетах использовались следующие данные: энтальпия образования ГЦК-фазы (при $T = 298.15$ K) $\Delta_f H^\circ_{\text{ГЦК}} = 2346$[1] [4], энтальпия графита $H^\circ_{\text{гр}} = 60 \times 1.05$ [26], энтальпия фазового перехода ПК–ГЦК $\Delta_{tr}H^\circ(T_c) = 7.46$ [4], энтропия фазового перехода ПК–ГЦК $\Delta_{tr}S^\circ(T_c) = 28.6$ [4], теплоемкости $C_p$ ГЦК-фазы в интервале 260–800 K и ПК-фазы при 0–260 K [4]. Результаты расчетов представлены в табл. 1–3.

Термодинамические характеристики ГЦК-фазы при низких $T < T_c$ и ПК-фазы при высоких $T > T_c$ температурах отсутствуют. Энергии Гиббса при таких температурах могут быть определены лишь приближенно. Примем во внимание, что при температурах вблизи температуры фазового превращения $T_c \pm \delta T$, теплоемкости ГЦК- и ПК-фаз равны (см. [4]). Т.е. выполняется соотношение

[1] Единицы измерения не указываются, подразумевается, что теплота, энтальпия и энергия Гиббса измерены в единицах кДж/моль, энтропия – Дж/(K моль).

$C_{p\text{ГЦК}}(T_c + \delta T) = C_{p\text{ПК}}(T_c - \delta T)$. Это дает основание предположить, что равенство $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ сохраняется и при других температурах.

При условии $C_{p\text{ГЦК}} = C_{p\text{ПК}}$ имеем

$$H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{ГЦК}}(0) = H^\circ_{\text{ПК}}(T) - H^\circ_{\text{ПК}}(0). \quad (1)$$

Из данных, представленных в [4], следует

$$\Delta_{tr}H^\circ(T_c) = H^\circ_{\text{ГЦК}}(T_c) - H^\circ_{\text{ПК}}(T_c) = 7.46\ [4]. \quad (2)$$

Принимая во внимание (1) и (2), получаем

$$H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) = H^\circ_{\text{ПК}}(T) + 7.46. \quad (3)$$

Равенство (3) означает, что при условии $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ энтальпия ГЦК-фазы больше энтальпии ПК-фазы на фиксированную величину, равную 7.46. Соотношение (3), а также значения $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$ при $T > T_c$ и значения $H^\circ_{\text{ПК}}(T)$ при $T < T_c$, приведенные в табл. 1, дают возможность определить $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$, $H^\circ_{\text{ПК}}(T)$ в интервале температур 0–800 K. Величины $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$, $H^\circ_{\text{ПК}}(T)$ при условии $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ представлены в табл. 1.

Аналогично определяется энтропия в интервале температур 0–800 K.

При условии $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ имеем:

$$S^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - S^\circ_{\text{ГЦК}}(0) = S^\circ_{\text{ПК}}(T) - S^\circ_{\text{ПК}}(0). \quad (4)$$

Принимая во внимание энтропию перехода ПК–ГЦК,

$$\Delta_{tr}S^\circ(T_c) = S^\circ_{\text{ГЦК}}(T_c) - S^\circ_{\text{ПК}}(T_c) = 28.6\ [4] \quad (5)$$

на основании (4) и (5) получаем

$$S^\circ_{\text{ГЦК}}(T) = S^\circ_{\text{ПК}}(T) + 28.6. \quad (6)$$

Формула (6) дает возможность определить энтропии ГЦК-, ПК-фаз в интервале температур 0–800 K. Равенство (6) означает, что при условии $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ энтропия ГЦК-фазы превосходит энтропию ПК-фазы на величину 28.6. Значения $S^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$, $S^\circ_{\text{ПК}}(T)$ в интервале температур 0–800 K при $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ представлены в табл. 2.

Энергии Гиббса $G^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$, $G^\circ_{\text{ПК}}(T)$ при условии $C_{p\text{ГЦК}}(T) = C_{p\text{ПК}}(T)$ в интервале температур 0–800 K, вычисленные в соответствии с выражениями (4) и (6), представлены в табл. 3. Выше для определения энергий Гиббса предполагалось равенство теплоемкостей ГЦК- и ПК-фаз вблизи температуры фазового перехода $T_c$ (см. [4]). Из общих соображений очевидно, что теплоемкость ГЦК-фазы, в которой молекулы совершают почти свободное вращение, должна быть несколько выше теплоемкости ПК-фазы, в которой вращение молекул ограничено. Если предположить, что $C_{p\text{ГЦК}} = 1.01C_{p\text{ПК}}$, т.е. теплоемкость ГЦК-фазы на 1% превосходит теплоемкость ПК-фазы, то, как показывают расчеты, изменение энергии Гиббса ГЦК-фазы в диапазоне 0–260 K, составит менее одного процента. Т.е. энергия Гиббса при замене условия $C_{p\text{ГЦК}} = C_{p\text{ПК}}$ на $C_{p\text{ГЦК}} = 1.01C_{p\text{ПК}}$ практически не изменяется.

**Таблица 1.** Энтальпии ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз $C_{60}$

| $T$, K | $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$ | $H^\circ_{\text{ПК}}(T)$ | $H^\circ_{\text{O}}(T)$ | $H^\circ_{\text{T}}(T)$ | $H^\circ_{\text{P}}(T)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2343.9 | 2336.50 | 2328.95 | 2333.2 | 2342.37 |
| 50 | 2345.5 | 2338.1 | 2329.88 | 2333.74 | 2342.79 |
| 100 | 2348.9 | 2341.5 | 2332.59 | 2336.1 | 2345.15 |
| 150 | 2355.8 | 2348.4 | 2338.75 | 2342.31 | 2351.19 |
| 200 | 2367.9 | 2360.9 | 2350.1 | 2353.85 | 2362.34 |
| 250 | 2386.16 | 2378.7 | 2367.26 | 2369.15 | 2379.37 |
| 260 | 2390.93 | 2383.47 | 2371.89 | 2373.91 | 2383.98 |
| 300 | 2410.00 | 2402.54 | 2390.41 | 2392.96 | 2402.43 |
| 400 | 2473.1 | 2465.64 | 2453.55 | 2455.2 | 2464.67 |
| 500 | 2553.1 | 2545.64 | 2532.8 | 2534.2 | 2543.69 |
| 600 | 2647.8 | 2640.34 | 2627.3 | 2627.9 | 2637.39 |
| 700 | 2753.8 | 2746.34 | 2733.11 | 2732.9 | 2742.39 |
| 800 | 2868.4 | 2860.94 | 2847.52 | 2846.5 | 2855.99 |

**Таблица 2.** Энтропии ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз $C_{60}$

| $T$, K | $S^\circ(T)_{\text{ГЦК}}$ | $S^\circ(T)_{\text{ПК}}$ | $S^\circ(T)_{\text{O}}$ | $S^\circ(T)_{\text{T}}$ | $S^\circ(T)_{\text{P}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 33.5 | 4.9 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 94.1 | 65.5 | 33.37 | 18.93 | 14.28 |
| 100 | 139.2 | 110.6 | 69.15 | 49.62 | 44.56 |
| 150 | 194 | 165.4 | 118 | 98.7 | 92.38 |
| 200 | 263.1 | 234.5 | 182.4 | 164.3 | 155.7 |
| 250 | 343.7 | 315.1 | 256.5 | 232 | 229 |
| 260 | 361.9 | 333.3 | 268.46 | 247.12 | 241.77 |
| 300 | 430.3 | 401.7 | 342.6 | 319.5 | 315 |
| 400 | 610.4 | 581.8 | 523.2 | 497.1 | 494.3 |
| 500 | 788.5 | 759.9 | 697 | 669.9 | 668.2 |
| 600 | 960.6 | 932 | 864 | 837.9 | 836.7 |
| 700 | 1124 | 1095.4 | 1024.2 | 1001.1 | 999.8 |
| 800 | 1277 | 1248.4 | 1177.6 | 1159.5 | 1157.5 |

### *Полимерные О-, Т-, Р-фазы*

Традиционно энтальпии образования углеродных материалов определяются по теплотам сгорания. Однако в настоящее время этот путь для О-, Т-, Р-фаз неприменим. (См. замечание по этому поводу в конце настоящей статьи.) Энтальпии О-, Т-, Р-фаз будут определены так же, как и в статьях [27–30], по теплотам их деполимеризации.

**Таблица 3.** Энергии Гиббса ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз $C_{60}$

| $T$, K | $G^\circ_{\text{ГЦК}}$ (Т) | $G^\circ(T)_{\text{ПК}}$ | $G^\circ(T)_{\text{О}}$ | $G^\circ(T)_{\text{Т}}$ | $G^\circ(T)_{\text{Р}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2343.96 | 2336.50 | 2328.95 | 2333.20 | 2342.37 |
| 50 | 2340.85 | 2334.83 | 2328.21 | 2332.79 | 2342.08 |
| 100 | 2335.01 | 2330.41 | 2325.68 | 2331.14 | 2340.69 |
| 150 | 2326.57 | 2323.57 | 2321.05 | 2327.51 | 2337.33 |
| 200 | 2315.38 | 2313.64 | 2313.16 | 2320.99 | 2331.20 |
| 250 | 2300.24 | 2299.92 | 2302.64 | 2310.93 | 2321.55 |
| 260 | 2296.72 | 2296.69 | 2299.64 | 2308.17 | 2318.83 |
| 300 | 2280.10 | 2282.03 | 2287.63 | 2297.11 | 2307.93 |
| 400 | 2228.94 | 2232.92 | 2244.27 | 2256.36 | 2266.95 |
| 500 | 2158.85 | 2165.69 | 2184.30 | 2199.25 | 2209.59 |
| 600 | 2071.44 | 2081.14 | 2108.90 | 2125.16 | 2135.37 |
| 700 | 1967.00 | 1979.56 | 2016.17 | 2032.13 | 2042.53 |
| 800 | 1846.80 | 1862.22 | 1905.44 | 1918.90 | 1929.99 |

Предположим, что полимерная, например Р-фаза, сразу, минуя промежуточные фазы переходит в мономерную ГЦК-фазу: Р ⟶ ГЦК. Обозначим $q_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT$ количество теплоты, зарегистрированное при деполимеризации Р-фазы в интервале температур $(T, T + dT)$. Это количество теплоты было затрачено на превращение $n_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT$ молей Р-фазы в ГЦК-фазу. Уравнение, связывающее изменение энтальпии и теплоту деполимеризации имеет вид:

$$(H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{Р}}(T))n_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT = q_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT. \quad (7)$$

Суммарное количество теплоты, в интервале температур $(T_{1,\text{Р-ГЦК}}, T_{2,\text{Р-ГЦК}})$

$$\int_{T_{1,\text{Р-ГЦК}}}^{T_{2,\text{Р-ГЦК}}} (H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{Р}}(T))n_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT = \int_{T_{1,\text{Р-ГЦК}}}^{T_{2,\text{Р-ГЦК}}} q_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT = Q_{\text{Р-ГЦК}}, \quad (8)$$

где $T_{1,\text{Р-ГЦК}}$ – начальная, $T_{2,\text{Р-ГЦК}}$ – конечная температуры перехода Р-фазы в ГЦК-фазу ($T_{1,\text{Р-ГЦК}} \approx$ $\approx 500$ K, $T_{2,\text{Р-ГЦК}} \approx 600$ K), $\int_{T_{1,\text{Р-ГЦК}}}^{T_{2,\text{Р-ГЦК}}} n_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT = 1$ и $\int_{T_{1,\text{Р-ГЦК}}}^{T_{2,\text{Р-ГЦК}}} q_{\text{Р-ГЦК}}(T)dT = Q_{\text{Р-ГЦК}}$ – общее число молей и общее количество теплоты, зарегистрированное при деполимеризации.

В литературе приводятся различные значения теплот превращения $Q_{\text{О-ГЦК}}, Q_{\text{Т-ГЦК}}, Q_{\text{Р-ГЦК}}$ [27–30]. Мы проведем расчеты со следующими значениями [30]

$$Q_{\text{О-ГЦК}} = 20.1, \quad Q_{\text{Т-ГЦК}} = 17.7, \quad Q_{\text{Р-ГЦК}} = 10.3. \quad (9)$$

Решение уравнения (8) затруднено, в частности, из-за отсутствия экспериментальных значений теплоемкостей при температурах деполимеризации О-, Т-, Р-фаз. Наряду с теоретическими подходами, в которых предлагаются аналитические выражения теплоемкостей, существуют эмпирические аппроксимации, применяемые при расчетах. В работах [27, 29] предположено, что теплоемкости ГЦК-, О-, Т-, Р-фаз при $T > 300$ K равны: $C_{p\text{ГЦК}} = C_{p\text{О}} = C_{p\text{Т}} = C_{p\text{Р}}$.

При равенстве теплоемкостей уравнение (8) принимает вид

$$H^\circ_{\text{ГЦК}}(300\text{ K}) - H^\circ_{\text{Р}}(300\text{ K}) = Q_{\text{Р-ГЦК}}. \quad (10)$$

Аналогичные равенства получаем для Т- и О-фаз.

Энтальпии $H^\circ_{\text{О}}(T)$, $H^\circ_{\text{Т}}(T)$, $H^\circ_{\text{Р}}(T)$, в том числе и энтальпии $H^\circ_{\text{О}}(0)$, $H^\circ_{\text{Т}}(0)$, $H^\circ_{\text{Р}}(0)$, получим на основе равенств (10)–(12) и данных, приведенных в [4] и [31–33]

$$H^\circ_{\text{О}}(0) = 2328.44, \quad H^\circ_{\text{Т}}(0) = 2332.54, \quad H^\circ_{\text{Р}}(0) = 2339.64. \quad (11)$$

Предположение о равенстве теплоемкостей ГЦК-, О-, Т-, Р-фаз при $T > 300$ K [27, 29], можно принять лишь в качестве первого приближения. Ниже предлагаются аппроксимации, в которых делается попытка учесть различие теплоемкостей фаз. Продемонстрируем это на примере Р-фазы. Рассмотрим тождество

$$\begin{aligned} H^\circ(T)_{\text{ГЦК}} - H^\circ(T)_{\text{Р}} = \\ = (H^\circ(T)_{\text{ГЦК}} - H^\circ(0)_{\text{ПК}}) - \\ - (H^\circ(T)_{\text{Р}} - H^\circ(0)_{\text{Р}}) + (H^\circ(0)_{\text{ПК}} - H^\circ(0)_{\text{Р}}). \end{aligned} \quad (12)$$

Величины $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{ПК}}(0)$ известны в температурном интервале 0–1000 K [4]; величины – $H^\circ_{\text{Р}}(T) - H^\circ_{\text{Р}}(0)$ известны в температурном интервале 0–340 K [30–32]. Разница между этими величинами в интервале 300–340 K может быть представлена в виде линейного по температуре полинома:

$$\begin{aligned} (H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{ПК}}(0)) - (H^\circ_{\text{Р}}(T) - H^\circ_{\text{ПК}}(0)) = \\ = a_{\text{Р}} + b_{\text{Р}}(T - 300), \end{aligned} \quad (13)$$

где $a_{\text{Р}} = 13.5$ кДж/моль, $b_{\text{Р}} = 0.01$ кДж/(K моль).

Предположим, что линейная зависимость от температуры справедлива и в интервале 340–800 K. Принимая во внимание уравнение (8), а также значения начальной и конечной температур деполимеризации $T_{1,\text{Р-ГЦК}} \approx 500$ K, $T_{2,\text{Р-ГЦК}} \approx 600$ K, получаем следующее неравенство:

$$\begin{aligned} a_{\text{Р}} + b_{\text{Р}}(T_{1\text{Р}} - 300) + (H^\circ_{\text{ПК}}(0) - H^\circ_{\text{Р}}(0)) < \\ < Q_{\text{Р-ГЦК}} < a_{\text{Р}} + b_{\text{Р}}(T_{2\text{Р}} - 300) + \\ + (H^\circ_{\text{ПК}}(0) - H^\circ_{\text{Р}}(0)). \end{aligned} \quad (14)$$

Используя данные: $H^\circ_{ПК}(0) = 2336.5$ (таблица), $Q_P = 10.3$ [15] и $T_{1P} \approx 500$ K, $T_{2P} \approx 600$ K [9], неравенство (14) можно привести к виду

$$2341.84 < H^\circ_P(0) < 2342.91.$$

Среднее значение в интервале температур 500–600 K

$$H^\circ_P(0) = 2342.37. \quad (15)$$

Экстраполяции, подобные (13), для О- и Т-фаз проводятся с линейными коэффициентами

$a_O = 12.4$ кДж/моль, $b_O = 0.002$ кДж/(K моль),

$a_T = 13.5$ кДж/моль, $b_T = 0.01$ кДж/(K моль).

Средние значения $H^\circ_O(0)$, $H^\circ_T(0)$ в интервале температур 500–600 K

$$H^\circ_O(0) = 2328.95, \quad H^\circ_T(0) = 2333.20 H^\circ(O)_T. \quad (16)$$

Из сравнения значений (11) и (15), (16) можно заключить, что энтальпии образования $H^\circ_{O,T,P}(0)$, вычисленные при условии равенства теплоемкостей всех фаз при $T > 300$ K практически не отличаются от вычисленных путем экстраполяций теплоемкостей каждой из фаз. Фактически проведенная аппроксимация не уточнила значения энтальпий $H^\circ(T)$, а лишь продемонстрировала устойчивость результатов при вариации исходных данных. Значения энтальпий $H^\circ(T)$ приведены в табл. 1.

### *Энтропии*

Значения энтропий О-, Т-, Р-фаз при температурах >340 K получим, предполагая квадратичную зависимость энтропий от температуры. Возможность применения квадратичной экстраполяции для определения энтропии при $T > 300$ K следует из удовлетворительного представления энтропии ГЦК-фазы в интервале температур 300–800 K в виде квадратичного по температуре полинома. Коэффициенты полиномов определим, привлекая данные в интервале температур 300–340 K [31–33]

$$S^\circ_O(T) = 342.6 + 1.84(T-300) - 3.4\times10^{-4}(T-300)^2, \quad (17)$$

$$S^\circ_T(T) = 319.5 + 1.80(T-300) - 2.4\times10^{-4}(T-300)^2, \quad (18)$$

$$S^\circ_P(T) = 342.6 + 1.82(T-300) - 2.7\times10^{-4}(T-300)^2. \quad (19)$$

Энергии Гиббса получим на основании значений энтальпий, представленных в табл. 3, и энтропий, вычисленных по соотношениям, приведенным выше.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При нормальном давлении в температурном интервале 260–800 K энергии Гиббса, энтальпии и энтропии распределены следующим образом:

$$G^\circ_{ГЦК}(T) < G^\circ_{ПК}(T) < G^\circ_O(T) < G^\circ_T(T) < G^\circ_P(T), \quad (20)$$

$$H^\circ_O(T) < H^\circ_T(T) < H^\circ_P(T) < H^\circ_{ПК}(T) < H^\circ_{ГЦК}(T), \quad (21)$$

$$S^\circ_P(T) < S^\circ_T(T) < S^\circ_O(T) < S^\circ_{ПК}(T) < S^\circ_{ГЦК}(T). \quad (22)$$

На рис. 1 представлены энергии Гиббса и энтальпии фаз в интервале температур 500–600 K. В этом интервале происходят основные процессы деполимеризации. Из графиков на рис. 1а видно, что энергии Гиббса полимерных фаз выше энергии ГЦК-фазы, и, следовательно, при атмосферном давлении полимерные фазы должны деполимеризоваться. Однако путь деполимеризации на основании только термодинамических данных однозначно определить нельзя. Относительная стабильность фаз определяется рядом (рис. 1а):

$$G^\circ_{ГЦК}(T) < G^\circ_{ПК}(T) < G^\circ_O(T) < G^\circ_T(T) < G^\circ_P(T).$$

Такой порядок распределения энергий Гиббса существует во всем диапазоне температур 260–800 K. Наиболее стабильной при 260–800 K является мономерная ГЦК-фаза. Метастабильные полимерные О-, Т-, Р-фазы в интервале температур 500–600 K переходят в ГЦК-фазу – деполимеризуются. Порядок (рис. 1б)

$$H^\circ_O(T) < H^\circ_T(T) < H^\circ_P(T) < H^\circ_{ПК}(T) < H^\circ_{ГЦК}(T)$$

существует во всем диапазоне температур 260–800 K. Максимальной энтальпией обладает мономерная ГЦК-фаза. Все переходы в ГЦК-фазу происходят с увеличением энтальпии, т.е. являются эндотермическими. Переходы Р $\longrightarrow$ Т Т $\longrightarrow$ О происходят с понижением энтальпии, т.е. являются экзотермическими.

Вопрос о путях деполимеризации обсуждался авторами [11, 30]. В работе [11] проводилось циклическое нагревание и охлаждение 1D- и 2D-полимеров в диапазоне температур 150–500 K. Поскольку при $T \approx 450$–500 K происходит частичная деполимеризация полимера, и, следовательно, появляется ГЦК-фаза, то с каждым циклом объем системы увеличивается. По изменению объема в [11] были произведены оценки скорости деполимеризации и энергии активации $E_a$. Для 1D-полимера скорость $W(T)$ удовлетворительно описывается выражением $W(T) \approx C\exp(-E_a/kT)$ с единственным значением $E_a$, что, по мнению авторов [11], является свидетельством отсутствия промежуточных фаз. Для 2D-полимера единственное значение $E_a$ не является достаточным для согласования с экспериментом, т.е. возможно существование дополнительной фазы.

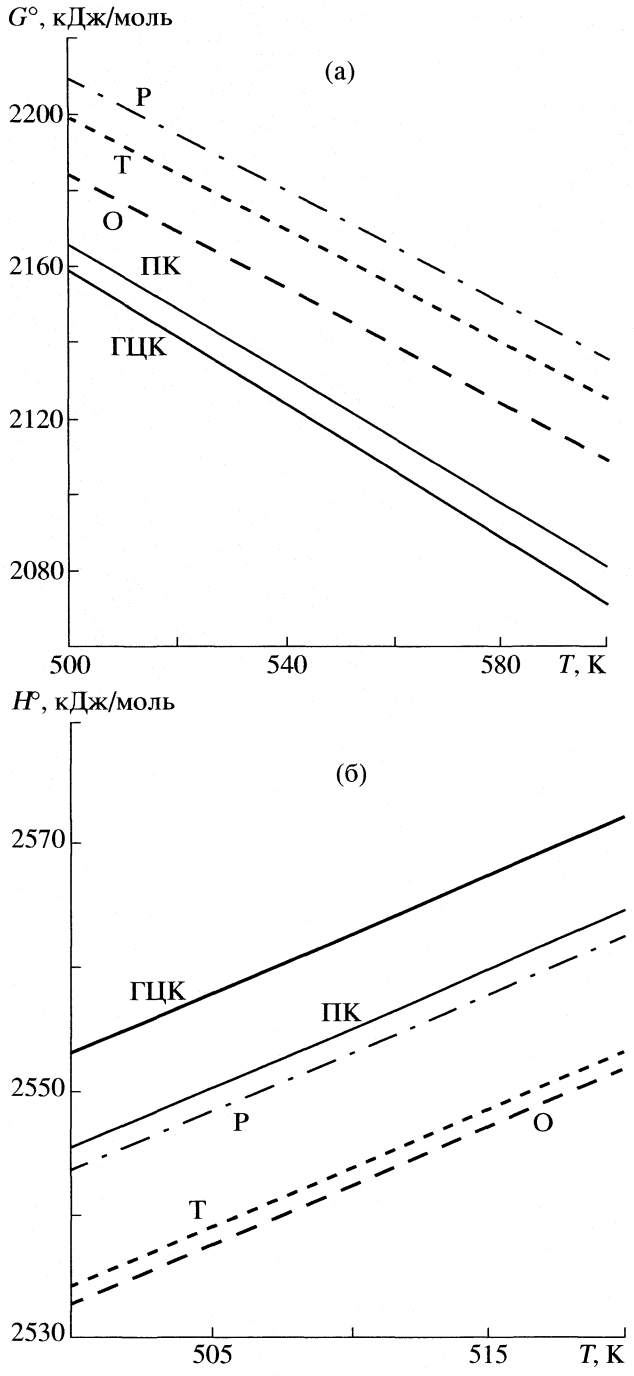



**Рис. 1.** Энергии Гиббса (а) и энтальпии (б) ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз в диапазоне температур 500–600 K.

Предположения, высказанные в статье [11], нашли подтверждение в экспериментах [30]. В [30] исследовались ИК-спектры в процессе деполимеризации. В случае деполимеризации О-фазы ИК-спектры промежуточных состояний не содержали линий каких-либо дополнительных фаз. При деполимеризации Р-фазы в спектре появились дополнительные линии, которые, по мнению авторов, обусловлены появлением, в качестве промежуточного состояния тримеров $C_{60}$. Спектры промежуточных состояний при деполимеризации Т-фазы, также как и для О-фазы, не содержали дополнительных линий. Таким образом, полагается, что деполимеризация О- и Т-фаз происходит без образования промежуточных фаз, а деполимеризация Р-фазы проходит через стадию образования такой фазы на основе олигомеров (тримеров).

Согласно распределению энергий Гиббса (рис. 1а) в интервале температур 500–600 K, Р- и Т-фазы могут переходить в ГЦК-фазу, проходя в качестве промежуточных через Т-, О-, ПК- и, соответственно, О- и ПК-фазы. Тепловые эффекты при переходах Р ⟶ Т и Т ⟶ О являются экзотермическими (рис. 1б). В экспериментах экзотермические эффекты при деполимеризации Р- и Т-фаз не наблюдались. Т.е. путь последовательной деполимеризации Р- и Т-фаз не согласуется с экспериментом. На рис. 2 приведены схемы изменения энергии Гиббса и энтальпии при последовательной деполимеризации в зависимости от относительного объема фаз $V/V_{\text{ГЦК}}$. На этапах Р ⟶ Т, Т ⟶ О деполимеризация происходит с уменьшением энтальпии, т.е. является экзотермической; на этапе О ⟶ ГЦК деполимеризация происходит с повышением энтальпии, т.е. является эндотермической.

Другой возможный путь деполимеризации – каждый из полимеров сразу, минуя промежуточные фазы, превращается в ГЦК-фазу. Тепловые эффекты (рис. 1б) при таких превращениях эндотермические и равны: $\Delta H^\circ_{\text{P}\to\text{ГЦК}} = 10.3$, $\Delta H^\circ_{\text{T}\to\text{ГЦК}} = 17.7$, $\Delta H^\circ_{\text{O}\to\text{ГЦК}} = 20.1$ кДж/моль. Данный путь деполимеризации больше соответствует результатам, полученных в работах [11, 30], чем путь последовательной деполимеризации. Таким образом, даже очень приближенные оценки в рамках термодинамики подтверждают прямой путь (без промежуточных полимерных фаз) превращения полимеров в мономер. На рис. 3 приведены схемы изменения энергии Гиббса и энтальпии при деполимеризации без промежуточных фаз в зависимости от относительного объема фаз $V/V_{\text{ГЦК}}$. Деполимеризация каждой из фаз происходит с повышением энтальпии, т.е. является эндотермической.

Переходы между фазами, как можно видеть на рис. 1а, являются неравновесными. В [29] было предположено, что превращения равновесные. Приведенные в [29] оценки энтальпий деполимеризации 1D- и 2D-фуллеритов: $\Delta H^\circ_{\text{tr}} = \Delta H^\circ_{\text{1D}\to\text{ГЦК}} = 37$ и $\Delta H^\circ_{\text{2D}\to\text{ГЦК}} = 55$ кДж/моль. Однако экспериментальные величины $\Delta H^\circ_{\text{tr}}$ значительно ниже. По мнению авторов [30], такая разница может быть следствием переходов в неравновесных условиях. Действительно, согласно проведенным выше расчетам для температуры 550 K, вблизи которой происходят

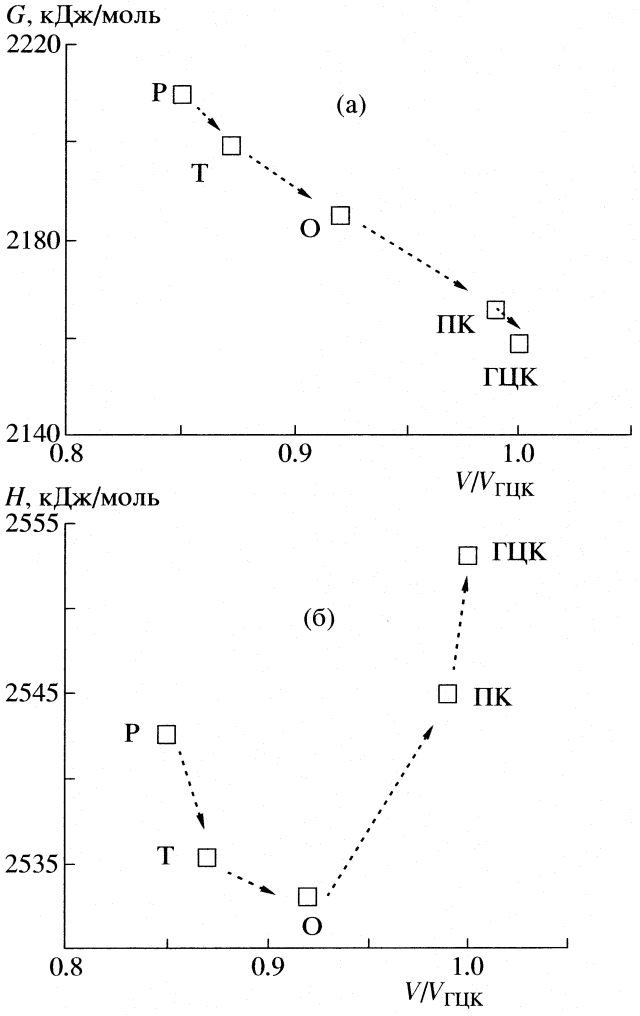



**Рис. 2.** Схематическое представление изменения энергий Гиббса (а) и энтальпий (б) при последовательной деполимеризации ($p = 0.1$ МПа, $T = 500$ K). По оси абсцисс нанесены относительные объемы фаз $V/V_{ГЦК}$.

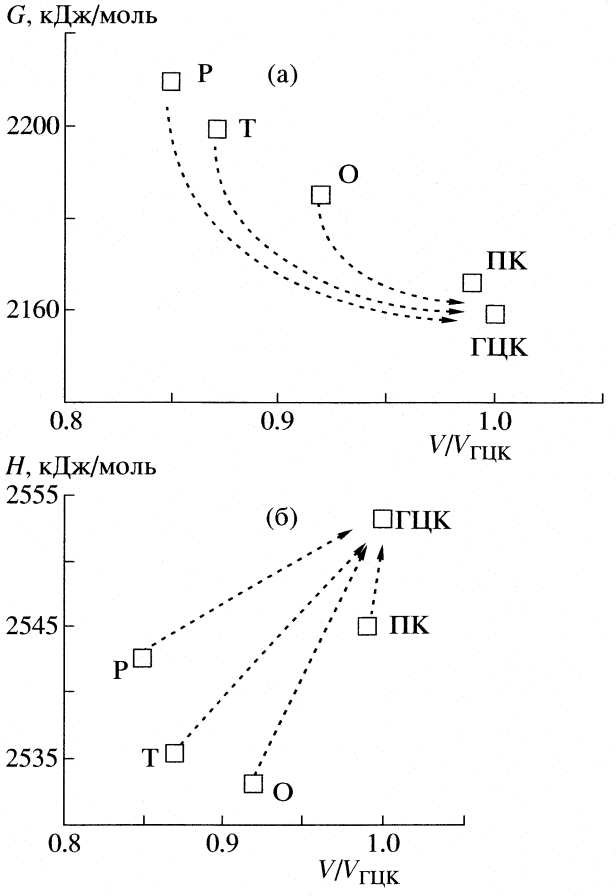



**Рис. 3.** Схематическое представление изменения энергий Гиббса (а) и энтальпий (б) при деполимеризации ($p = 0.1$ МПа, $T = 500$ K) без промежуточных фаз. По оси абсцисс нанесены относительные объемы фаз $V/V_{ГЦК}$.

переходы полимеров в мономер, различия в энергиях Гиббса следующие:

$$\Delta G^{\circ}_{O\to ГЦК} \approx -28.0, \quad \Delta G^{\circ}_{P\to ГЦК} \approx -53.0, \quad \Delta G^{\circ}_{T\to ГЦК} \approx -40.0 \text{ кДж/моль}. \tag{23}$$

Если учесть разности (237), и провести расчеты с данными энтропий, приведенными в табл. 2, то получим значения $\Delta H^{\circ}_{1D\to ГЦК} \approx 20.0$, $\Delta H^{\circ}_{2D\to ГЦК} \approx 10.0$ (для Р-фазы), $\Delta H^{\circ}_{2D\to ГЦК} = 18.0$ (для Т-фазы). т.е. величины, близкие к экспериментальным.

Порядки распределений энергий Гиббса и энтальпий при низких температурах и нормальном давлении (рис. 4) отличаются от порядков, существующих при температурах >260 K (рис. 1). В диапазоне 0–220 K наименьшая энергия Гиббса у О-фазы, в диапазоне 220–260 K – у ПК-фазы, при температурах выше 260 K – у ГЦК-фазы. При $T = 0$ K переходы Р ⟶ ПК, ПК ⟶ Т, Т ⟶ О, если бы они реализовались, происходили бы с понижением энтальпии, т.е.были бы экзотермическими. Возможность изменения порядка рассматривалась в [29]. Авторы предположили, что метастабильные при высоких температурах полимерные фазы при низких температурах могут быть стабильными. Это предположение подтвердилось в работе [30], в которой приведены фазовые диаграммы фуллеритов $C_{60}$.

На рис. 4а можно видеть, что вблизи нулевой температуры О- и Т-фазы обладают более низким энергиями Гиббса, чем мономер ПК, что соответствует гипотезе [29]. Исключение, однако, представляет энергия Гиббса Р-фазы, которая превосходит энергию Гиббса ПК-фазы. Если значение энтальпии деполимеризации Р-фазы $\Delta_{tr}H^{\circ} \approx 10.3 \pm 0.5$ кДж/моль заменить на $\Delta_{tr}H^{\circ} \approx 15$ кДж/моль, то энергия Гиббса Р-фазы будет ниже энергии мономера ПК. При подобной заме-

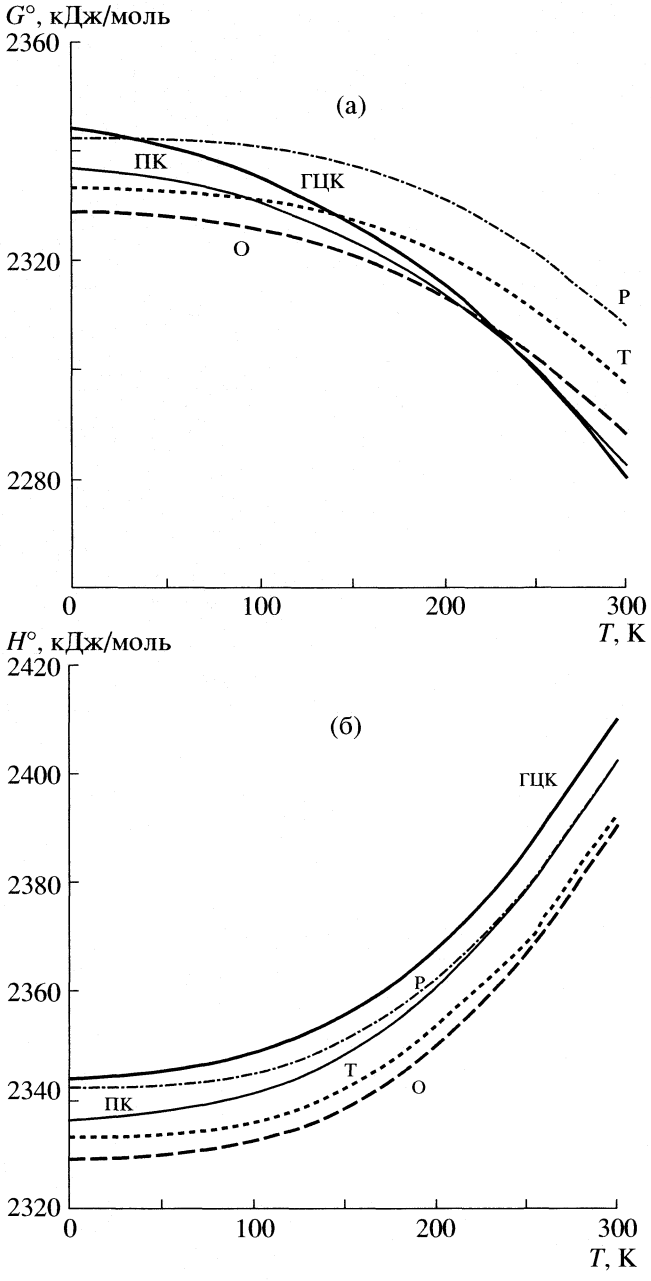



**Рис. 4.** Энергии Гиббса (а) и энтальпии (б) ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз в диапазоне низких температур 0–300 K.

не гипотеза [29] будет подтверждена для всех полимеров.

При нулевой температуре энтальпия и энергия Гиббса имеют одинаковые значения. Поскольку для фуллеренов $C_{60}$ энтальпия и внутренняя энергия практически равны, то справедливы следующие соотношения:

$$G^\circ_{\text{О}}(0) < G^\circ_{\text{Т}}(0) < G^\circ_{\text{ПК}}(0) < G^\circ_{\text{ГЦК}}(0) < G^\circ_{\text{Р}}(0), \quad (24)$$

$$E^\circ_{\text{О}}(0) < E^\circ_{\text{Т}}(0) < E^\circ_{\text{ПК}}(0) < E^\circ_{\text{ГЦК}}(0) < E^\circ_{\text{Р}}(0). \quad (25)$$

Подобные порядки при $T = 0$ K получены в работах [27, 28]. В [28] приведено распределение

$$E^\circ_{\text{1D}} < E^\circ_{\text{2D}} < E^\circ_{\text{ГЦК}}, \quad (26)$$

где 1D – О-фаза, 2D –Т- и Р-фазы. Распределение энергий (26), в [28] было принято в качестве аргумента стабильности полимерных фаз. Это справедливо для нулевой температуры, но не вообще. При высоких температурах, как было показано выше, порядок другой.

Традиционно энтальпия образования углеродных материалов определяется по энтальпии сгорания. Однако разница энтальпий сгорания ГЦК-, О-, Т-, Р-фаз столь незначительна, что для определения энтальпии образования требуется измерять энтальпию сгорания с точностью ≈1%. В настоящее время, в виду трудностей получения "чистых", без примесей других фаз, образцов полимеров такая точность еще недостижима. Поэтому определение энтальпии образования полимеров целесообразно определять по теплотам деполимеризации [27–29]. При такой процедуре не приходится сравнивать большие величины теплот сгорания, отличия которых незначительно.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32640) и частично фондом Award N° RUE2-16-59-MO-05 of the U. S. Civilian Research and Development Foundation for the Former Soviett Union.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* // Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996.
2. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 893.
3. *Sundqvist B.* // Adv. Phys. 1999. V. 48 (1). P. 1.
4. *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
5. *Yakovlev E.N., Voronov O.A.* // High Temp. High Press. 1998. V. 26. P. 639.
6. *David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S. et al.* // Europhys. Lett. 1992. V. 18. P. 219.
7. *David W.I.F., Ibberson R.M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 7923.
8. *Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2911.
9. *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 11 936.
10. *Leger J.M., Haines J., Davydov V.A. et al.* // Solid State Commun. 2002. V. 121. P. 241.
11. *Nagel P., Pasler V., Lebedkin S. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 16 920.
12. *Duclos S.J., Brister K., Haddon R.C. et al.* // 1991. Nature. (London). V. 351. P. 380.
13. *Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P. et al.* // Solid State Commun. 1992. V. 84. P. 879.

14. *Lundin A., Sundqvist B.* // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 463.
15. *Haines J., Leger J.M.* // Solid State Commun. 1994. V. 90. P. 361.
16. *Ludwig H.A., Fietz W.H., Hornung F.W. et al.* // Z. Phys. B. 1994. B. 96. S. 179.
17. *Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491.
18. *Pintschovius L., Blaschko O., Krexner G.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 11 020.
19. *Horikawa T., Kinoshita T., Suito K.* // Solid State Commun. 2000. V. 114. P. 121.
20. *Schirber J.E., Kwei G.H., Jorgensen J.D. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 12 014.
21. *Kriza O., Ameline J.-C., Jerome D. et al.* // J. Phys. I. Fr. 1991. V. 1. P. 1361.
22. *Samara G.A., Schirber J.E., Morosin B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3136.
23. *Samara G.A., Hansen L.V., Morosin B. et al.* // High Pressure Science and Technology / Ed. by S.C. Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara and Ross. N. Y.: AIP, 1994. P. 643–646.
24. *Andersson O., Soldatov A., Sundqvist B.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 3093.
25. *Meletov K.P., Christofilos D., Ves S. et al.* // Ibid. 1995. V. 52. P. 10090.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978.
27. *Korobov M.V., Senyavin V.M., Bogachov A.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 410.
28. *Iwasa Y., Tanoue T.K., Mitani T. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16 474.
29. *Inaba A., Matsuo T., Fransson A. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 12 226.
30. *Korobov M.V., Bogachov A.G., Popov A.A. et al.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 954.
31. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 821.
32. *Markin A.B., Lebedev B.V., Smirnova N. et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 421. P. 73.
33. *Lebedev B.V., Zhogova K.B., Smirnova N.N.* // Ibid. 2000. V. 364. P. 23.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1562–1567*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 621.315:548.52:541.123*

# ПОЛИАССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Cd–Te И Hg–Te

**© 2006 г. П. П. Москвин*, Л. В. Рашковецкий****

**Житомирский государственный технологический университет, Украина*

*E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua*

***Национальная академия наук Украины, Институт физики полупроводников, Киев*

Поступила в редакцию 28.10.2005 г.

В рамках предположений о существовании в жидкой фазе набора комплексов разного состава (полиассоциативная модель) найдены составы и определены параметры образования ассоциатов в исходных двухкомпонентных расплавах системы Cd–Hg–Te. На основе полученных данных выполнен анализ *p–T–x*-равновесий в системах Cd–Te и Hg–Te.

Выбор условий кристаллизации твердых растворов обычно основывается на данных о фазовых равновесиях в системе. Наиболее полно в экспериментальном и теоретическом отношении *p–T–x*-равновесия в системе Cd–Hg–Te исследовались в [1–3]. В этих работах проанализированы экспериментальные результаты по данному вопросу, выполнено их термодинамическое описание, отмечены основные особенности диаграмм состояния систем. Среди последних было указано на наличие резкого сингулярного максимума кривых ликвидуса при температуре плавления соединения (отчетливо это наблюдается в системе Cd–Te), существенную асимметрию ликвидуса относительно эквиатомного состава расплава в областях диаграммы состояния, обогащенной металлическим и металлоидным компонентами (рис. 1), интенсивное взаимодействие расплава с газовой фазой из-за значительного давления паров компонентов при высоких температурах.

Наибольшие успехи в термодинамическом описании систем Cd–Te и Hg–Te достигнуты на основе теории ассоциированных растворов [1–3]. Только предположение о слабой диссоциации этих соединений при плавлении и наличии в жидкой фазе комплексов HgTe и CdTe дало возможность авторам работ объяснить появление некоторых из указанных особенностей диаграмм состояния. В то же время, ассоциаты такого состава принципиально не могут обеспечить асимметрию кривой ликвидуса относительно эквиатомного состава расплава для областей диаграммы состояния, обогащенной металлической и металлоидным компонентом соединения. Это обстоятельство привело к необходимости авторов [1–3] усложнять термодинамическую модель расплава, прибегнув к использованию субрегулярного приближения теории простых растворов [7] для моделирования взаимодействия свободных компонентов с ассоциатами. Предложенное достаточно сложное термодинамическое построение позволило добиться высокоточного описания экспериментальных результатов по фазовым равновесиям в рассматриваемых системах. Однако количество подгоночных параметров модели, непосредственное экспериментальное измерение которых затруднительно или невозможно, возросло до 12 для одной двухкомпонентной системы [2, 3]. Следствием значительного числа параметров модели явилась ее математическая громоздкость, возросла трудоемкость поиска параметров модели, появились трудности их теоретической трактовки. Однако главным недостатком такого подхода следует признать существенное нарастание количества подгоночных параметров при переходе к описанию фазовых равновесий в родственных трех и более ком-

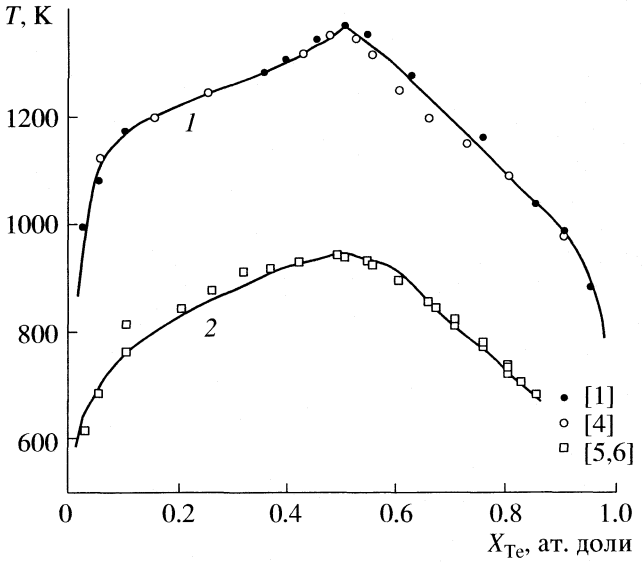



**Рис. 1.** Ликвидусы систем Cd–Te (*1*) и Hg–Te (*2*). Точки – экспериментальные данные [1, 4–6].

понентных системах. Так для описания диаграммы состояния тройной системы Cd–Hg–Te [2, 3] потребовалось уже 26 параметров, а для четверных систем их количество станет действительно очень большим.

В выход из сложившейся ситуации в теоретическом описании сложных систем этого класса возможен при применении термодинамических моделей, учитывающих наличие во взаимодействующих фазах нескольких ассоциатов разного состава. Наличие в жидкой фазе нескольких комплексов и составляет суть полиассоциативной модели ее строения [8–10]. Представления о многокомплексном строении расплава позволяет уйти от формального подхода, использующего степенные разложения при расчетах коэффициентов активности компонентов в модели субрегулярных растворов, когда параметры таких рядов трудно физически интерпретируются. В то же время, если параметры температурных зависимостей констант образования жидкофазных ассоциатов различны, то по мере изменения температуры их концентрации будут изменяться по-разному. Это должно проявиться как действие концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения компонентов в соответствии с моделью субрегулярного раствора, а преобладание комплексов разного состава в разных областях диаграммы должно отразиться на симметрии диаграммы состояния относительно эквиатомного состава расплава. Такое конкурентное взаимодействие комплексов должно позволить описывать сложные формы линий равновесия, когда в каждой области диаграммы ее форму определяет комплекс своего вполне определенного состава. В этом видится основное преимущество полиассоциативного подхода для моделирования состояния фазы по сравнению с субрегулярной моделью раствора. Подобный подход впервые реализован нами в работе [10] при анализе фазовых равновесий с участием магнитных твердых растворов, кристаллизующихся в структуре шпинели. Не менее весомым достоинством выбранного подхода при анализе фазовых равновесий следует признать и то, что для описания термодинамического строения расплава, как правило, достаточно идеального приближения указанной теории растворов [8–10].

В настоящей работе модель полиассоциативных растворов применена к описанию состояния жидкой фазы и анализу $p$–$T$–$x$-равновесий в трехкомпонентной системе Cd–Hg–Te. В первой части работы на примере исходных двухкомпонентных систем будут сформулированы основные математические выражения модели полиассоциативных растворов. Это позволит как доказать применимость представлений указанной модели строения расплава к описанию диаграмм состояния систем $A^2B^6$, так и даст возможность определить термодинамические параметры комплексообразования в исходных расплавах.

Согласно теории ассоциированных растворов с несколькими комплексами разного состава в жидкой фазе взаимосвязи между общим (валовым) содержанием компонента и ее образующими комплексами состава $A_pTe_q$ имеют вид [1–3, 7–9]:

$$X_A G - \sum_{p=0}\sum_{q=0} p x_{A_pTe_q} = 0;$$

$$X_{Te} G - \sum_{p=0}\sum_{q=0} q x_{A_pTe_q} = 0; \qquad (1)$$

$$G = 1 + \sum_{p=0}\sum_{q=0} (p+q-1) x_{A_pTe_q},$$

где $X_A$, $X_{Te}$ – атомные доли металлического компонента (A = Cd, Hg) и теллура в расплаве, $x_{A_pTe_q}$ – мольные доли комплекса $A_pTe_q$ в жидкой фазе. Индексы $p$ и $q$ изменяются от $p = 0$, $q = 1$ и $q = 0$, $p = 1$, что соответствует свободным теллуру, ртути, наиболее простым комплексам $Te_2$ ($p = 0$, $q = 2$) и ATe ($p = 1$, $q = 1$), и далее следуют по возрастающей сложности составов ассоциатов. Представленные выражения являются следствием уравнений, описывающих взаимосвязь числа молей каждого компонента с их атомной и мольной долей в расплаве.

Концентрации ассоциатов связаны с концентрацией их образующих свободных элементов законом действующих масс:

$$x_A^p x_{Te}^q / x_{A_pTe_q} = K_{pq}(T), \qquad (2)$$

где $K_{pq}$ – константа диссоциации комплекса $A_pTe_q$.

В выбранном приближении полагается, что парциальные давления теллура и ртути над расплавом определяются только концентрацией их свободных атомов в жидкой фазе, а связанные в жидкофазовые ассоциаты атомы металлов и теллура не влияют на состояние газовой фазы в системе. Тогда парциальные давления летучих компонентов могут быть рассчитаны в соответствии с законом Рауля–Генри, записанному через концентрации свободных атомов кадмия, ртути, и теллура в ассоциированной жидкой фазе:

$$p_{Cd} = x_{Cd} p^0_{Cd}(T); \quad p_{Hg} = x_{Hg} p^0_{Hg}(T);$$
$$p_{Te_2} = x^2_{Te} p^0_{Te_2}(T), \qquad (3)$$

где $p^0_{Cd}$, $p^0_{Hg}$ и $p^0_{Te_2}$ – давления насыщения кадмия, ртути и двухатомного теллура при заданной температуре. В последнем выражении учтено, что теллур в газовой фазе состоит, в основном, из двухатомных молекул.

Выражения (1)–(3) записаны через концентрации соответствующих компонент расплава, т.е. в

них предполагается, что расплав ассоциатов является идеальным. Хотя на данном этапе анализа такое допущение представлялось преждевременным, все же дальнейшие расчеты показали, что в рассматриваемой ситуации, как и в случае магнитных материалов [10], идеального приближения теории вполне достаточно для описания состояния жидкой фазы.

Отметим, что в целом расплав не является идеальным раствором исходных компонентов, так как в нем присутствуют относительно стабильные комплексы. Термин идеального взаимодействия используется только по отношению к описанию энергии смешения между ассоциатами. Поэтому расчет давления паров над расплавом такой неидеальной структуры предполагает использование именно закона Рауля–Генри, а не его аналога, применимого для классического идеального раствора.

Данные по давлению насыщенных паров компонентов ($p$, атм) при высоких температурах заимствованы из [1, 11]:

$$\lg p^0_{Hg} = -3099/T + 4.920, \quad p > 0.1 \text{ атм},$$

$$\lg p^0_{Te_2} = -5960.2/T + 4.7191, \quad T > 723 \text{ K},$$

$$\lg p^0_{Cd} = -5317/T + 5.119, \quad T > 594 \text{ K}.$$

В настоящее время прямые экспериментальные сведения о комплексообразовании в расплавах $A^2B^6$ в литературе отсутствуют. Косвенные данные о том, что расплав анализируемой системы содержит, по крайней мере, два комплекса состава HgTe и $Hg_2Te_3$ получены в [12]. Этот вывод авторы получили косвенным способом, анализируя зависимости мольного объема расплава от температуры и его состава. Поэтому в работе выполнен теоретический поиск составов наиболее вероятных ассоциатов, что потребовало записи уравнений (1), (2) в общей форме через индексы составов возможных ассоциатов.

Для полного описания $p$–$T$–$x$-равновесия в двухкомпонентной системе выражения (1)–(3) должны быть дополнены уравнением равновесия кристалл–расплав. Согласно [7, 13] это выражение имеет вид:

$$\Delta S^F(T^F - T) + \int_T^{T^F} dT \int_{T^F}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT' + RT \ln \frac{x_A x_{Te}}{x_A^{St} x_{Te}^{St}} = 0, \quad (4)$$

$$\Delta C_p = C_A^L + C_{Te}^L - C_{ATe},$$

где $T^F$, $\Delta S^F$ – температура и энтропия плавления соединения ATe. Индекс "St" относится к жидкой фазе стехиометрического состава, $C_i$ – мольные теплоемкости исходных элементов в жидкой фазе и соединения.

В приведенном выражении при описании равновесия расплав-кристалл предпочтение отдано квазихимической реакции кристаллизации вида: A(l) + Te(l) = ATe(s). Отметим, что описание образования соединения из ассоциированной жидкой фазы возможно любым набором комплексов, которые в ней имеются [7]. Однако наглядность выражения (4) и опыт работы с расчетными алгоритмами [8–10] показывает, что использование концентраций свободных атомов является предпочтительным.

В качестве исходных параметров в расчетах принималось для температуры и энтропии плавления $T^F_{CdTe}$ = 1365 K, $\Delta S^F_{CdTe}$ = 8.8 э.е., $T^F_{HgTe}$ = = 943.1 K, $\Delta S^F_{HgTe}$ = 9.25 э.е. [1–3]. Разность между теплоемкостями элементов соединения в жидкой фазе и теплоемкостью кристалла оценивалась нами по данным [14]. Согласно этим данным рассматриваемая разность слабо зависела от температуры и для рассматриваемых систем составила: $\Delta C^F_{CdTe}$ = 0.98 кал/(моль K), $\Delta C^F_{HgTe}$ = = 1.88 кал/(моль K). Тогда после расчета двойного интеграла при $\Delta C^F \approx$ const, уравнение (4) принимает окончательную форму:

$$\Delta S^F(T^F - T) + \Delta C^F\left[(T - T^F) - T\ln\frac{T}{T^F}\right] + RT\ln\frac{x_{Hg}x_{Te}}{x_{Hg}^{St}x_{Te}^{St}} = 0. \quad (5)$$

Перед выполнением расчетов необходимо оговорить критерии достоверности выбора состава сложного комплекса. Это становится актуальным в связи с тем, что использование полиассоциативной модели жидкой фазы априори предполагает наличие температурной зависимости констант диссоциации. Из самых общих физических соображений представляется очевидным, что с повышением температуры общая концентрация ассоциатов в расплаве должна уменьшаться. Если бы в жидкой фазе присутствовал один комплекс, как это рассматривалось ранее [1–3], то знак энтальпии при расчете константы диссоциации по уравнению (2) был бы однозначно отрицательным, что соответствует возрастанию константы с ростом температуры. Однако при наличии в расплаве нескольких ассоциатов указанное утверждение должно быть несколько пересмотрено и обобщено. Действительно, требование уменьшения концентрации каждого ассоциата в расплаве с ростом температуры представляется чрезмерно жестким. На данном этапе анализа, при отсутствии независимого теоретического рассмотрения вопроса об энергиях образования комплексов в жидкой фазе $A^2$–$B^6$, можно ограничиться требованием уменьшения концентрации многоатомных ком-

плексов при возрастании простых с повышением температуры в системе. Это требование не является противоречивым, хотя и допускает разные знаки энтальпийных вкладов в энергию Гиббса образования комплексов. Высказанные соображения служили основой при обосновании возможности существования комплекса того или иного сложного состава.

Необходимо отметить, что при поиске функциональных зависимостей констант диссоциации от температуры проводилась соответствующая корректировка и содержания комплексов в жидкой фазе стехиометрического состава, т.е. параметров $x_i^{St}$ уравнения (4). Последние величины должны обеспечивать не только требуемый ход линии ликвидуса системы, но и описывать давление компонентов газовой фазы при температуре плавления материала. Удовлетворяющие этим требованиям значения $x_i^{St}$ имели значения $x_{Cd}^{St} =$ $= 0.0463$ мол. доли, $x_{Te}^{St} = 0.04351$ мол. доли для системы Cd–Te и $x_{Hg}^{St} = 0.2903$ мол. доли; $x_{Te}^{St} =$ $= 0.2305$ мол. доли для системы Hg–Te. Эти данные получены при совместном решении уравнений равновесия расплав–газ (3) и условий баланса компонентов расплава, когда состав жидкой фазы в уравнениях (1) соответствует стехиометрическому ($X_{Te}^{St} = X_{Cd}^{St} = X_{Hg}^{St} = 0.5$ ат. доли).

Методика поиска составов ассоциатов основывалась на найденной нами в [8, 9] закономерности о том, что положение $p$–$T$–$x$-линий системы достаточно слабо зависит от констант диссоциации, но очень сильно от состава комплексов. Процедура поиска составов преобладающих ассоциатов в расплавах Hg–Te и Cd–Te начиналась с обработки данных по фазовым равновесиям в обогащенной металлом части диаграммы состояния. Расчеты для системы Hg–Te показали, что достичь соответствия расчетов эксперименту возможно, предполагая присутствие в расплаве простейшего комплекса HgTe. Ликвидус системы Cd–Te с наличием точки перегиба в этой области диаграммы предполагает как более сложную зависимость константы диссоциации комплекса CdTe от температуры, так и учета наличия ассоциата $Cd_2Te$. Действительно, только ассоциат с высоким атомарным содержанием растворителя может присутствовать в расплаве в большом количестве и существенно влиять на положение расчетных линий равновесия. Следуя отмеченному ранее принципу возрастания концентрации комплексов сложного состава при понижении температуры, появление многоатомного комплекса в значительной концентрации предполагается при низких температурах. Согласно расчетам для удовлетворительного описания ликвидуса оказалось достаточным принять для образования комплекса CdTe следующую функциональную зависимость: $K(CdTe) =$ $= \exp(78.245 - 2.289 \times 10^5/T + 1.554 \times 10^8/T^2)$. При этом константа диссоциации комплекса $Cd_2Te$ оказалась независящей от температуры и ее значение составило $K(Cd_2Te) = 0.02$. Указанный комплекс оказывал влияние на ход линии равновесия при температурах ниже 1100 K и его концентрация становилась очень незначительной при дальнейшем повышении температуры, хотя и сказывалась на величине давления компонентов в системе.

В соответствии с соображениями общности анализа, при термодинамическом описании расплава Hg–Te в модель также был включен ассоциат $Hg_2Te$. Его присутствие сказывалось на положении ликвидуса системы при $t \le 400$°C. Как будет показано далее, это оказалось также необходимым для точного описания низкотемпературного ликвидуса системы Cd–Hg–Te в обогащенной металлами части диаграммы. Найденные значения параметров диссоциации в системе Hg–Te составили: $K(HgTe) =$ $= \exp(-7.372 + 5591/T)$, $K(Hg_2Te) = 0.6$.

Принципиальные трудности стали возникать при описании $p$–$T$–$x$-равновесия в обогащенной теллуром части диаграммы. Расчеты фазовых равновесий для системы Hg–Te с учетом, помимо HgTe, только комплекса $HgTe_2$, а затем и $HgTe_3$ не привели к успеху, даже при существенной вариации констант диссоциации. Неплохое соответствие экспериментам достигалось в предположении наличия в расплаве комплексов $Te_2$, HgTe и $HgTe_2$. Наибольшая ошибка в расчетах линии ликвидуса наблюдалась при $X_{Te} \approx 0.6$–$0.7$ ат. доли. Устранить ее оказалось возможным только с использованием резких и экстремальных температурных зависимостей параметров диссоциации комплексов, что лишено физического обоснования. Окончательное решение о неприменимости такого ассоциативного состава расплава было принято после реализации попыток описать фазовые равновесия в системе Cd–Te в обогащенной теллуром его части. Расчеты показали, что подобным набором комплексов описать экспериментальные данные по ликвидусу системы в окрестности температуры плавления материала для обогащенного теллуром расплава невозможно. Единственным выходом из складывающейся ситуации, который не противоречит модели ассоциированной жидкой фазы, связывался с введением в рассмотрение еще одного комплекса. Наиболее подходящим в такой ситуации является комплекс вида $A_2Te_3$. Этот ассоциат должен быть многочисленным в расплаве при его составах, близких к эквиатомному, и обеспечить резкость спада линии ликвидуса при сохранении необходимого давления компонентов в системе. Отметим, что именно высокая степень ассоциации жидкой фазы является атрибутом появления резкого сингулярного максиму-

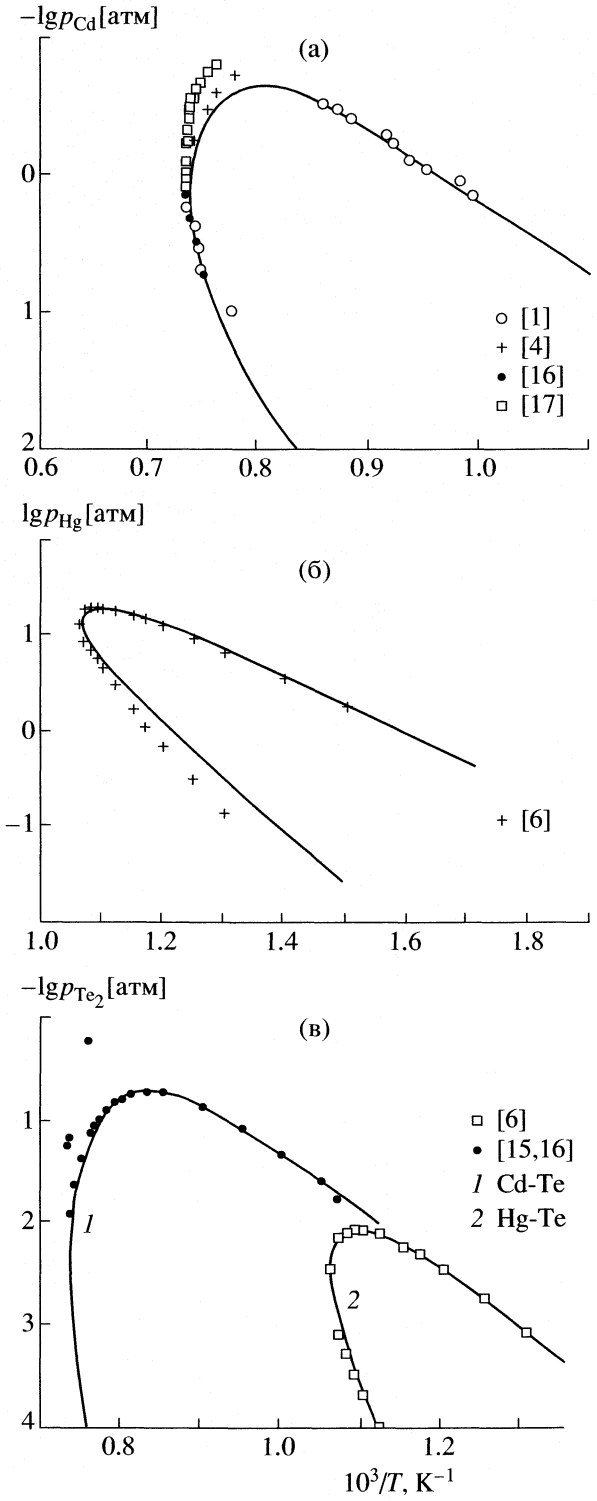



**Рис. 2.** Зависимости парциальных давлений кадмия, ртути и теллура от температуры вдоль ликвидуса систем Cd–Te (а, в) и Hg–Te (б, в). Точки – экспериментальные данные.

ма на линии ликвидуса систем вблизи температуры плавления [7].

Накопленный опыт расчетов с комбинациями комплексов в указанных расплавах позволил сделать следующий вывод относительно наиболее вероятного ассоциативного состава жидкой фазы. Согласно полученным данным расплав может быть представлен, как минимум, следующей комбинацией ассоциатов: ATe, $A_2Te$, $A_2Te_3$, $ATe_2$, а также свободными атомами металлов и теллура. Именно такой набор комплексов обеспечивал необходимый диапазон вариации решения системы (1)–(4) за счет изменения $K_{pq}$ в окрестности экспериментальных данных. Обработка экспериментальных данных по ликвидусу систем в теллуровой части диаграммы позволили найти следующие зависимости для констант диссоциации:

$$K(Cd_2Te_3) = \exp(120.51 + 1.817 \times 10^8/T^2 - 3.12 \times 10^5/T),$$

$$K(CdTe_2) = \exp(5.56 + 7.314 \times 10^6/T^2 - 1.828 \times 10^4/T),$$

$$K(Hg_2Te_3) = \exp(76.25 + 5.64 \times 10^7/T^2 - 1.36 \times 10^5/T),$$

$$K(HgTe_2) = \exp(53.987 + 2.81 \times 10^7/T^2 - 8.004 \times 10^4/T).$$

На рис. 1, 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по ликвидусам и давлениям компонентов вдоль линии трехфазного равновесия в системах. Можно утверждать, что модель полиассоциативных растворов и найденный набор термодинамических функций, в целом, обеспечивает хорошее соответствие теории эксперименту. Сказанное в наименьшей степени относится к данным по давлению ртути в обогащенной теллуром части диаграммы состояния (рис. 2б). Но даже это расхождение не превышает 10–15 K, что вполне приемлемо для термодинамических расчетов. Необходимо также отметить, что трудности в теоретическом описании равновесного давления ртути над расплавом отмечались и авторами работ [2, 3]. В этих работах достичь удовлетворительного соответствия эксперименту по рассматриваемому параметру удалось только с привлечением представлений о летучести этого компонента.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости концентраций комплексов в расплаве вдоль ликвидуса системы Cd–Te. Из рис. 3 следует, что преобладающим комплексом в жидкой фазе является комплекс CdTe, и именно он определяет основные параметры линий трехфазного равновесия в системе. Как и ожидалось, наиболее сложная картина взаимодействия ассоциатов наблюдается в обогащенной теллуром части диаграммы состояния. Именно здесь начинают в значительной концентрации появляться комплексы $Cd_2Te_3$ и $CdTe_2$. При этом концентрационная зависи-

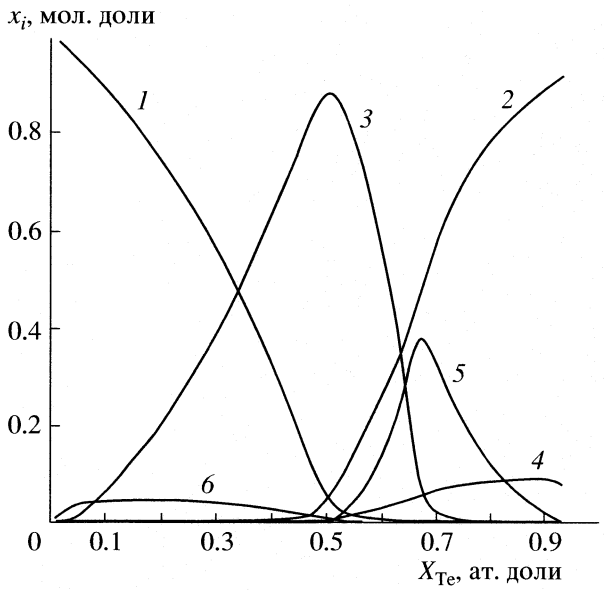



**Рис. 3.** Содержание ассоциатов в расплаве вдоль ликвидуса системы Cd–Te: *1* – Cd, *2* – Te, *3* – CdTe, *4* – $CdTe_2$, *5* – $Cd_2Te_3$, *6* – $Cd_2Te$.

мость для комплексов $Cd_2Te$, $CdTe_2$, $Cd_2Te_3$ имеет экстремальный характер с максимумами приходящимися на состав жидкой фазы соответствующий соотношением атомов в формуле ассоциата. Значительное содержание многоатомных комплексов на рис. 3 подтверждает, что для обеспечения ассиметрии ликвидуса систем относительно эквиатомного состава применение в анализе комплексов сложного состава является необходимым.

Таким образом, в работе доказана применимость модели полиассоциативных растворов к описанию термодинамического состояния расплава и фазовых равновесий в системах Hg–Te, Cd–Te. Найдены составы комплексов и параметры их образования, а также предложена теоретическая основа для построения линий $p$–$T$–$x$-равновесий в системе Cd–Hg–Te.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tung T., Su C.-H., Liao P.-K., Brebrick R.F.* // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. № 1. P. 117.
2. *Brebrick R.F.* // J. Crystal Growth. 1988. V. 86. P. 39.
3. *Tung T., Golonka L., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 451.
4. *Lorenz M.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 939.
5. *Harman T.C.* // J. Electron. Mater. 1980. V. 9. № 6. P. 945.
6. *Brebrick R.F., Strauss A.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 989.
7. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1980. 559 с.
8. *Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Kavertsev S.V. et al.* // Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectronics. 2002. V. 5. № 4. P. 378.
9. *Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Kavertsev S.V. et al.* // Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectronics. 2003. V. 6. № 1. P. 23.
10. *Лынин С.А., Москвин П.П., Пшеничнов Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2310.
11. *Schwartz J.P., Tung T., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 438.
12. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 218.
13. *Jordan A.S., Ilegems M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 4. P. 329.
14. Справочник химика / Под ред. В. П. Никольского, О. Н. Григорьева, М. Г. Пежина и др. М.: Химия, 1962. Т. 1.
15. *Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 2014.
16. *Su C.-H., Liao P.-K., Tung T., Brebrick R.F.* // High Temperature Science. 1981. V. 14. P. 181.
17. *De Nobel D.* // Phillips Res. Rep. 1959. V. 14. P. 361.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1568–1573*

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

*УДК 621.315:548.52:541.123*

# ПОЛИАССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВА И *p–T–x*-ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Cd–Hg–Te

**© 2006 г. П. П. Москвин*, Л. В. Рашковецкий****

**Житомирский государственный технологический университет, Украина*

*E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua*

***Национальная академия наук Украины, Институт физики полупроводников, Киев*

Поступила в редакцию 28.10.2005 г.

В рамках модели полиассоциативных растворов показано, что эффекты смешения в расплаве системы Cd–Hg–Te описываются присутствием ассоциатов CdHgTe и $CdHgTe_3$. Описаны *p–T–x*-равновесия в трехкомпонентной системе в широком интервале температур. Результаты сопоставлены с экспериментом.

В [1] полиассоциативная модель жидкой фазы с успехом применена для описания фазовых равновесий в двухкомпонентных системах Cd–Te, Hg–Te. В настоящей работе модель полиассоциированных растворов распространена на описание *p–T–x*-равновесий в трехкомпонентной системе Cd–Hg–Te.

Наличие двух металлических компонентов в жидкой фазе Cd–Hg–Te предполагает появление специфических, характерных для трехкомпонентной системы видов ассоциатов. Следуя апробированному на двухкомпонентных системах ассоциативному составу расплава, и в приближении, когда в расплаве существуют только комплексы с двумя металлическими атомами вида $A_2Te_3$ и $A_2Te$, можно допустить, что в рассматриваемом трехкомпонентном расплаве должны присутствовать ассоциаты $CdHgTe_3$ и CdHgTe. Согласно методу квазихимических реакций для образования указанных комплексов следует записать:

$$K_{CdHgTe_3}(T) = x_{Cd}x_{Hg}x_{Te}^3/x_{CdHgTe_3}, \qquad (1)$$

$$K_{CdHgTe}(T) = x_{Cd}x_{Hg}x_{Te}/x_{CdHgTe},$$

где $x_{CdHgTe_3}$ и $x_{CdHgTe}$ – концентрация комплексов $CdHgTe_3$ и CdHgTe в расплаве; $K_{CdHgTe_3}(T)$ и $K_{CdHgTe}(T)$ – константы диссоциации комплексов.

Уравнения баланса вещества в трехкомпонентной жидкой фазе при наличии всех перечисленных ранее комплексов и с учетом ассоциатов $CdHgTe_3$, CdHgTe принимают вид [2–7]:

$$X_{Cd}G - x_{CdTe} - x_{CdTe_2} - 2(x_{Cd_2Te_3} + x_{Cd_2Te}) - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_3} - x_{Cd} = 0,$$

$$X_{Hg}G - x_{HgTe} - x_{HgTe_2} - 2(x_{Hg_2Te_3} + x_{Hg_2Te}) - x_{CdHgTe} - x_{CdHgTe_3} - x_{Hg} = 0,$$

$$X_{Te}G - x_{HgTe} - x_{CdTe} - x_{CdHgTe} - 2(x_{HgTe_2} + x_{CdTe_2}) - x_{Hg_2Te} - x_{Cd_2Te} - 3(x_{Hg_2Te_3} + x_{Cd_2Te_3} + x_{CdHgTe_3}) - x_{Te} = 0, \qquad (2)$$

$$G = 1 + x_{CdTe} + x_{HgTe} + 2(x_{CdTe_2} + x_{HgTe_2} + x_{Cd_2Te} + x_{Hg_2Te} + x_{CdHgTe}) + 4(x_{Cd_2Te_3} + x_{Hg_2Te_3} + x_{CdHgTe_3}),$$

$$X_{Te} + X_{Hg} + X_{Cd} = 1, \quad \sum_{i=1}^{13} x_i = 1,$$

где $X_{Hg}$, $X_{Te}$, $X_{Cd}$ – атомные доли ртути, теллура и кадмия в расплаве, $x_{Hg_pTe_q}$, $x_{Cd_pTe_q}$ – мольные доли комплексов состава $Hg_pTe_q$ и $Cd_pTe_q$ в жидкой фазе.

Представленные формулы являются следствием уравнений, описывающих взаимосвязь числа молей каждого комплекса с атомной и мольной долей компонентов в расплаве. Таким образом, в разработанной модели расплав Cd–Hg–Te состоит из следующих ассоциатов: HgTe, $Hg_2Te$, $HgTe_2$, $Hg_2Te_3$, CdTe, $Cd_2Te$, $Cd_2Te_3$, $CdTe_2$, $CdHgTe_3$, CdHgTe и свободных атомов Cd, Hg, Te. Общее количество частиц в расплаве равно 13.

В рамках принятой модели давление компонентов расплава связано с концентрацией неассоциированных атомов кадмия, ртути и теллура и рассчитывается, как и ранее, в соответствии с законом Рауля–Генри.

Уравнения гетерофазного равновесия между трехкомпонентной жидкой и твердой фазами согласно теории регулярных растворов и полиассоциативной модели строения расплава имеют вид [2, 3, 5–8]:

$$\Delta S^{F}_{CdTe}(T^{F}_{CdTe} - T)/RT + \\ + \Delta C^{F}_{Cd-Te}\left[(T - T^{F}_{CdTe}) - T\ln\frac{T}{T^{F}_{CdTe}}\right]/RT + \\ + \ln\left(\frac{x_{Cd}x_{Te}}{x^{St}_{Cd}x^{St}_{Te}}\right) = \ln\gamma_{CdTe}x^{S}_{CdTe},$$

$$\Delta S^{F}_{HgTe}(T^{F}_{HgTe} - T)/RT + \\ + \Delta C^{F}_{Hg-Te}\left[(T - T^{F}_{HgTe}) - T\ln\frac{T}{T^{F}_{HgTe}}\right]/RT + \\ + \ln\left(\frac{x_{Hg}x_{Te}}{x^{St}_{Hg}x^{St}_{Te}}\right) = \ln\gamma_{HgTe}x^{S}_{HgTe}, \qquad (3)$$

$$RT\ln\gamma_j = \alpha^{S}(1 - x^{S}_{j})^2, \quad j = CdTe, HgTe,$$

$$x^{S}_{HgTe} + x^{S}_{HgTe} = 1,$$

где $\Delta S^{F}_{j}$, $T^{F}_{j}$ – энтропии и температуры плавления исходных соединений, $\gamma_j$ – коэффициент активности компонента $j$ в твердой фазе; индекс "St" относится к жидкой фазе стехиометрического состава.

Для моделирования состояния твердой фазы и расчета фазовой диаграммы необходима количественная информация о параметре твердофазного взаимодействия между кадмием и ртутью в металлической подрешетке твердого раствора $\alpha^{S}$. Этот параметр, как и параметры $K_{CdHgTe_3}$, $K_{CdHgTe}$, следует рассматривать как подгоночные, определяемые по наилучшему соответствию расчетов по $p$–$T$–$x$-равновесиям эксперименту в трехкомпонентной системе.

Поиск неизвестных термодинамических функций начинался с обработки экспериментальных данных по квазибинарному сечению диаграммы состояния. Для этой части диаграммы имеются вполне надежные и обширные данные по ликвидусу и солидусу системы [9–12] и несколько экспериментальных результатов по давлению паров компонентов над расплавом [12]. На первом этапе анализа предполагалось, что явления смешения между Cd и Hg можно описать только образованием комплекса $CdHgTe_3$. Основанием такого предположения служил тот факт, что именно комплексы вида $A_2Te_3$ являются наиболее многочисленными наряду с ATe, в окрестности температур плавления исходных бинарных компонентов системы. Однако расчеты показали, что, даже при значительной вариации параметра диссоциации указанного комплекса, описать ликвидус системы, даже приближаясь к экспериментальным данным, невозможно. Такой результат означал, что комплекс состава $CdHgTe_3$ не может быть единственным ассоциатом, ответственным за эффекты смешения компонентов в тройном расплаве. Расчетные данные попадали в окрестность экспериментальных результатов, если в модели также учитывалось присутствие комплекса CdHgTe. Согласно расчетам ликвидус проходит в окрестности экспериментов при $K_{CdHgTe} \approx (3–5) \times 10^{-4}$. При такой величине параметра диссоциации максимальная концентрация указанного комплекса находится на уровне 0.25 мол. доли, что достаточно много.

Для описания солидуса системы, в качестве первого приближения, выбрано допущение, что состояние твердой фазы близко к идеальному, т.е. значение параметра $\alpha^{S}$ в уравнении (3) незначительно отличается от нуля. Такой диапазон значений искомого параметра не противоречит данным [5–7] и представляется вполне приемлемым с теоретических позиций модели регулярных растворов [13]. Действительно, незначительное различие в периодах кристаллической решетки исходных компонентов смешения (CdTe и HgTe) предполагает малый вклад упругой компоненты энергии смешения в общую энергию твердой фазы. Известно, что именно эта составляющая дает основной вклад в избыточную энергию смешения компонентов в твердой фазе [12]. Расчеты показали, что удовлетворительное описание линий равновесия при температурах квазибинарного разреза достигается при следующих значениях искомых параметров: $\alpha^{S} \approx -1500$ кал/моль, $K_{CdHgTe} \approx 3 \times 10^{-4}$ и $K_{CdHgTe_3} \approx 5 \times 10^{-3}$.

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные [6, 9–12] по квазибинарному сечению системы Cd–Hg–Te. Наблюдается хорошее соответствие расчетов экспериментальным результатам. Там же совместно с экспериментами [12] приведены данные по общему (на практике это $p_{Hg}$) давлению компонентов над расплавом вдоль рассматриваемого сечения. Учитывая невысокую точность измерений давлений компонентов при высоких температурах, соответствие расчетов эксперименту в этой ситуации можно признать вполне удовлетворительным.

Анализ ассоциативного состава расплава вдоль линии ликвидуса рассматриваемого сечения показывает, что ход линии равновесия, в основном, определяется содержанием в расплаве комплексов HgTe, CdTe, $Hg_2Te_3$, $Cd_2Te_3$, CdHgTe, $CdHgTe_3$. Необходимо отметить, что содержание комплексов, ответственных за эффекты смешения металлических компонентов, значительно и соизмеримо с концентрацией ассоциатов, существующих в исходных двухкомпонентных фазах. Последнее можно трактовать как наличие существенного отклонения поведения смешиваемых жидких компонентов от предсказываемого моделью идеальных растворов, ходя сама форма линий квазибинарного сечения является традиционной. Последний факт иногда трактуется как свидетельство близости термодинамического состояния системы к со-

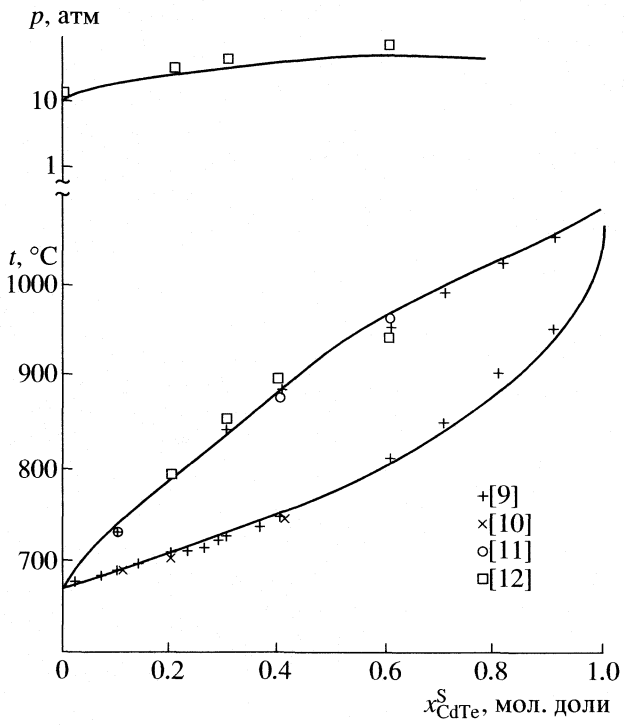



**Рис. 1.** Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Cd–Hg–Te. Точки – экспериментальные данные [9–12]. Показано также суммарное давление компонентов (давление ртути) вдоль квазибинарного сечения диаграммы состояния системы Cd–Hg–Te. Экспериментальные данные по давлению взяты из [12].

стоянию, описываемому моделью идеальных растворов. Такое утверждение не находит своего подтверждения нашими расчетами.

Поиск температурных зависимостей констант диссоциации $K_{CdHgTe}$, $K_{CdHgTe_3}$ и параметра твердофазного взаимодействия $\alpha^S(T)$ осуществлялся путем обработки низкотемпературных экспериментальных данных по фазовым равновесиям как для обогащенной металлами части диаграммы, так и в ее теллуровом углу.

Предварительные расчеты показали, что линии равновесия на диаграмме состояния смещаются одинаковым образом при вариации содержания каждого из ассоциатов, ответственных за эффекты смешения в тройной системе. Это означает, что увеличение содержания в расплаве каждого из комплексов CdHgTe или $CdHgTe_3$ приводит к снижению температуры ликвидуса системы при одном и том же общем содержании компонента в жидкой фазе. Этот результат соответствует теоретическому анализу поведения ликвидуса простых систем в зависимости от степени диссоциации жидкой фазы [4]. Действительно, увеличение концентрации комплексов в жидкой фазе смещает линию ликвидуса в область более концентрированных расплавов, уменьшая расстояние между ней и линией солидуса. Эти положения позволяют выделить области составов расплава, где влияние каждого из ассоциатов на положение низкотемпературного ликвидуса оказывается определяющим. Действительно, комплекс с большим содержанием теллура $CdHgTe_3$ должен содержаться в большей концентрации в расплаве, обогащенной металлоидным компонентом. Поэтому параметры его образования следует искать, основываясь на экспериментальных данных о межфазных равновесиях в обогащенной теллуром области диаграммы. В то же время влияние комплекса CdHgTe должно существенней сказываться на ходе линий равновесия в обогащенной металлом части диаграммы, где его условия формирования предпочтительней. Эти соображения позволили определить температурные зависимости констант диссоциации без привлечения громоздких математических процедур. Температурные зависимости искомых параметров, найденные указанным способом, имеют вид:

$$\alpha^S_{CdTe\cdot HgTe}, \text{ кал/моль} = 2320 - 3.18T,$$

$$K(CdHgTe) = \exp(-5.52 + 5000/T),$$

$$K(CdHgTe_3) = \exp(-7.02 - 2653/T).$$

Найденные термодинамические параметры совместно с данными о параметрах комплексообразования в исходных расплавах [1] позволили выполнить расчеты линий ликвидуса и солидуса системы Cd–Hg–Te в широком температурном интервале. Основные результаты расчетов представлены на рис. 2–5. На рис. 2, 3, совместно с экспериментальными данными [6, 14–16], приведены расчетные ликвидусы системы Cd–Hg–Te для различных сечений диаграммы состояния и при разных температурах в обогащенной теллуром ее части. Если принять во внимание существенный разброс между экспериментальными данными различных авторов, который особенно отчетливо наблюдается на рис. 3, например, для ликвидуса системы при 500 и 550°C, то соответствие расчетов эксперименту можно признать вполне удовлетворительным.

Более сложная ситуация наблюдается при сопоставлении расчетов экспериментальным данным по взаимосвязи состава осажденных слоев с составом исходной жидкой фазы (рис. 4). Такого рода экспериментальные данные, как правило, получают, анализируя данные по кристаллизации твердого раствора методами жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ). Из рис. 4 следует, что экспериментальные данные группируются, в основном, около соответствующих расчетных линий солидуса, хотя точность в описании поведения системы по этому параметру все же не столь высока, даже принимая во внимание существенный разброс между экспериментальными данными разных авторов. Сказанное в отношении экспериментальных данных от-

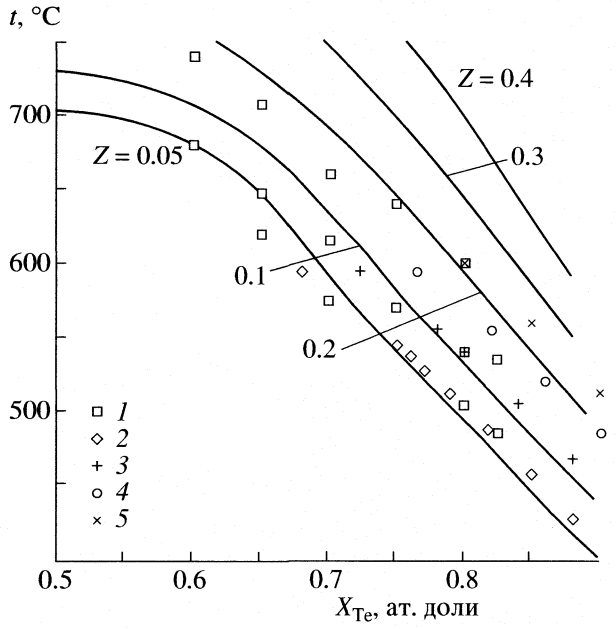



**Рис. 2.** Температура ликвидуса системы Cd–Hg–Te в зависимости от содержания теллура в расплаве для разных значений параметра $Z = X_{Cd}/(X_{Cd} + X_{Hg})$ при $Z = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; *1* – данные сняты с графика работы [6]; *2*, *3*, *4*, *5* – данные [14] для $Z = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно.

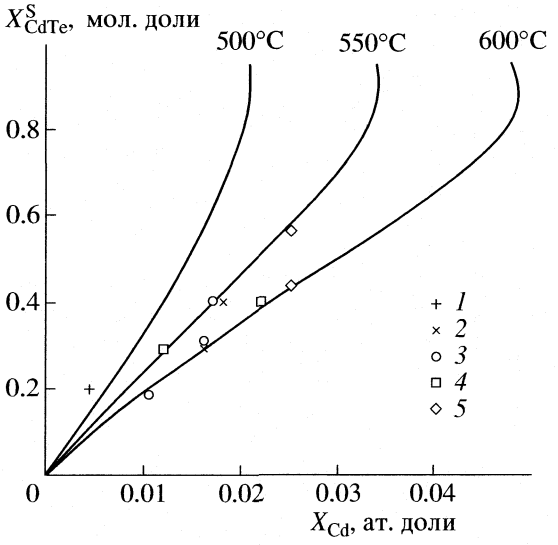



**Рис. 4.** Зависимости содержания кадмия в твердом растворе от его концентраций в исходной жидкой фазе: *1* – данные [16] для 450°C; *2*, *3* – данные [15, 17] соответственно для 500°C; *4*, *5* – данные [14] для 550°C.

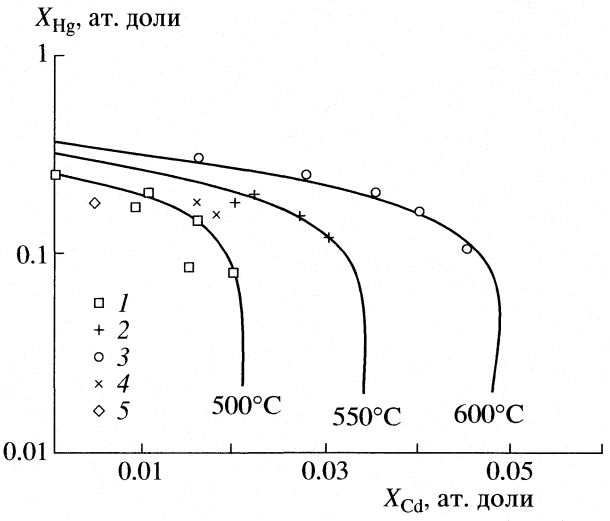



**Рис. 3.** Низкотемпературный ликвидус системы Cd–Hg–Te в обогащенной теллуром части диаграммы состояния: *1*, *2*, *3* – данные работы [14] для 500, 550, 600°C соответственно; 4, 5 – данные [15, 16] соответственно для 500°C.

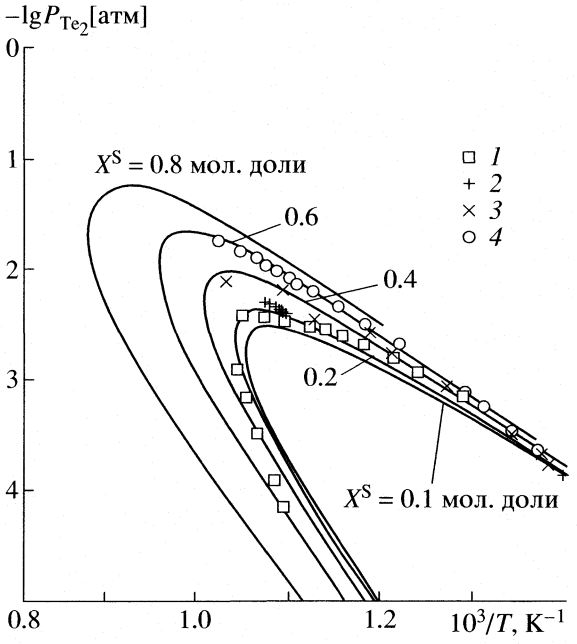



**Рис. 5.** Давление теллура вдоль линии трехфазного равновесия для различных составов твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($X^S_{CdTe} = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ мол. доли): *1*, *2*, *3*, *4* – экспериментальные данные [7, 18] для $X^S_{CdTe} = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ мол. доли соответственно.

носится, в первую очередь, к практическому совпадению результатов, полученных разными авторами, в существенно различающихся температурных условиях. В качестве примера можно сравнить данные [14] с результатами [17], когда практически из одного и того же расплава кристаллизуют материал одинакового состава при температурах, отличающихся почти на 30–50 K. Такая ситуация позволяет не спешить с критическими выводами о применимости модели полиассо-

циативных растворов к описанию линии солидуса в системе, а требует более тщательного рассмотрения вопроса применимости равновесного приближения к описанию экспериментальных данных, полученных методами ЖФЭ. Действительно, при сопоставлении расчетов по диаграмме состояния в многокомпонентных системах с экспериментальными данными, необходимо проявлять особую осторожность. Многочисленные факторы, действующие на ростовую систему в реальном кристаллизационном процессе, могут служить причиной несоответствия равновесной модели фазообразования экспериментальным данным [13].

Важнейшим из них является отсутствие термодинамического равновесия между подложкой и расплавом, которое инициирует рост новой фазы. Отсутствие непосредственного контроля температуры ликвидуса исходного расплава ответственно за разные величины его переохлаждения. Последнее ответственно за различные скорости роста слоев в каждом конкретном технологическом процессе и вполне естественно обеспечивает осаждение слоев различного состава. Подтверждением значительности такого рода кинетических эффектов служат достаточно высокие значения равновесных коэффициентов распределения основных компонентов твердого раствора, которые следуют из наших расчетов и подтверждаются экспериментально.

Так для равновесного парциального коэффициента распределения, например кадмия, определяемого как $K^0_{Cd} = X^{SO}_{CdTe}/2X^{LO}_{Cd}$, где $X^{SO}_{CdTe}$, $X^{LO}_{Cd}$ – равновесные концентрации кадмия в твердой и жидкой фазе (множитель 2 появляется при пересчете мольных долей в атомные), можно получить величину $K^0_{Cd}$ на уровне 30–80. При таком большом коэффициенте распределения диффузионные ограничения в скорости подвода вещества к фронту роста могут его существенно уменьшить. Эффект трансформации равновесного коэффициента распределения в эффективный в соответствии с моделью диффузионно ограниченной кристаллизации, проанализирован нами в [13] применительно к системе Ga–In–P–As. Расчеты [13] показали, что замедленность подвода вещества к фронту роста может уменьшить величину коэффициента распределения в несколько раз. Если принять к сведению достаточно высокую вязкость теллурового расплава, то отмеченный эффект может оказаться существенным и его учет может обеспечить соответствие расчетов состава растущей фазы экспериментальным данным. Указанный фактор может служить пояснением невысокой точности описания экспериментальных результатов по солидусу системы (рис. 4).

Не менее важным фактом, оказывающим существенное влияние на состав эпитаксиальных слоев, могут быть механические напряжения в пленке, которые обусловлены наличием несоответствия периода кристаллической решетки слоя и массивной подложки. Этот эффект, известный в литературе как эффект стабилизации состава [12], влияет как на состав растущего твердого раствора, так и на температуру фазового равновесия в связи с появлением контактного переохлаждения в системе. В полном объеме этот эффект описывается когерентной диаграммой состояния, которая учитывает вклад упругой составляющей энергии в общее условие гетерофазного равновесия [13]. Иными словами оценить величину смещения точек межфазного равновесия из-за указанного явления возможно только, сопоставляя расчетные данные, полученные на основе уравнений традиционной диаграммы состояния и когерентной. На настоящем этапе анализа процессов жидкофазовой эпитаксии в системе трудно однозначно оценить вклад этого фактора в изменение состава растущей упруго напряженной пленки. В то же время о том, что этот вклад может быть незначительным, свидетельствует малое различие периодов кристаллических решеток смешиваемых компонентов твердого раствора, которое не превышает 0.32%, а так же то обстоятельство, что согласно нашим данным и данным [5–7, 17] по $\alpha^S$, этот параметр находится в интервале значений от –1500 до 2000 кал/моль. Такая величина приведенной избыточной энергии смешения $\alpha^S$ не обеспечивает близость состояния твердой фазы к границе спинодального распада. Известно, что эффект стабилизации состава наиболее значителен, когда твердая фаза является термодинамически неустойчивой [13]. Исходя из отмеченных фактов на данном этапе расчетов можно допустить, что указанный эффект не должен существенно уводить систему от состояния термодинамического равновесия. Исходя из высказанных соображений и учитывая значительный разброс экспериментальных данных, описание низкотемпературного солидуса системы в обогащенной теллуром части диаграммы можно признать удовлетворительным.

На рис. 5 представлены температурные зависимости парциального давления теллура вдоль линий *p–T–x*-равновесий от состава твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$. Принимая во внимание значительный разброс экспериментальных данных [7, 18] и не высокую достоверность их определения при высоких температурах, соответствие расчетов эксперименту можно признать удовлетворительным.

Таким образом, можно утверждать, что модель полиассоциативных растворов с найденными в работе параметрами удовлетворительно описывает *p–T–x*-равновесия в системе Cd–Hg–Te, а полученные с ее помощью данные могут служить в качестве первого приближения для выбора условий кристаллизации твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ заданного состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Москвин П.П., Рашковецкий Л.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1562.
2. *Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Kavertsev S.V. et al.* // Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectronics. 2002. V. 5. № 4. P. 378.
3. *Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Kavertsev S.V. et al.* // Ibid. 2003. V. 6. № 1. P. 23.
4. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1980. 559 с.
5. *Su C.-H., Liao P.-K., Tung T., Brebrick R.F.* // Higt Temperature Science. 1981. V. 14. P. 181.
6. *Tung T., Su C.-H., Liao P.-K., Brebrick R.F.* // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. № 1. P. 117.
7. *Brebrick R.F.* // J. Crystal Growth. 1988. V. 86. P. 39.
8. *Jordan A.S., Ilegems M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 4. P. 329.
9. *Lehoczky A., Szofran F.* // J. Electron. Mater. 1981. V. 10. № 6. P. 1131.
10. *Tung T., Golonka L., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 451.
11. *Blair J., Newnham R.* Metallurgy of Elemental & Compound Semiconductors. N.Y.: Interscience, 1961. P. 393.
12. *Steininger J.* // J. Electron. Mater. 1976. V. 5. P. 299.
13. *Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С.* Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 174 с.
14. *Harman T.C.* // J. Electron. Mater. 1980. V. 9. № 6. P. 945.
15. *Bowers J.E., Schmit J.L., Speerschneider C.J., Maciolek R.B.* // IEEE Trans. Electron. Devices. 1980. V. ED27. № 1. P. 25.
16. *Wang C.C., Shin S.H., Chu M., Lanir M., Vanderwyck A.H.B.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 1. P. 175.
17. *Kikuchi R.* // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. № 1. P. 129.
18. *Schwartz J.P., Tung T., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 438.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1574–1576*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 546.661:535.37*

# РЕАКЦИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НИТРАТА ЕВРОПИЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

**© 2006 г. И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, Ю. М. Николенко, В. Г. Курявый**

*Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток*

*E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 14.07.2005 г.

Методами рентгеноэлектронной, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии изучены механохимические реакции синтеза нитрата европия с 1,10-фенантролином. Показано, что после двух минут механоактивации образуются нитрат европия с 1,10-фенантролином и вода. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что процесс координации нитрата европия и 1,10-фенантролина в ходе механоактивации сопровождается уменьшением энергии связи Eu $4d_{5/2}$. Обнаружено изменение состава поверхности образцов в результате интенсивных механохимических превращений. Изучено изменение форм и размеров частиц реакционной смеси и морфологической поверхности частиц до и после механообработки в шаровой мельнице.

Механосинтез нитрата европия с 1,10-фенантролином описан нами в [1]. Данная работа посвящена изучению этого процесса методами рентгеноэлектронной, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нитрата европия с 1,10-фенантролином использовали следующие реактивы марки "ч.": шестиводный нитрат европия, 1,10-фенантролин. Механическую активацию проводили на центробежно-планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением при комнатной температуре в барабанах, футерованных корундом при использовании керамических шаров диаметром 5 мм и частоте общего вращения 1000 об/мин. Загрузка смеси шаров и навески составляла 10 г. Объем используемых барабанов 150 $см^3$. Для проведения механической активации в барабаны загружали взвешанные количества нитрата европия, 1,10-фенантролина и керамической насадки. Барабаны вставляли в реактор центробежно-планетарной мельницы и подвергали вибрации с частотой 50 Гц в течение 0.5–5 мин. Через определенное время реактор вскрывали и отделяли реакционную смесь. Полученный продукт промывали неоднократно водно-этанольным раствором, затем сушили на воздухе при комнатной температуре. В дальнейшем эти соединения использовали для физико-химических исследований.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре Specord-75 IR, спектры люминесценции – на спектрофотометре СДЛ. Рентгеноэлектронные измерения энергий связывания 1*s*-электронов углерода, кислорода, азота и 4*d*-электронов европия проводили при комнатной температуре на спектрометре ЭС 2401 с использованием Mg$K_\alpha$-излучения. Калибровка спектров проведена по линии C1*s* (285.0 эВ). Точность определения энергии связи составляла

Энергии связи внутренних электронов (эВ) в разнолигандных комплексах европия (τ – время взаимодействия)

| Система | τ, мин | C1*s* | Eu 4 $d_{5/2, 3/2}$ | N1*s* |
|---|---|---|---|---|
| $Eu(NO_3)_3 \cdot 2Phen$ | 0 | 285.0 | 136.5 | 399.2 |
| | | | 142.2 | 406.7 |
| $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2Phen$ | 0.5 | 285.0 | 136.7 | 399.3 |
| | | | 142.1 | 406.7 |
| $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2Phen$ | 0.75 | 285.0 | 136.7 | 399.3 |
| | | | 142.4 | 406.8 |
| $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2Phen$ | 1 | 285.0 | 136.2 | 399.2 |
| | | | 141.9 | 406.6 |
| $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2Phen$ | 2 | 285.0 | 136.4 | 399.3 |
| | | | 142.1 | 406.6 |

* В водно-органической среде.

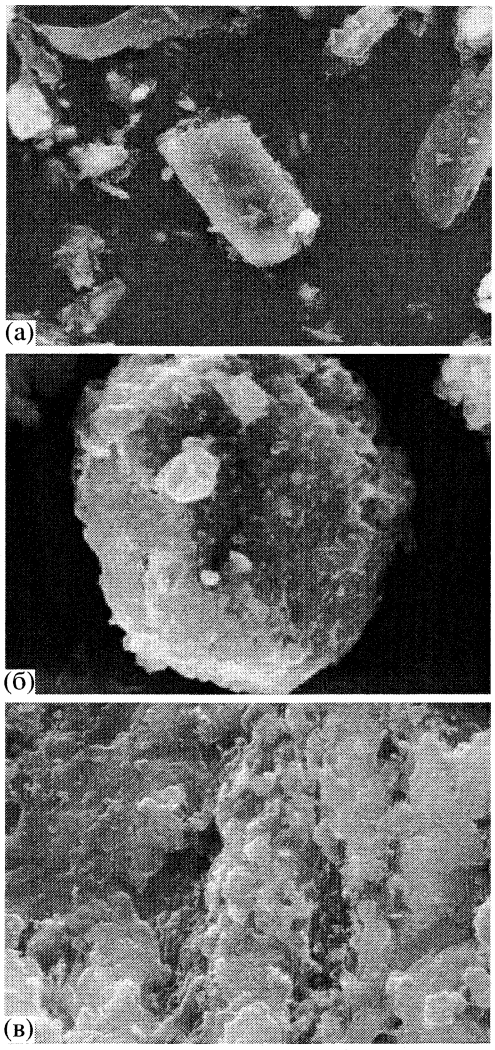
0.1 эВ. Морфологическое строение порошков изучали при помощи электронного микроскопа марки LEO 430.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгеноэлектронной спектроскопии показывают, что в ходе механоактивации реакционной смеси (шестиводного нитрата европия и 1,10-фенантролина) в течение определенного времени происходит перераспределение электронных плотностей на атомах европия, азота (таблица). Как видно из таблицы, при изменении времени механоактивации от 30 с до 2 мин наблюдается уменьшение энергии связи остовных электронов Eu $4d_{5/2}$ по сравнению с начальными пробами (перемешивание 30–45 с), что указывает на некоторое уменьшение положительного заряда на центральном атоме европия при присоединении 1,10-фенантролина. Энергия связи N1*s* в реакционных пробах в ходе механоактивации изменяется незначительно. Отметим, что после 2 мин механообработки энергии связывания остовных электронов Eu $4d_{5/2}$ нитрата европия с 1,10-фенантролином при традиционном способе синтеза и в методе механохимии совпадают, что указывает на чистоту комплексного соединения европия.

Сравнение ИК-спектров исходных реагентов со спектрами полученных проб после 0.5–1.5 мин механоактивации показывает их существенное отличие от ИК-спектров исходных лигандов. Это отличие заключается в заметном сдвиге и изменении интенсивности и характера полос в области 700–1400 и 1600–1700, 3110–3550 $см^{-1}$. Наличие нитратогрупп в составе реакционной смеси на начальных стадиях механоактивации (30, 45 с) показывает существование интенсивной полосы в области 1300 $см^{-1}$, полос средней интенсивности при 827, 1040 $см^{-1}$. Отнесение полос производили на основании литературных данных [1–3]. В пробах после 1.5 мин механоактивации интенсивность этих полос несколько увеличивается, что связано, вероятнее всего, с увеличением удельной площади поверхности образцов. На присутствие 1,10-фенантролина в реакционной смеси указывают полосы поглощения в ИК-спектре в интервале 950–1250 $см^{-1}$, обусловленные деформационными колебаниями CH-групп и колебаниями колец о-фенантролина [4].

Следует отметить, что после 2 мин механоактивации интенсивность полос 749, 826, 1040 $см^{-1}$, относящихся к нитратогруппе, значительно уменьшилась, а полосы деформационных колебаний CH-групп и колебаний колец *о*-фенантролина сместились на 8–10 $см^{-1}$ в сторону бóльших частот по сравнению с полосами начальных проб механохимического синтеза и практически полностью совпадают с полученными в ИК-спектре комплекса нитрата европия с 1,10-фенантролином, синтезированного традиционным способом из водно-этанольных растворов. Это, по-видимому, указывает на то, что только после 2 мин механоактивации образуется само соединение – нитрат европия с 1,10-фенантролином. Интересно отметить, что в ИК-спектрах начальных проб образцов присутствовали полосы деформационных и валентных колебаний воды, интенсивность которых с увеличением времени механоактивации уменьшалась; после 2 мин механоактивации они полностью исчезали. Это может быть связано с процессом полной механодегидратации. После 1 мин механоактивации в области низких частот (300–700 $см^{-1}$) наблюдаются полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями Eu–O нитратогрупп и Eu–N 1,10-фенантролина. Полосы данных валентных колебаний полностью совпадают с полученными при традиционном способе синтеза.




Изменение морфологического строения частиц смеси $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ + Phen при различном времени перетирания порошка в шаровой мельнице; а – исходные компоненты (10 мкм), б – время обработки 1 мин (3 мкм), в – время обработки 2 мин (1 мкм).

Спектры люминесценции образцов, полученных в ходе механической активации (уже после 30 и 45 с) полностью совпадают со спектром нитрата европия с 1,10-фенантролином, полученным из водно-спиртовых растворов. Однако интенсивность люминесценции начальных проб реакционной смеси значительно меньше чем в случае традиционного способа синтеза и после 2 мин механообработки. Этот факт также указывает, что происходит частичное образование комплексного соединения в начальный период времени.

На электронном сканирующем микроскопе изучено изменение форм, размеров и морфологии поверхности частиц, составляющих порошковую смесь до и после ее обработки в шаровой мельнице. Неперетертая смесь порошков шестиводного нитрата европия и фенантролина составлена из двух типов частиц: ограненных и округлых (рисунок). Средние размеры неограненных частиц ~300 мкм. После перетирания смеси в шаровой мельнице в течение 1 мин морфологическое строение реакционной смеси претерпевает качественное изменение. Частицы порошка реакционной смеси имеют вид неограненных округлых частиц приближающихся по форме к глобулам (рисунок). Видно, что сама частица (глобула) составлена из некоторых наслоений, составленных из более мелких наночастиц с поперечными размерами ≈0.3 мкм. Максимум распределения частиц приходится на 40 мкм. Из полученных данных следует, что во время механосинтеза или перед началом реакционная смесь самоорганизуется в частицы с поперечными размерами ≈0.3 мкм. Просматриваются признаки послойной упаковки вещества в частицах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калиновская И.В., Карасев В.Е.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1488.
2. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
3. *Перов В.Н.* Нитратные и хлоридные соединения редкоземельных элементов: Автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: Ин-т общ. и неорган. химии АН СССР, 1984. 22 с.
4. *Щелоков Р.Н., Болотова Г.Т., Перов В.Н., Евстафьева О.Н.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 867.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1577–1588*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.49.127:546.59*

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ ТИОКАРБАМИДА С ОКИСЛИТЕЛЕМ

**© 2006 г. Л. Ф. Козин*, Е. О. Бережной**, А. К. Богданова***

*Национальная академия наук Украины*

**Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев*

*E-mail: office@ionc.kar.net*

***Международный центр "Институт прикладной оптики", Киев*

Поступила в редакцию 29.08. 2005 г.

Исследованы кинетика и механизм растворения золота в растворах тиокарбамида (Т) в присутствии окислителя $Fe_2(SO_4)_3$. Определены зависимости скорости растворения золота от соотношения концентрации железа(III) и Т, а также pH и установлены оптимальные составы растворов для растворения золота. Определен состав комплексов золота(I), образующихся в приграничном двойном слое $[Au\{(NH_2)_2C=S\}_2]^+$ и в объеме раствора $[Au\{(NH_2)_2C=S\}_3]^+$. Методом вращающегося диска определены диффузионная и кинетическая составляющие суммарной реакции растворения золота в растворах Т в присутствии окислителя. Рассчитаны константы скорости реакции растворения золота (первого порядка $k_{Au}$) для температур 278–333 K ($3.5 \times 10^{-5}$–$2.73 \times 10^{-4}$ $c^{-1}$) и энергии активации ($E_a$ = = 13.4 кДж/моль) для области температур 278–295 K, свидетельствующие о диффузионном контроле, и $E_a$ = 42.83 кДж/моль при 298–333 K, указывающие на кинетические ограничения скорости растворения золота в растворах Т. Методом электронной оже-спектроскопии исследован состав адсорбционной сульфидсодержащей пленки на поверхности золота, ингибирующей скорость растворения его и состоящей из гидросульфида (AuHS) и сульфида ($Au_2S$) золота(I). Рассчитаны их произведения растворимости и растворимость в водных растворах.

В связи с истощением россыпных месторождений золота в мире [1] непрерывно совершенствуются технологии переработки рудных месторождений золота с использованием способа цианидного выщелачивания [2, 3]. Разрабатываются также технологии кучного выщелачивания золота и серебра из уже бывших в обороте техногенных руд, старых отвалов, хвостов золотоизвлекательных фабрик и огромных массивов бедных руд также с использованием цианидов [4]. Масштабное применение цианидов в технологиях извлечения золота из руд создает угрозу экологии обширных территорий. В связи с этим разрабатываются альтернативные растворители для извлечения золота и серебра: гипохлориты [5], тиоцианаты [6], полисульфиды [7], галогениды серы [8] и др. Все более интенсивно используются тиокарбамидное выщелачивание золота из руд в присутствии окислителей [9–11], а также обменные реакции цианидных комплексов золота и серебра при их десорбции из ионообменных смол обработкой тиокарбамидными растворами с получением тиокарбамидных комплексов золота и серебра [12, 13]. Высокая эффективность достигается и при тиокарбамидном выщелачивании золота из продуктов гидрометаллургической подготовки сверхупорного углеродсодержащего арсенопиритного концентрата [14]. Установлено, что в растворах тиокарбамида металлическое золото растворяется только в присутствии окислителей ($MnO_2$, $H_2O_2$, $O_2$, Fe(III)). Однако количественные данные результатов исследований поведения золота в тиокарбамидных растворах отсутствуют. Цель данной работы – изучение закономерностей растворения золота в кислых растворах тиокарбамида (Т) в присутствии сульфата железа(III) при различных условиях (pH, концентрация Т и окислителя – $Fe_2(SO_4)_3$, скорость вращения золотого электрода).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики и механизма растворения золота в растворах Т проводили с помощью вращающегося дискового электрода, изготовленного из золота высокой чистоты (99.9997 мас. %), помещенного в тефлоновый кожух. Скорость вращения золотого дискового электрода изменяли в интервале $\omega$ = 80–875 об/мин. Рабочая поверхность золотого электрода составляла 1.0 $см^2$. Для приготовления растворов использовали $SC(NH_2)_2$ (Т), $Fe_2(SO_4)$ и $H_2SO_4$ квалификации "х.ч". Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Исследования проводили в герметически закрытой ячейке, термостатируемой с точностью ±0.5 K. Объем исследуемого раствора в ячейке составлял 40 мл. Растворенный в растворе

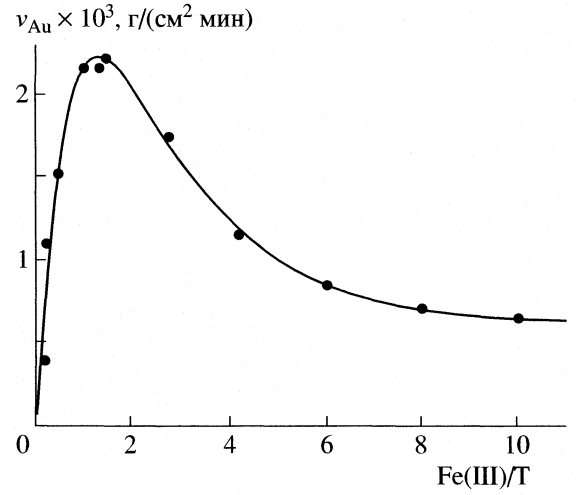



**Рис. 1.** Зависимость скорости изменения массы образца металлического золота от соотношения Fe(III) : : $SC(NH_2)_2$ в растворе состава (моль/л): $Fe_2(SO_4)_3 - x$, $SC(NH_2)_2$ – 0.4, $H_2SO_4$ – до pH 1.0 при 298 K, ω = 80 об/мин и времени контакта 5 мин.

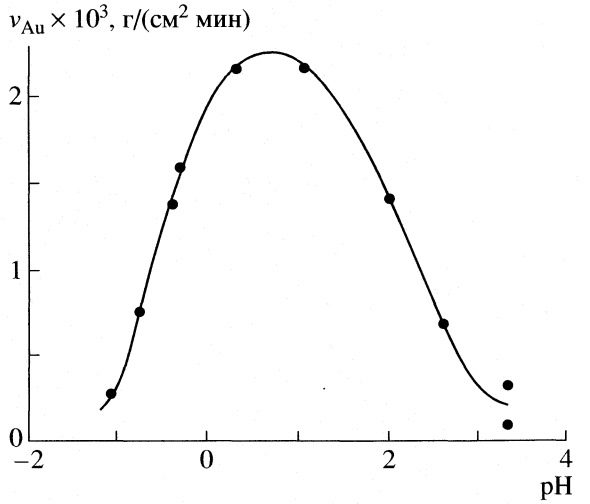



**Рис. 2.** Зависимость от pH скорости растворения золота в растворах тиокарбамида состава: $SC(NH_2)_2$ – 0.40 M, $Fe_2SO_4$ – 0.36 M при 298 K.

кислород удаляли пропусканием через раствор ячейки потока очищенного аргона в течение 20 мин. Затем в раствор погружали золотой электрод и прекращали подачу аргона. Золотой электрод при снятии кинетических кривых вращали с заданной скоростью.

Кинетические кривые растворения золота $\Delta P/s$–τ, а также $\Delta P/Ms$–τ (где $\Delta P$ – изменение массы образца золота, г/см$^2$, $M$ – моль/см$^2$; $s$ – геометрическая поверхность образца золота, равная 1.0 см$^2$; τ – время, мин или с) строили на основе данных о количестве перешедшего в раствор золота за определенный отрезок времени. Количество растворившегося металлического золота в растворе T определяли гравиметрическим или атомно-абсорбционными методами. В процессе растворения золота в растворе T не наблюдается линейной зависимости изменения массы образца от времени в координатах $\Delta P/s$–τ, что обусловлено образованием на поверхности электрода адсорбционных пленок из продуктов окисления T и золота. Анализ адсорбционных пленок на поверхности образца золота проводили методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) на оже-спектрометре JAMP-10S фирмы "JEOL", Япония.

На рис. 1 приведена зависимость изменения массы образца металлического золота от соотношения Fe(III) : T. Полученная кривая проходит через максимум при соотношении Fe(III) : T = 0.9 : 1.6. Максимальная скорость растворения золота (с образованием ионов золота(I) [10, 11]) при этом составляет $v_{Au} = 2.23 \times 10^{-3}$ г/(см$^2$ мин), а затем с увеличением концентрации $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе снижается, и при Fe(III) : T = 10 : 1 составляет лишь $v_{Au} = 0.64 \times 10^{-3}$ г/(см$^2$ мин), то есть в 3.5 раза ниже, так что отношение окислителя в растворе Fe(III) к концентрации T при растворении золота не должно быть более 1 : 2.

Вследствие склонности сульфата железа(III) к гидролизу представляло интерес изучить влияние pH раствора на скорость растворения металлического золота. Полученные данные приведены на рис. 2. Как видно, зависимость $v_{Au}$ – pH имеет куполообразный вид и проходит через максимум при pH 0.62, отвечающий наибольшей скорости растворения золота. В области кислых растворов (pH < 0) и в растворах с pH > 2.5 скорость растворения золота мала, что обусловлено гидролизом сульфата железа(III) при pH ≥ 3.5, уменьшающим концентрацию окислителя в растворе.

На рис. 3 приведена зависимость изменения массы образца золота вследствие его растворения от времени контакта с T и сульфатом железа(III). Наблюдается плавный ход кривой растворения металлического золота. В области $A$–$B$ при τ ≤ 20 мин поверхность золота оставалась блестящей. В области $B$–$C$ на поверхности золота появлялись адсорбционные пленки. По истечении τ ≥ 75 мин изменение массы золота стремится к предельному значению (область $C$–$D$). Максимальная величина растворения золота, равная $2.8 \times 10^{-2}$ г Au/см$^2$, наблюдалась при τ = 142 мин. В области $C$–$D$ поверхность золота покрывалась толстой адсорбционной пленкой, состоящей, как показали результаты электронной оже-спектроскопии, из продуктов разложения T и окисления золота.

Зависимость концентрации золота в растворе от времени контакта может быть описана уравнением, соответствующим реакции первого порядка:

$$c = c_{max}(1 - e^{-k\tau}), \quad (1)$$

где $c_{max}$ – предельная концентрация ионов золота(I), моль/л; $k$ – константа скорости растворения золота по реакции первого порядка, $с^{-1}$; $\tau$ – время протекания реакции. Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 3, по методу наименьших квадратов приводит к значениям $c_{max} = 1.47 \times 10^{-4}$ моль/л, $k = 6.18 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ (стандартное отклонение $s = 3.4 \times 10^{-6}$, коэффициент корреляции $r = 0.9975$).

Полученное значение константы скорости растворения золота в тиокарбамидном растворе с окислителем более чем в 2650 раз превышает значение константы скорости цианидного растворения золота с образованием комплексных ионов $[Au(CN)_2]^-$: $k = 2.33 \times 10^{-7}$ $с^{-1}$ при 298 K (приведенное значение $k$ рассчитано нами путем экстраполяции в координатах $\ln k$–$1/T$ значений $k$ при 323, 333 и 353 K: $1.10 \times 10^{-6}$ ; $1.51 \times 10^{-6}$ и $4.70 \times 10^{-6}$ $с^{-1}$ соответственно [12, 15]).

Устойчивым окислительным состоянием ионов золота в водных растворах в присутствии NaCN, $Na_2S_2O_3$ и др. являются ионы Au(I) [7, 9, 13]. Исследование степени окисления ионов золота, образующихся при растворении золота в тиокарбамидных растворах, показало, что и в этом случае она равна единице [10–14].

Скорость изменения массы образца золота зависит не только от времени контакта, но и от концентрации Т в растворе. В табл. 1 приведены изменения массы образца золота в зависимости от концентрации в растворе Т (0.01–0.3 М) при введении сульфата железа(III) в каждом опыте и времени контакта $\tau$ = 2.5–40 мин. Скорость вращения образца золота составляла $\omega$ = 180 об/мин. Видно, что максимальное изменение массы образца золота приходится на начальное время контакта $\tau$ = 25 мин ($\omega$ = 180 об/мин), а не $\tau$ = 140–150 мин ($\omega$ = 80 об/мин), как следует из рис. 3, что обусловлено различием в гидродинамическом отводе продуктов растворения золота.

Данные табл. 1 были использованы для определения порядка реакции растворения золота по Т. Обработка результатов эксперимента для $c_T$ = 0.01, 0.05 и 0.1 М в соответствии с данными [9–11] показала, что порядок реакции растворения золота по Т ($n$ = 1.99–2.1). Это свидетельствует об образовании в растворе Т (0.01–0.1 М) комплексных ионов $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$. При более высокой концентрации Т ($c_T$ = 0.20–0.30 М) порядок реакции по Т равен трем ($n$ = 2.96–3.08), что свидетельствует о вхождении трех лигандов $(NH_2)_2CS$ в состав комплексных ионов $Au[SC(NH_2)_2]_3^+$.

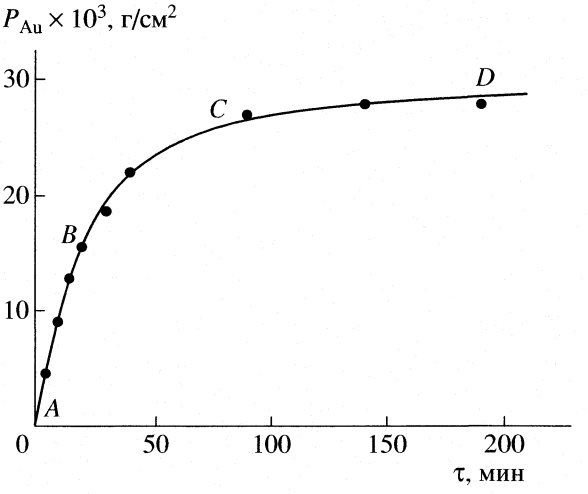
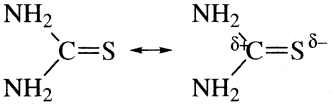



**Рис. 3.** Зависимость изменения массы образца металлического золота от времени контакта с раствором тиокарбамида и сернокислым железом(III) состава (моль/л): $SC(NH_2)_2$ – 0.4, $Fe_2(SO_4)_3$ – 0.36, $H_2SO_4$ – до pH 1.0 при 298 K, $\omega$ = 80 об/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекула тиокарбамида (Т) в растворе может находиться в тиоамидо- и тиоимидокарбамидной структурах




(2)

с преобладающим сдвигом в сторону образования тиоимидокарбамида, сера которого имеет отрицательный заряд и может активно взаимодействовать с положительно заряженными ионами $Fe^{3+}$, $FeSO_4^+$, а также участвовать в адсорбционных процессах на поверхности золота.

Исходя из приведенных выше экспериментальных данных механизм растворения золота в растворах Т в присутствии окислителя $Fe_2(SO_4)_3$

**Таблица 1.** Зависимость изменения массы образца металлического золота ($\Delta P_{Au}/s \times 10^3$, г/см$^2$) от времени контакта ($\tau$) с растворами Т различной концентрации ($c_T$, моль/л) и сульфата железа(III) при 298 K, соотношении Fe(III)/T = 0.91 и 0.1 М $H_2SO_4$ (до pH 1.0)

| $c_T$ | $\tau$, мин | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 |
| 0.01 | 0.4 | 0.8 | 1.4 | 1.7 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 0.05 | 1.4 | 2.8 | 5.9 | 7.5 | 8.7 | 9.0 | 9.0 | 9.0 |
| 0.1 | 2.0 | 3.7 | 9.7 | 11.2 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 |
| 0.2 | 2.4 | 4.8 | 9.0 | 12.0 | 13.4 | 14.0 | 14.0 | 14.0 |
| 0.3 | 3.2 | 6.0 | 11.2 | 15.3 | 18.0 | 18.4 | 18.4 | 18.4 |

можно представить следующей совокупностью реакций. В системе $Fe_2(SO_4)_3$–Т могут образоваться смешанные комплексы $[FeSO_4SC(NH_2)_2]^+$ в соответствии с уравнениями:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H^+ = 2FeSO_4^+ + HSO_4^-, \quad (3)$$

$$FeSO_4^+ + (NH_2)_2CS = [FeSO_4SC(NH_2)_2]^+ \quad (4)$$

с константой нестойкости ($K_н$), равной $4.37 \times 10^6$ [16]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe(III)/Fe(II) равен $E^0_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.771$ В (н.в.э.). В тиокарбамидном растворе, по нашим данным, вследствие протекания реакции (4) равновесный потенциал $E_{[FeSO_4SC(NH_2)_2]^+/T}$ сдвигается в отрицательную сторону и при Fe(III)/Т = 1 : 1 составляет $E_{Fe(III)/T} = 0.629$ В (н.в.э.) и Т обладает, как будет показано ниже, высокой окислительной способностью. В отсутствие лиганда Т скорость реакции окисления золота ионами Fe(III) очень мала. Детально закономерности окисления золота в растворе хлорида Fe(III) рассмотрены в работе [17]. Система Fe(III)/Fe(II) является слабым окислителем по отношению к золоту. Однако, как показали эксперименты, в присутствии в растворе лигандов $X^{z-}$, образующих комплексные соединения с ионами золота(I) ($[AuX_2]^-$, $[AuX_4]^{3-}$, $[AuT_2]^+$, $[AuT_3]^+$; $X_j^-$–$Br^-$, $I^-$, $CNS^-$, ...) и, как следствие, сдвигающих потенциал электродных систем $E_{Au(I)Au^0}$ в отрицательную сторону, окислительная способность таких растворов железа(III) по отношению к золоту возрастает. Так, в области концентраций Т, от 0.01 до 0.1 М (при соотношении Fe(III)/Т = 0.91–1.5), могут протекать следующие окислительно-восстановительные реакции:

$$2(NH_2)_2CS + 2[FeSO_4SC(NH_2)_2]^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(NH_2)_2(NH_2)_2C_2{=}S_2]^{2-}(адс) + \quad (5)$$
$$+ 2[FeSO_4SC(NH_2)_2] + 2H^+,$$

$$2Au + [(NH_2)_2(NH_2)_2C_2{=}S_2]^{2-}(адс) +$$
$$+ 2(NH_2)_2CS + 2H^+ \longrightarrow 2[Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+ \quad (6)$$

с образованием формамидиндисульфида (Ф), который окисляет золото по реакции (6) с образованием комплексного катиона дитиокарбамида золота(I) $[Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+$. С учетом уравнений реакций (5) и (6) суммарное выражение реакции примет вид

$$Au + 2(NH_2)_2CS + [FeSO_4SC(NH_2)_2]^+ \Rightarrow$$
$$\Rightarrow [Au\{(NH_2)_2C{=}S\}_2]^+ + [FeSO_4SC(NH_2)_2]. \quad (7)$$

Следовательно, при концентрации Т, равной 0.01–0.1 М реакция (7) имеет второй порядок по Т. При образовании комплексного катиона $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ по реакции (6) один лиганд $(NH_2)_2CS$ освобождается при восстановлении молекулы Ф – окислителя золота, а второй заимствуется из раствора или из приповерхностного адсорбционного слоя (см. реакции (5)–(7)).

В области концентраций 0.2–0.4 М Т (см. рис. 1–3 и табл. 1) реакциям (5) и (6) сопутствует реакция

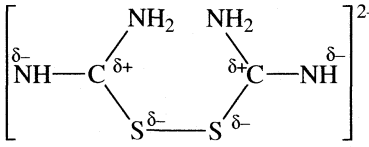
$$[Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+ + (NH_2)_2CS \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Au\{(NH_2)_2CS\}_3]^+. \quad (8)$$

В этом случае с учетом реакций (5), (6) и (8) суммарная реакция описывается уравнением

$$Au + 3(NH_2)_2CS + [FeSO_4SC(NH_2)_2]^+ \Rightarrow$$
$$\Rightarrow [Au\{(NH_2)_2CS\}_3]^+ + [FeSO_4SC(NH_2)_2]. \quad (9)$$

В итоге каждая молекула Ф последовательно окисляет два атома золота до ионов $Au[SC(NH_2)_2]_3^+$.

В образующемся по уравнению (5) формамидиндисульфиде $[(NH_2)_2(NH)_2C_2{=}S_2]^{2-}$ распределение зарядов, в соответствии с представлениями, развитыми в [9–11], отвечает следующей схеме:




(A)

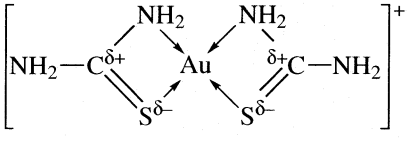
Согласно схеме (А), в Ф в связи с отщеплением двух протонов из двух амидогрупп ($–NH_2$) Т в обеих группах $^{\delta-}NH–$, а также на атомах димерной серы $–S^{\delta-}–S^{\delta-}–$ индуцируются отрицательные заряды. Следуя представлениям, развитым в работе [18], можно показать, что молекула Т имеет суммарный отрицательный избыточный заряд, равный –0.12е, поскольку суммарный отрицательный заряд молекулы Т равен –0.97е, а положительный +0.85е. При этом заряды на атомах Т распределены следующим образом:

| атом | S | N | C | H | H |
|---|---|---|---|---|---|
| $q$, е | –0.45 | –0.26 | +0.33 | +0.14 | +0.12 |

Атомы серы имеют наибольший отрицательный заряд. В молекуле Т атом углерода С связан с атомом S σ,π-связью, а с атомами N – σ-связями. Поэтому электроны σ,π-связи в атомах серы, связанной с атомом углерода, легко подвижны, атомы серы имеют отрицательные заряды как в молекулах Т, так и в молекулах Ф и играют решающую роль в адсорбционных процессах на границе раздела золото | раствор Т + Ф.

Интересно определить заряд поверхности золота в исследуемом растворе Т. Известно, что потенциал нулевого заряда (ПНЗ) золота в 0.02 М растворе NaF равен $E_{ПНЗ}$ = +0.19 В (н.в.э.) [19], а в 1 М $H_2SO_4$ значение $E_{ПНЗ}$ = +0.20 В [20]. Стандартный электродный потенциал аква-комплекса золота(I) в водном растворе равен $E^0$ = 1.691 В [21, 22], а в тиокарбамидном растворе вследствие комплексообразования резко сдвигается в отрицательную сторону до значения $E^0$ = 0.39–0.42 В [23]. По нашим данным, в растворе системы Au(I)/Т = 1 : 1 устанавливается равновесный потенциал, равный $E_{Au(I)/T}$ = 0.236 В (н.в.э.). Равновесный окислительно-восстановительный потенциал $E_{Fe(III)/FeT}$ (0.629 В) > > $E_{Au(I)/T}$ (0.236 В), и, следовательно, разность потенциалов составляет $\Delta E$ = 0.393 В. С использованием полученной разности потенциалов по уравнениям, рассмотренным в работах [5, 13], была рассчитана константа равновесия реакции (9), которая оказалась равной $K_p = 5.97 \times 10^6$ при 298 K. Следовательно, комплексные ионы $[FeSO_4SC(NH_2)_2]^+$ способны окислять Т до Ф, молекулы которого окисляют металлическое золото с образованием комплексных ионов $Au[SC(NH_2)_2]_3^+$.

Поэтому как в водных, так и в тиокарбамидных растворах поверхность металлического золота заряжена положительно. На положительно заряженной поверхности золота могут адсорбироваться анионы $HSO_4^-$, а также отрицательно заряженные формы тиоимидокарбамида и Ф (схема (А)). Молекулы тиоимидокарбамида ориентируются к поверхности золота отрицательно заряженными атомами серы. Так же располагаются и молекулы Т в энергетическом поле двойного электрического слоя [24]. Частицы формамидиндисульфида $[(NH_2)_2(NH)_2C_2{=}S_2]^{2-}$ адсорбируются на положительно заряженной поверхности золота отрицательно заряженной серой $-S^-$ с зарядом, равным –0.45е. Далее каждая адсорбированная частица Ф $[(NH_2)_2(NH)_2C_2{=}S_2]^{\delta-}$(адс.) взаимодействует по реакции (6) с двумя атомами золота с образованием двух положительно заряженных дитиокарбамидных комплексов золота(I)) $[Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+$(адс.) (для краткости обозначим $[AuT_2]^+$). Структурную формулу комплекса ($[AuT_2]^+$) можно представить схемой:




(Б)

Если воспользоваться данными [18] о равенстве избыточного заряда молекул Т ($q$ = –0.12 е), то можно рассчитать, что суммарный заряд внутренней сферы комплексов золота(I)) $[Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+$(адс) и $[Au\{(NH_2)_2CS\}_3]^+$ равен $q_2 \approx -0.24$ е и $q_3 \approx -0.36$ е соответственно. Поэтому положительный заряд комплексных ионов золота(I) должен быть дробным (+0.76 и +0.64 е) и меньшим единицы. Однако нельзя исключить, что вследствие взаимной поляризации серы и амидных групп двух (и трех) молекул лигандов внутренней сферы комплекса и ионов золота(I) суммарный отрицательный заряд лигандов Т может возрастать по абсолютной величине, и поэтому интегральный заряд комплекса останется положительным и близким к +1, т.е. будет определяться зарядом иона золота(I). Как следствие, образовавшиеся положительно заряженные комплексные катионы $[AuT_2]^+$(адс) электростатически отталкиваются от одноименно заряженной поверхности золота, десорбируются, переходят в диффузионный слой, диффундируют и непрерывно удаляются с пограничного слоя в глубь раствора. В итоге в растворах с концентрацией 0.01–0.1 М Т в присутствии ионов Fe(III) по сопряженным реакциям (5) и (6) образуются комплексные катионы $Au[(NH_2)_2CS]_2^+$, порядок реакции по тиокарбамиду равен двум.

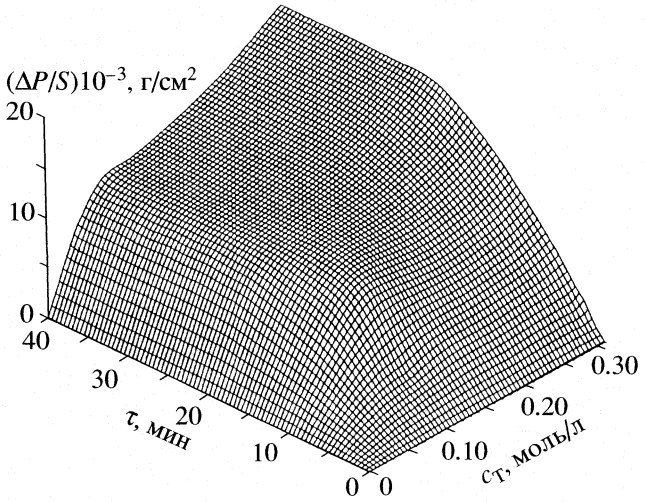



**Рис. 4.** Зависимость изменения массы образца золота от времени контакта в растворах Т с окислителем Fe(III) в трехмерных координатах $\Delta P_{Au}$–$c_T$–τ.

В более концентрированных растворах Т (0.2–0.4 М) комплексные катионы $Au[(NH_2)_2CS]_2^+$ присоединяют еще один лиганд, образуя катионы тритиокарбамида золота $Au[(NH_2)_2CS]_3^+$, по реакции третьего порядка по Т (реакция (8)), что находится в соответствии с экспериментальными данными. Действительно, обработка данных табл. 1 по стандартному методу [10–12] показала, что в растворах Т (0.01–0.1 М) при соотношении Т/Fe(III) = 1.1 растворение золота протекает по

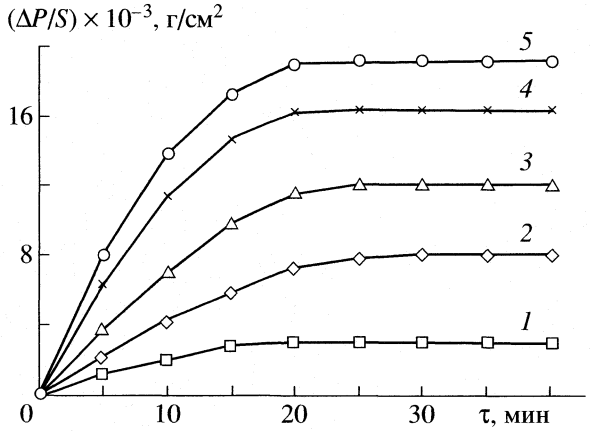



**Рис. 5.** Зависимости изменения массы образца золота (скорости растворения) от времени контакта в растворах Т с окислителем Fe(III) при различных температурах: *1* – 5, *2* – 17, *3* – 25, *4* – 40, *5* – 60°C.

реакции второго порядка по Т, а при концентрации Т в интервале 0.2–0.4 М – по реакции третьего порядка.

Зависимость изменения массы золота от времени контакта с раствором Т различных концентраций показана на рис. 4. Как видно, чем выше концентрация Т в растворе и больше время контакта золота с раствором, тем больше изменение массы золота и, следовательно, выше скорость его растворения, хотя отчетливо видно, что по истечении 10–15 мин наблюдается переход к предельной скорости растворения металлического золота.

Влияние температуры (в интервале 278–333 K) на скорость растворения золота от времени контакта в растворах Т показано на рис. 5. Изменение массы образца при заданной температуре изучали в растворе состава: 0.104 М $(NH_2)_2C{=}S$, 0.095 М $[FeSO_4SC(NH_2)_2]^+$ (Fe(III)/T = 0.91), pH 1.0–1.1. Видно, что по истечении 20 мин изменение массы золота достигает постоянного предельного значения. Зависимости изменения массы образцов золота ($\Delta P_{Au}/s$–τ) от времени контакта с раствором Т в интервале времен до 10 мин при 278–298 K линейны, а при 313 и 333 K линейные участки сокращаются соответственно до 7.5 и 5 мин. Из зависимости ($\Delta P_{Au}/s$–τ) при исследуемых температурах были рассчитаны константы скорости $k$ реакции растворения золота. Полученные значения $k$ для температур 278, 290.8, 298, 313 и 333 K оказались равными соответственно $3.5 \times 10^{-5}$, $7.0 \times 10^{-5}$, $1.17 \times 10^{-4}$, $2.07 \times 10^{-4}$ и $2.73 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$.

Из температурной зависимости констант скорости были рассчитаны энергии активации. Для интервала 278–295 K значение $E_a$ = 13.4 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости реакции, в интервале 298–333 K она увеличивалась до 42.83 кДж/моль, свидетельствуя о кинетических ограничениях скорости растворения золота в таких растворах. Следовательно, температура имеет определяющее влияние на скорость растворения металлического золота в растворах Т. Ход кривых $\Delta P_{Au}$–τ после достижения максимальной скорости параллелен оси абсцисс. Это может быть обусловлено двумя факторами: 1) блокированием поверхности образца золота продуктами распада Т ($H_2S$, $HS^-$, $S_4^{2-}$, $S^0$) вследствие протекания вероятных реакций гидролиза и окисления:

$$(NH_2)_2C{=}S + H_2O \longrightarrow (NH_2)_2C{=}O + H_2S, \quad (10)$$

$$(NH_2)_2C{=}S + 2H_2O \longrightarrow (NH_2)_2C{=}O + HS^- + H_3O^+, \quad (11)$$

$$(NH_2)_2C{=}S + (1/2)O_2 \longrightarrow (NH_2)_2C{=}O + S^0, \quad (12)$$

$$HS^- + (1/2)O_2 \longrightarrow S^0 + OH^-; \quad (13)$$

2) блокированием поверхности продуктами растворения металла – малорастворимыми соединениями золота, например, $Au_2S$, $AuS^-$, AuHS, $[AuHS_2]$, $[Au_2(S_4)_2]^{2-}$ [25–27]. Указанные малорастворимые серусодержащие соединения золота(I) образуются по следующим реакциям:

$$Au[\{(NH_2)_2CS\}_2]^+(адс) + HS^- \longrightarrow AuHS + 2(NH_2)_2C{=}S, \quad (14)$$

$$2Au[\{(NH_2)_2CS\}_2]^+(адс) + HS^- \longrightarrow Au_2S + 3(NH_2)_2C{=}S + (NH_2)_2C{=}SH^+, \quad (15)$$

$$2Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+(адс) + H_2S \longrightarrow Au_2S + 2(NH_2)_2C{=}S + 2(NH_2)_2C{=}SH^+, \quad (16)$$

$$2Au\{(NH_2)_2CS\}_2]^+(адс) + 2S_4^{2-} \longrightarrow [Au_2(S_4)_2]^{2-} + 4(NH_2)_2C{=}S. \quad (17)$$

Участие отрицательно заряженных ионов $HS^-$, адсорбирующихся на положительно заряженной поверхности золота при образовании сульфидов и гидросульфидов золота(I), более предпочтительно по сравнению, например, с реакциями с сероводородом $H_2S$, тетрасульфид-ионом $S_4^{2-}$ или с элементной серой $S^0$ [25–28]. Ион $Au^+$ с тетрасульфид-ионом образует комплекс $[Au_2(S_4)_2]^{2-}$, представляющий собой замкнутый десятичленный цикл, в котором ион $Au^+$ имеет координацию, близкую к линейной [25]. По данным [26], для химии сульфидов золота наиболее важны комплексные ионы, в которых лигандом является гидросульфид-ион ($HS^-$). Константы нестойкости ($K_н$) гидросульфидных комплексов $[Au(HS)_2]^-$ и $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$ при 175°C соответственно равны $1 \times \times 10^{-23.1}$ и $1 \times 10^{-53.0}$ [27]. При повышении темпера-

**Таблица 2.** Зависимость растворимости золота с образованием гидросульфидов золота(I) (моль/кг $H_2O$) в сероводородных растворах при различных температурах

| $H_2S$, моль/кг | 298 K | 323 K | 373 K | 473 K | 573 K |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.001 | $7.6 \times 10^{-10}$ | $5.9 \times 10^{-9}$ | $3.6 \times 10^{-8}$ | $8.8 \times 10^{-6}$ | $6.3 \times 10^{-6}$ |
| 0.01 | $4.5 \times 10^{-9}$ | $3.8 \times 10^{-8}$ | $1.9 \times 10^{-7}$ | $1.5 \times 10^{-5}$ | $1.0 \times 10^{-5}$ |
| 0.1 | $1.1 \times 10^{-7}$ | $5.0 \times 10^{-7}$ | $1.8 \times 10^{-6}$ | $4.3 \times 10^{-5}$ | $2.8 \times 10^{-5}$ |
| 1.0 | $1.5 \times 10^{-6}$ | $4.2 \times 10^{-6}$ | $1.4 \times 10^{-5}$ | $3.2 \times 10^{-4}$ | $1.9 \times 10^{-3}$ |

туры до 250°C величина $K_н$ приведенных комплексов изменяется соответственно до $1 \times 10^{-19.5}$ и $1 \times 10^{-47.9}$.

Действительно, в присутствии в сульфидсодержащих растворах окислителей возможно образование отрицательных $[Au(HS)_2]^-$, нейтральных частиц $[Au(HS)]^0$ и положительно заряженных комплексных ионов $[Au(H_2S)]^+$, $[Au(H_2S)_2]^+$, $[Au(H_2S)_3]^+$. Сульфиды и гидросульфиды золота(I) обладают ограниченной растворимостью в воде при обычных температурах. По нашим оценкам, при 298 K произведение растворимости (Пр) $Au_2S$ равно $3.16 \times 10^{-55}$, а растворимость ($S$) в воде $6.81 \times 10^{-19}$ M [28].

Для расчета $Пр_{AuHS}$ гидросульфида золота(I) нами так же, как и в работе [28], был использован метод сравнительного расчета физико-химических свойств, развитый М.Х. Карапетьянцем [29]. Расчет показал, что при 298 K величина $Пр_{AuHS} = 5.1 \times 10^{-30}$, а $S_{AuHS} = 3.68 \times 10^{-10}$ M. Полученное значение хорошо согласуется со значениями растворимости золота с образованием гидросульфидов золота(I) $[Au(HS)_2]^-$ в растворах, содержащих $H_2S$ в интервале температур 298–573 K, рассчитанными из [26]. Полученные значения растворимости золота в сероводородных растворах приведены в табл. 2. Как видно, температура и концентрация $H_2S$ в растворе оказывают определяющее влияние на растворимость золота в сульфидных растворах. Повышение концентрации $H_2S$ в растворе на три порядка (от $1.0 \times 10^{-3}$ до 1.0 моль/кг $H_2O$) приводит к увеличению растворимости золота на три-четыре порядка. Такой же эффект на растворимость золота в сероводородсодержащих растворах оказывает и повышение температуры от 298 до 573 K.

Металлическое золото растворяется в водных растворах сероводорода и гидросульфидов в соответствии с уравнением:

$$Au + H_2S(aq) + HS^- = Au(HS)_2^- + (1/2)H_2\uparrow. \quad (18)$$

Константа равновесия реакции (18) ($K_p$) зависит от температуры и при 298, 323, 373, 423, 473, 523, 573 и 623 K соответственно равна: $3.98 \times 10^{-6}$, $3.54 \times 10^{-5}$, $5.01 \times 10^{-4}$, $4.07 \times 10^{-3}$, $1.28 \times 10^{-2}$, $2.75 \times \times 10^{-2}$, $4.47 \times 10^{-2}$ и $6.02 \times 10^{-2}$, причем при повышении температуры в интервале 298–473 K значение $K_p$ увеличивается в $3.21 \times 10^3$ раз. Образующиеся гидросульфиды золота $Au(HS)_2^-$ обладают высокой стойкостью в водных растворах. Наиболее высокая растворимость, равная 0.036 моль $Au(HS)_2^-$/кг, наблюдается при 623°C в нейтральном растворе (pH ~ 7), содержащем (моль/кг): $H_2S$ – 0.66 и NaHS – 0.28. Поскольку растворимость сульфидов и гидросульфидов золота и их сложных комплексных соединений с серой в сильной степени зависит от температуры, то растворение металлического золота в растворах Т можно успешно осуществлять в автоклавах.

Ограниченная растворимость в воде сульфидов $Au_2S$ и гидросульфидов золота(I) AuHS, обладающих адсорбционной способностью к поверхности металлического золота, приводит к образованию в растворах Т адсорбционных пленок и слоев на поверхности золота, которые обусловливают пассивацию поверхности золота. Этим объясняется снижение во времени скорости растворения металлического золота в тиокарбамидных растворах и установления предельной его растворимости.

Состав гидросульфидных комплексов зависит от pH раствора. Комплексный ион $[Au(HS)_2]^-$ устойчив в нейтральных условиях (pH 6–8). В кислом растворе с pH < 5 золото в гидротермальных и флюидных растворах растворяется в виде молекулярных частиц [Au(HS)]. В щелочных растворах с pH > 7 образуются двуядерные комплексные ионы $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$. Сдвиг равновесия в сторону образования двуядерных комплексов $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$, которые также могут блокировать поверхность золота, наблюдается в присутствии в растворе ионов гидросульфида ($HS^-$). Особенно сильно может блокировать поверхность золота тетрасульфидный комплекс $[Au_2(S_4)_2]^{2-}$. Источником гидросульфидных ионов в растворах Т является каталитически инициируемая поверхностью золота реакция гидролиза Т (уравнения (10)–(13)) с образованием карбамида $(NH_2)_2C{=}O$, $H_2S$, $HS^-$, $S^0$ и $H_3O^+$.

Состав адсорбционных сульфидсодержащих пленок (АСП), образующихся на поверхности золота при разном времени контакта образцов золота ($\tau$ = 0.0–120 мин) с раствором Т, состава: Т –

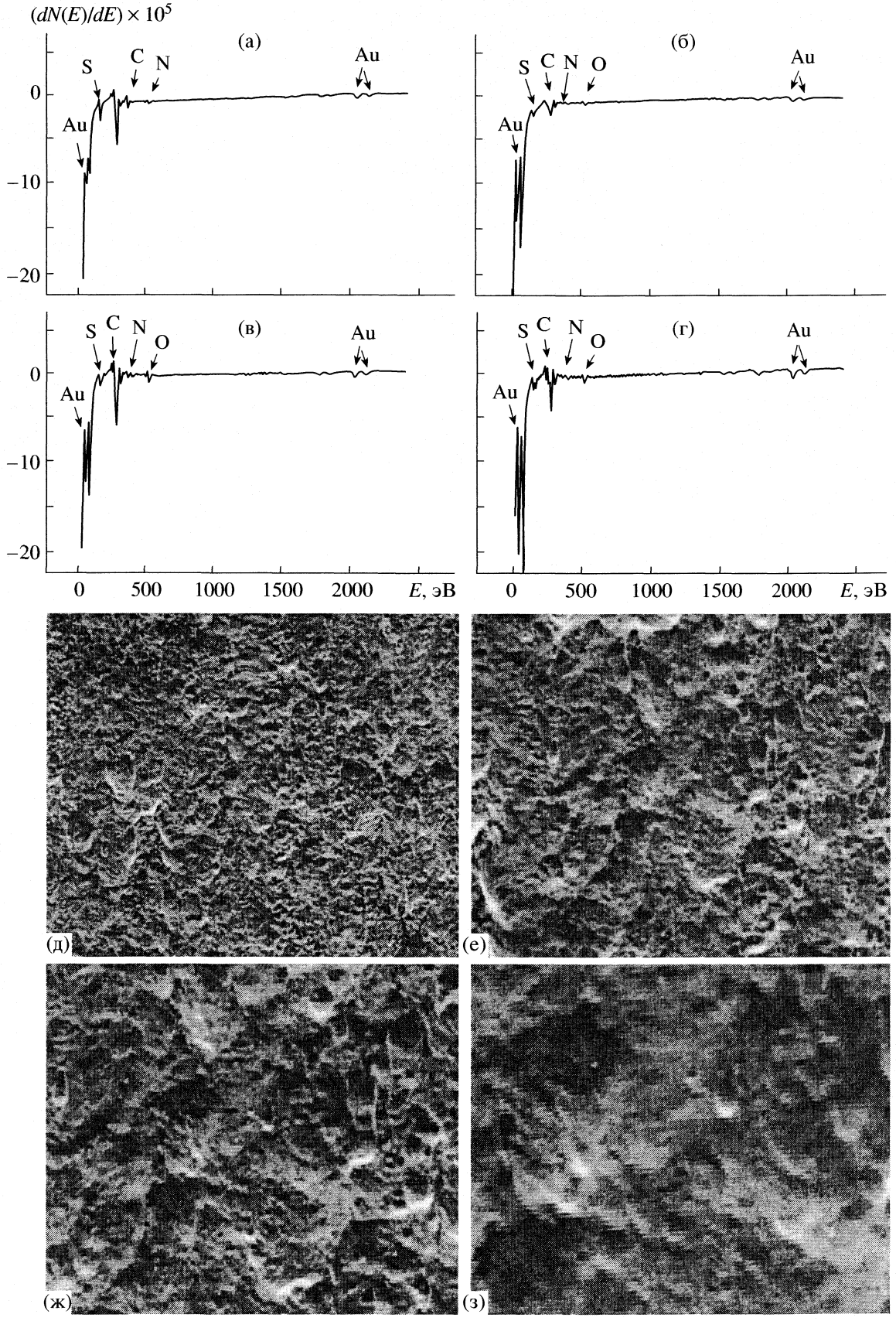



**Рис. 6.** Электронные оже-спектрограммы адсорбционных сульфидсодержащих поверхностных слоев (а)–(г), образующихся при растворении золота в растворе Т (состав раствора Т и пояснения приведены в тексте), и их микрофотографии при 200- (д), 750- (е), 2000- (ж) и 3000- кратном (з) увеличении.

**Таблица 3.** Параметры ЭОС при количественном анализе адсорбционных пленок на поверхности образца золота, полученные при различном времени травления аргоном высокой чистоты

| Элемент | I | II | $k$ | $A$ | $c_i$, ат. % | $c_p$, ат. % | $c'_p$, ат. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\tau$ = 0.0 с, Au/S = 1.03 | | | | |
| Au | 2019.0 | 2026.0 | 0.051 | 23388 | 9.57 | 56.41 | – |
| S | 147.0 | 156.0 | 0.550 | 245015 | 9.30 | 18.36 | 42.12 |
| C | 253.0 | 276.0 | 0.230 | 642520 | 58.33 | 6.88 | 15.78 |
| N | 349.0 | 360.0 | 0.160 | 160230 | 20.91 | 16.04 | 36.80 |
| O | 505.0 | 516.0 | 0.350 | 31655 | 1.89 | – | (5.30) |
| | | | $\tau$ = 10.0 с, Au/S = 1.17 | | | | |
| Au | 2011.0 | 2029.0 | 0.051 | 44685 | 17.35 | 56.41 | – |
| S | 146.0 | 154.0 | 0.550 | 134824 | 14.86 | 18.36 | 42.12 |
| C | 251.0 | 276.0 | 0.230 | 627976 | 52.71 | 6.88 | 15.78 |
| N | 348.0 | 360.0 | 0.160 | 64985 | 8.05 | 16.04 | 36.80 |
| O | 502.0 | 515.0 | 0.350 | 124136 | 7.03 | – | (5.30) |
| | | | $\tau$ = 20.0 с, Au/S = 7.25 | | | | |
| Au | 2003.0 | 2029.0 | 0.051 | 93489 | 38.96 | 56.41 | – |
| S | 140.0 | 154.0 | 0.550 | 138842 | 5.37 | 18.36 | 42.12 |
| C | 252.0 | 276.0 | 0.230 | 477148 | 44.09 | 6.88 | 15.78 |
| N | 349.0 | 360.0 | 0.160 | 45000 | 5.98 | 16.04 | 36.80 |
| O | 503.0 | 518.0 | 0.350 | 92244 | 5.60 | – | (5.30) |
| | | | $\tau$ = 50.0 с, Au/S = 8.46 | | | | |
| Au | 2005.0 | 2031.0 | 0.051 | 54020 | 47.45 | 56.41 | – |
| S | 141.0 | 154.0 | 0.550 | 67647 | 5.61 | 18.36 | 42.12 |
| C | 251.0 | 276.0 | 0.230 | 164005 | 31.95 | 6.88 | 15.78 |
| N | 349.0 | 358.0 | 0.160 | 30000 | 8.40 | 16.04 | 36.80 |
| O | 505.0 | 518.0 | 0.350 | 54020 | 6.69 | – | (5.30) |
| | | | $\tau$ = 120.0 с, Au/S = 10.39 | | | | |
| Au | 2004.0 | 2029.0 | 0.051 | 112605 | 52.99 | 56.41 | – |
| S | 140.0 | 153.0 | 0.550 | 116949 | 5.10 | 18.36 | 42.12 |
| C | 252.0 | 276.0 | 0.230 | 313244 | 32.68 | 6.88 | 15.78 |
| N | 345.0 | 360.0 | 0.160 | 25049 | 3.76 | 16.04 | 36.80 |
| O | 505.0 | 520.0 | 0.350 | 79721 | 5.47 | – | (5.30) |

Обозначения: I и II – максимальные и минимальные энергетические параметры соответственно, эВ; $A$ – амплитуда спектра; $k$ – коэффициент чувствительности при послойном ЭОС-анализе; $c_i$ – реальное содержание $i$-х элементов в адсорбционной пленке, ат. %; $c_p$ – теоретическое содержание компонентов в комплексном ионе $[AuT_2]^+$ (расчетное содержание водорода равно 8.06 ат. %, методом ОЭС не определяется); $c'_p$ – теоретическое содержание элементов в Т; в скобках – теоретическое содержание водорода в Т.

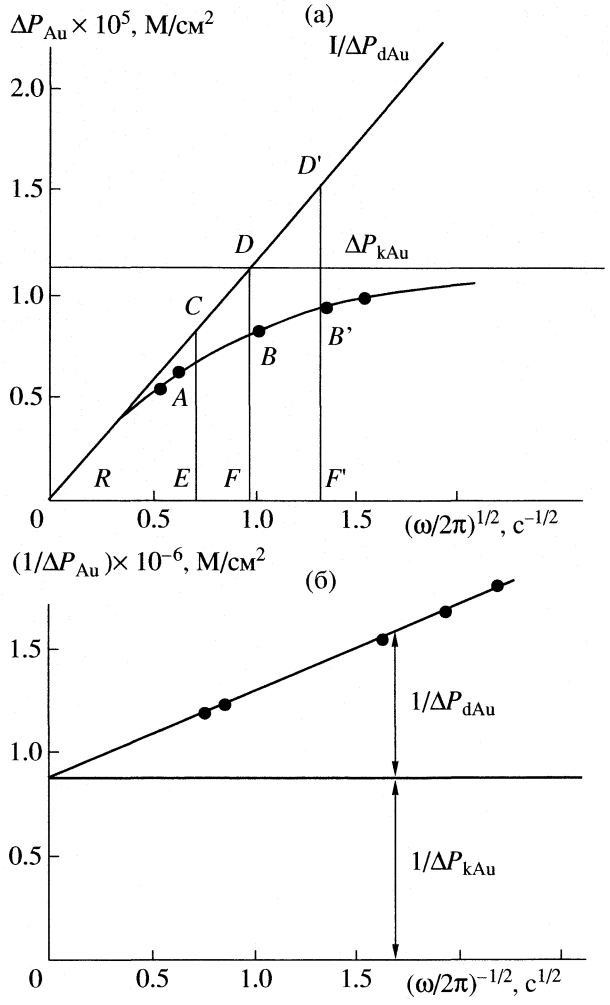



**Рис. 7.** Зависимости изменения массы золотого диска ($\Delta P_{Au}$) от корня квадратного из скорости вращения диска (а) и $1/\Delta P_{Au}$ от $1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ (б) в растворах состава (моль/л): Т – 0.1, Fe(III) – 0.1, pH 1.0–1.1 при температуре 298 K и времени контакта 15 мин.

0.104 M, Fe(III) – 0.095 M (T/Fe(III) = 1.1), pH 1.0–1.1; ω = 180 об/мин при 298 K анализировали методом электронной оже-спектроскопии.

На рис. 6 приведены электронные оже-спектрограммы АСП и микрофотографии адсорбционных сульфидсодержих поверхностных пленок на поверхности золота. Результаты и параметры количественного анализа АСП при различном времени травления поверхности образца золота приведены в табл. 3. Из данных рис. 6а и табл. 3 видно, что электронные оже-спектрограммы (ЭОС) имеют отчетливо выраженные пики, индентификация величин энергий которых указывает на содержание в адсорбционных пленках золота, серы, углерода, азота и кислорода. Количественный состав АСП на поверхности золота определяли методом ЭОС послойно путем стравливания атомов анализируемого участка поверхности пленки образца ионами аргона высокой чистоты в течение τ = 10 (рис. 6а), 20 (б), 70 (в) и 120 с (г). За 10 с стравливали поверхности образца золота 7 ± 0.2 Å адсорбционного слоя, за 20 с – 15 ± 0.2 Å, за 70 с – 50 ± 0.5 Å и за 120 с – 85 ± 0.7 Å.

Как видно из табл. 3 и рис. 6 (а – г), в адсорбционной пленке при τ = 0 на поверхности образца обнаружено Au – 9.57, S – 9.30, C – 58.33, N – 20.91, O – 1.89. В АСП отношение Au : S = 1.03, что близко к отношению золота и серы в гидросульфиде AuHS. При стравливании адсорбционной пленки на поверхности золота ионами аргона в течение τ = 10 с амплитуды сигналов Au и S увеличиваются по сравнению с полученными при τ = 0 и содержание Au в АСП достигает 17.35 ат. %, а отношение Au : S = 1.17, что соответствует смеси гидросульфидов AuHS и сульфидов $Au_2S$ в АСП. Возрастает и содержание кислорода в АСП, обусловленное протеканием гидролиза Т по реакциям (10)–(12) с образованием карбамида $(NH)_2C{=}O$, содержащего 26.64 ат. % кислорода. Интересно, что содержание углерода в АСП при увеличении времени травления пленки на поверхности золота уменьшается от 58.33 ат. % при τ = 0 до 32.68 ат. % при τ = 120 с, а содержание кислорода стабилизируется в пределах 5.60, 6.69 и 5.47 ат. %.

Высокое содержание углерода в АПК обусловлено адсорбцией на поверхности золота молекул Т (15.78 ат. % С), карбамида (20.0 ат. % С) и молекул Ф, несущих отрицательный заряд, которые, как показано в работе [28], адсорбируются на поверхности золота как планарно, так и индуцированным отрицательным зарядом кислород- или сульфидсодержащего фрагментов тех или иных молекул. При увеличении времени травления поверхности золота ионами аргона до 20, 50 и 120 с содержание Au в АСП достигает 38.96, 47.45 и 52.99 ат. %. При большем времени травлении атомами аргона АСП на поверхности золота соотношение золота к сульфидной сере Au/S возрастает до 7.25, 8.46 и 10.39 соответственно. Следовательно, атомное содержание серы становится значительно меньше стехиометрического для AuHS и $Au_2S$, так как [Au]/[S] ≫ 2. Поэтому золото в АСП практически полностью связано в гидросульфиды и сульфиды золота, которые образуются по обменным реакциям (14)–(17). Поверхностные пленки сульфидов и гидросульфидов золота(I) обладают ограниченной растворимостью в водном растворе и образуют АСП, которые и приводят к пассивации поверхности золота в исследуемом растворе.

Как видно из микрофотографий АСП образца золота, приведенных на рис. 6 (д–з) адсорбционные пленки разнородны и состоят из плотно упакованных частиц и их конгломератов различных размеров. Размеры частиц и конгломератов составляли от ≤0.1 до 50 ± 10 мкм, а толщина АСП

составляла 280 ± 10 Å. Исследования показали, что влажные АСП на поверхности золотых электродов имели преимущественно серый цвет (характерный для гидросульфидов золота), а после промывки бидистиллятом воды и сушки при 388 K приобретали коричневый цвет (характерный для сульфидов золота). В сухом состоянии порошок $Au_2S$ имеет коричнево-черный цвет [30].

Исследование растворения металлического золота в растворах Т в присутствии окислителя–сульфата Fe(III) показало, что скорость растворения золота протекает в области смешанной кинетики. Для определения диффузионной ($\Delta P_{dAu}$) и кинетической составляющих ($\Delta P_{kAu}$) процесса растворения золота в растворах Т использовали вращающийся золотой диск (ВЗД). Методика эксперимента с ВЗД не отличалась от методики, описанной нами в работах [28, 31]. На рис. 7а показано изменение массы золотого диска от скорости вращения ВЗД в растворе состава: 0.1 М Т, 0.1 М $Fe_2(SO_4)_3$, pH 1.0–1.1 при 298 K. Видно, что при малых скоростях вращения электрода в начальном интервале 0–*C* скорость растворения золота в растворе Т пропорциональна скорости вращения ВЗД. При увеличении вращения ВЗД наблюдается отклонение скорости растворения золота от линейной зависимости $\Delta P_{Au}$–$\omega^{1/2}$ (область *C*–*D*) вследствие диффузионных ограничений подвода реагентов к поверхности золота (диффузионный режим). При больших скоростях ВЗД ход кривой $\Delta P_{Au}$–$\omega^{1/2}$ стремится к предельному значению, определяемому скоростью химического взаимодействия Ф с поверхностью золотого диска (кинетический режим). Области *A*–*B* и *B*–*B*' кривой $\Delta P_{Au}$–$\omega^{1/2}$ (рис. 7а) использовали для расчета порядка реакции по золоту ($n$) в соответствии с уравнением [32]:

$$n = \ln\Delta P_{Au}(BF) - \ln\Delta P_{Au}(AE)/[\ln\Delta P_{Au}(CE) - \ln\Delta P_{Au}(AC)] - [\ln\Delta P_{Au}(DF) - \ln\Delta P_{Au}(BD)]. \quad (19)$$

В уравнение (19) подставляли численные значения соответствующих отрезков на рис. 7а. Расчет показал, что порядок реакции растворения золота в растворах Т в присутствии окислителя (0.1 М $Fe_2(SO_4)_3$) в области *A*–*B* отвечает единице, а в области *B*–*B*' – дробный и изменяется от 0.088 до 0.15. Последнее обусловлено покрытием поверхности золота адсорбированными сульфидными пленками, содержащими малорастворимые гидросульфиды и сульфиды золота AuHS и $Au_2S$, которые обусловливают пассивирование поверхности дискового электрода и, как следствие, ингибирование скорости растворения золота.

С целью определения кинетической составляющей в общей скорости растворения золота, отвечающей уравнению

$$1/\Delta P_{Au} = 1/\Delta P_{kAu} + 1/\Delta P_{dAu}, \quad (20)$$

экспериментальные результаты обрабатывали в координатах $1/\Delta P_{Au}$–$1/(\omega/2\pi)^{1/2}$. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую (рис. 7б). Полученная прямая $1/\Delta P_{Au}$–$1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ отсекает на оси ординат при высоких значениях скорости вращения золотого диска отрезок $1/\Delta P_{Au}$, отвечающий при $1/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$ кинетической составляющей процесса растворения золота $1/\Delta P_{kAu}$. Расчет показывает, что значение $\Delta P_{Au}$ не зависит от скорости ВЗД ($\omega$), имеет постоянную величину, равную кинетической составляющей $\Delta P_{kAu} = 1.14 \times 10^{-5}$ М/см$^2$. Диффузионная составляющая $\Delta P_{dAu}$ является функцией скорости вращения золотого диска и равна $\Delta P_{dAu} = \Delta P_{kAu} \mathrm{tg}\,\alpha$ (при $(\omega/2\pi)^{-1/2} = \mathrm{const}$). Из данных рис. 7б видно, что с увеличением скорости ВЗД вклад диффузионной составляющей $\Delta P_{dAu}$ уменьшается и при $1/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$ полностью исчезает. Данные же рис. 4 и 7 показывают, что, изменяя гидродинамические параметры и температуру процесса, можно управлять скоростью растворения золота в растворах Т, содержащих окислитель (в данном случае $Fe_2(SO_4)_3$).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Воробьев А.Е., Чекушина Т.В.* // Горн.-анал.-бюл. (Моск. гос. горн. ун-т). 1998. № 6. С. 33.
2. *Кязимов Р.А.* // Руды и мет. 1998. № 6. С. 59.
3. *Simons G.L., Baughman D.R., Gathje J.C. et al.* // Mining Eng. (USA). 1998. V. 50. № 1. 69.
4. *Дементьев В.Е., Бывальцев В.Я., Дементьева Н.А.* // Цв. металлы. 1998. № 12. С. 8.
5. *Козин Л.Ф., Прокопенко В.А., Богданова А.К.* // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 26.
6. *Чурсанов Ю.В., Гамаюнов Е.Ю., Каковский И.А.* // Металлы.1993. № 4. С. 54.
7. *Коростышевский Н.Б.* Металлургия золота и серебра // Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных металлов. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 17. 172 с.
8. *Волков С.В., Фокина З.А., Тимошенко Н.И. и др.* Способ извлечения золота: А.с. 1072480 СССР, МКИ$^3$ С 22 В 11/06. № 3447775 от 07.06.82.
9. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994.
10. Кучное выщелачивание благородных металлов / Под ред. М.И. Файззулина. М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 647 с.
11. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 457.
12. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А. К.* // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. № 5. С. 296.
13. *Козин Л.Ф., Мелехин В.Т.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 10. С. 1585.
14. *Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Кононов Ю.С. и др.* // Там же. 2000. Т. 73. № 12. С. 1924.
15. *Muir D.M., Aziz M., Hoecker W.* // Proc. First Int. Conf. in Hydrometallurgy (ICHM' 88). N.Y.: Pergamon Press, 1989. P. 461.

16. *Maskowska J.* // Roczn. chem. 1968. V. 42. № 7/8. P. 1191.
17. *Миллер А.Д., Фишер Э.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1974. Вып. 2. № 4. С. 77.
18. *Будников С.С., Ревенко М.Д., Ганя В.А.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 2. С. 95.
19. *Хрущева Е.И., Казаринов В.Е.* // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 9. С. 1262.
20. *Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л.* // Там же. 1970. Т. 6. № 7. С. 916.
21. *Еренбург А.М., Пещевицкий Б.И.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 4. С. 932.
22. *Цвелодуб Л.Д., Малкова В.И.* // Сибирский хим. журн. 1991. Вып. 3. С. 72.
23. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 487 с.
24. *Wroblowa H., Green M.* // Electrochim. Acta. 1963. V. 8. № 4. P. 679.
25. *Стародуб В.А.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 883.
26. *Летников Ф.А., Вилор Н.В.* Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 224 с.
27. *Seward T.M.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. № 3. P. 370.
28. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1220.
29. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
30. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. В 6-ти т. М., 1985. С. 1108–1109.
31. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2158.
32. *Филиновский В.Ю., Плесков Ю.В.* // Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С. 50.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1589–1596*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 539.192+541.128+542*

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ СОПРЯЖЕННОЙ ХЕМОСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

**© 2006 г. И. И. Захаров, А. Н. Старцев, О. В. Ворошина, А. В. Пашигрева, Н. А. Чашкова, В. Н. Пармон**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

*E-mail: startsev@catalysis.nsk.su*

Поступила в редакцию 02.09.2005 г.

Методом теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3P86 (DFT) изучен молекулярный механизм взаимодействия двух молекул сероводорода с модельным активным центром $(Co^{III}–H_o)_2S_2(SH_2)_4$, содержащим окклюдированный водород $H_o$. Показано, что реакция протекает по маршруту: молекулярная адсорбция сероводорода ⇒ диссоциативная хемосорбция ⇒ образование связи S–S в поверхностном интермедиате $\{2Co^{III} – (\mu\text{-}S_2) + 2H(адс)\}$ с выделением первой молекулы водорода в газовую фазу $H_2(г)$ ⇒ выделение второй молекулы водорода в газовую фазу $H_2(г)$ ⇒ образование циклооктасеры по реакции $(4S_2(адс) \longrightarrow S_8(адс))$. Установлено, что первые три стадии протекают самопроизвольно при комнатной температуре, термодинамической движущей силой процесса является стехиометрическая реакция образования связи S–S на стадии сопряженной хемосорбции двух молекул сероводорода на двух смежных ионах металла с выделением первой молекулы водорода в газовую фазу; замыкание каталитического цикла обеспечивается рекомбинацией молекулярной серы $S_2$ в циклооктасеру $S_8$ в адсорбционном слое и выделением второй молекулы водорода в газовую фазу.

Сероводород ($H_2S$) – один из основных побочных продуктов нефте- и газопереработки, гидрометаллургии, газификации углей. В больших количествах (до 50–80%) он содержится в месторождениях газового конденсата и природного газа, является типичным продуктом разложения многих минеральных и органических веществ. Одновременно с этим сероводород – сильный яд, приводящий к отравлению живых организмов, его предельно допустимая концентрация для жилых районов составляет 0.008 мг/м$^3$ [1]. Поэтому отходящие газы всех промышленных производств требуют тщательной очистки от сероводорода. Количество перерабатываемого сероводорода только в процессах гидропереработки нефтяных фракций составляет не менее 50 млн. т. Основной способ утилизации сероводорода – его окисление с помощью $SO_2$ в элементарную серу по методу Клауса. Однако максимальная степень извлечения серы не превышает 98%, а отходящие газы содержат значительные количества сернистых соединений и требуют доочистки [2]. Поэтому значительные усилия направлены на создание и усовершенствование процессов доочистки хвостовых газов (см., например, [3]). В настоящее время разработаны также способы прямого парциального окисления сероводорода кислородом до элементарной серы и воды [4]. Однако во всех вариантах окисления водород "теряется" в виде воды. В то же время сероводород может быть исходным сырьем для производства весьма ценного химического продукта – водорода [5].

Прямое термическое разложение сероводорода на водород и серу по реакции

$$H_2S \Leftrightarrow H_2 + (1/2)S_2 \quad (\Delta H^\circ_{298} = 40.5 \text{ ккал/моль}) \quad (1)$$

является сильно эндотермическим процессом и может быть осуществлено лишь при высоких температурах. При этом стоимость водорода существенно выше, чем при получении известными способами из углеводородного сырья. Фото-, плазмо-, электрохимическое и ферментативное разложение сероводорода по реакции (1) не нашло широкого распространения по той же причине [5]. Тем не менее, количество публикаций, посвященных прямому разложению сероводорода на водород и серу, неуклонно растет [6–21]. В то же время использование специальным образом подобранных катализаторов позволяет направить реакцию разложения сероводорода по новому маршруту, что может существенно понизить температуру, необходимую для осуществления данной реакции [22]. Именно такая возможность обсуждается в данной работе.

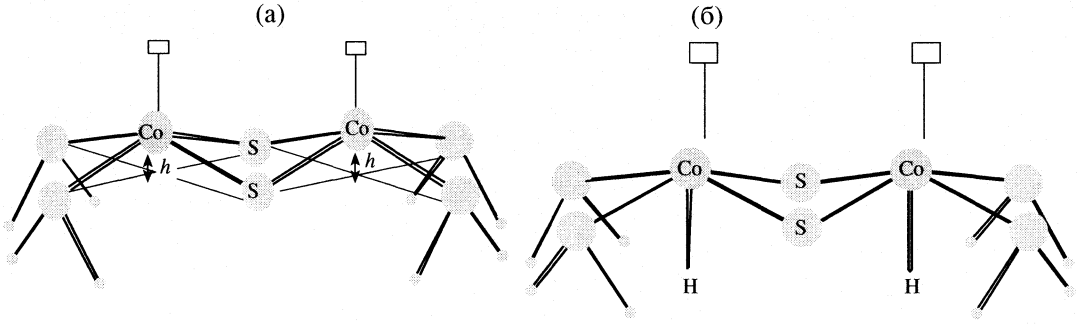



**Рис. 1.** Квантово-химические модели активного центра сульфидных катализаторов, не содержащего (а) и содержащего (б) окклюдированный водород. Электронная конфигурация ионов кобальта Co(II), $d^7$ (а) и Co(III), $d^6$ (б).

## МЕТОД РАСЧЕТА

Для обоснования термодинамической возможности протекания реакции разложения сероводорода при комнатной температуре нами рассчитан энергетический профиль реакции

$$2H_2S(г) \Rightarrow 2H_2(г) + (1/4)S_8(адс)$$

на поверхности модельного кобальтового катализатора. Расчет выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3P86 [23, 24] и double-ξ-базисом 6-31G(*d*, *p*) с включением поляризационных *d*- и *p*-функций. В качестве модели активных центров рассмотрен биядерный комплекс $(Co^{III}–H_o)_2S_2(SH_2)_4$ [25], содержащий окклюдированный водород ($H_o$). Оптимизация геометрических параметров молекулярной структуры проведена с использованием эффективного потенциала (CEP) для внутренних оболочек атомов кобальта и double-ξ-базиса (31G) для валентных орбиталей металла (CEP-31G) [26, 27]. Атомы кобальта в модели активного центра $(Co\text{-}H_o)_2S_2(SH_2)_4$ находятся в вершине квадратной пирамиды и приподняты над плоскостью из четырех атомов серы на расстояние $h = 0.5$ Å в соответствии с определенными экспериментально значениями для активного компонента сульфидных катализаторов $Co/MoS_2$ [28].

**Таблица 1.** Рассчитанные межатомные расстояния (Å) для моделей (а) и (б) рис. 1 ($h = 0.5$ Å)

| Расстояние | (а) | (б) |
|---|---|---|
| Co–Co | 3.18 | 3.12 |
| Co–S | 2.15 | 2.21 |
| Co–$SH_2$ | 2.23 | 2.30 |
| S–S | 2.7 | 2.98 |
| Co–H | | 1.42 |

Примечание. Рассчитанные термодинамические параметры $E_{total}$ = –2669.74338 (а) и –2670.96103 а. е. (б), $S_{298}$ = 109.9 (а) и 121.9 кал/(моль K) (б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Открытию новой каталитической реакции низкотемпературного разложения сероводорода на водород и элементарную серу [22] предшествовало обнаружение нами дисульфана водорода ($H_2S_2$), который десорбировался с поверхности сульфидных катализаторов во время их температурно программируемого нагрева [29]. Следует отметить, что химия дисульфана (дисульфида диводорода), в отличие от его аналога – пероксида водорода – изучена очень слабо, его свойства активно изучались в работах [30, 31].

На рис. 1 приведены квантово-химические модели биядерных активных центров, в котором ионы кобальта имеют формальную степень окисления $Co^{2+}$ ($d^7$) и $Co^{3+}$ ($d^6$). $Co^{III}$ с электронной конфигурацией $d^6$ образовался в результате окислительного присоединения водорода к активному атому металла в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания [28, 32, 33]. В квантово-химической модели (рис. 1) единственным параметром, жестко зафиксированным в расчетах, является высота квадратной пирамиды, построенной из четырех ионов серы с вершиной из иона кобальта в соответствии со структурой активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания [28]. Все остальные межатомные расстояния были оптимизированы для минимума полной энергии $E_{total}$. Рассчитанные межатомные расстояния (табл. 1) близки к экспериментально определенным для структуры активного компонента [28].

На рис. 2 приведены модели молекулярной адсорбции сероводорода на ионах кобальта с электронной конфигурацией $d^7$ (а) и $d^6$ (б). Как следует из табл. 2, адсорбция сероводорода на ионах $Co^{III}$ с $d^6$-конфигурацией протекает самопроизвольно при комнатной температуре, поскольку процесс адсорбции является экзотермическим

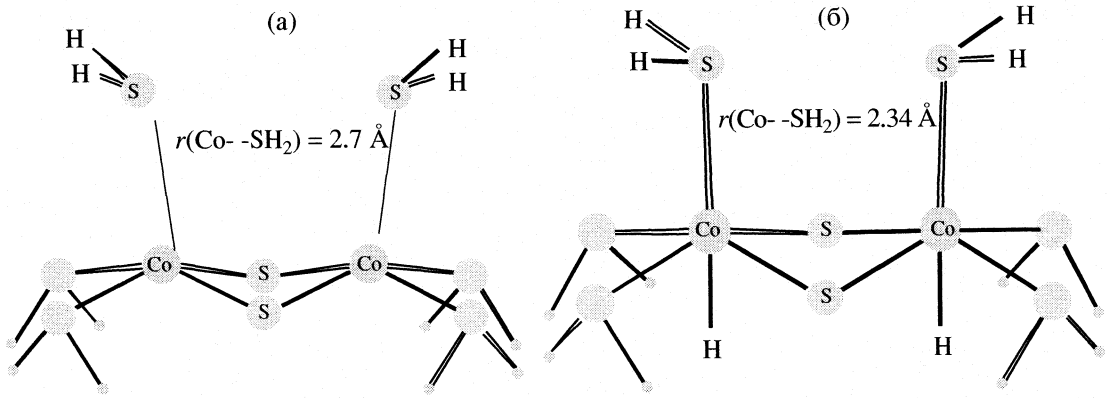



**Рис. 2.** Молекулярная адсорбция сероводорода при комнатной температуре на ионах кобальта, не содержащих (а) и содержащих (б) окклюдированный водород. Электронная конфигурация ионов кобальта Co(II), $d^7$ (а) и Co(III), $d^6$ (б).

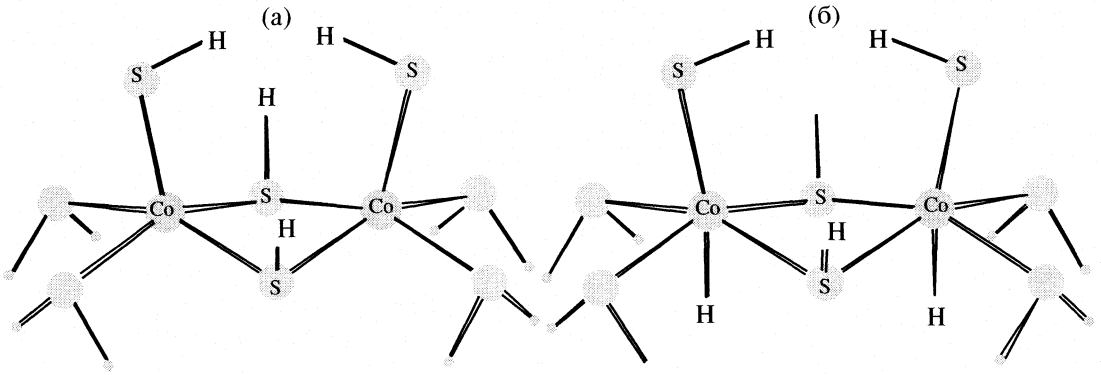



**Рис. 3.** Квантово-химические модели диссоциативной хемосорбции сероводорода на ионах кобальта с электронной конфигурацией Co(II), $d^7$ (а) и Co(III), $d^6$ (б), не содержащего (а) и содержащего (б) окклюдированный водород.

($\Delta H < 0$), а изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$). В то же время на ионах $Co^{II}$ с $d^7$-конфигурацией такая адсорбция маловероятна ($\Delta H < 0$, $\Delta G > 0$). В соответствии с этим, равновесное расстояние между ионом кобальта и адсорбированной молекулой сероводорода существенно короче в случае $Co^{III}$ ($d^6$) (рис. 2).

Следующая стадия – диссоциативная хемосорбция двух молекул сероводорода на смежных ионах кобальта (рис. 3, табл. 3), также самопроизвольно может протекать только в случае ионов $Co^{III}$ с $d^6$-конфигурацией (рис. 3б). В этом случае реакция диссоциативной хемосорбции существенно экзотермична и протекает при комнатной температуре со значительным выигрышем энергии Гиббса. В связи с тем, что диссоциация сероводорода на ионах $Co^{II}$ ($d^7$) при комнатной температуре термодинамически маловероятна (табл. 3), все наши дальнейшие расчеты проводились только для активных центров с окклюдированным водородом.

Хемосорбированная на активном центре (АЦ) молекула сероводорода может претерпевать дальнейшее превращение по двум маршрутам (рис. 4):

– образование связи S–S и удаление молекулы водорода в газовую фазу

$$2H_2S + АЦ \longrightarrow 2H(адс) + S\text{–}S(адс) + H_2(г), \quad (a)$$

– десорбция молекулы водорода из адсорбционного комплекса

$$2H_2S + АЦ \longrightarrow 2S\text{–}H(адс) + H_2(г). \quad (b)$$

Как следует из расчетов (табл. 4), в первом случае реакция характеризуется сильным экзотермичес-

**Таблица 2.** Рассчитанные значения $\Delta H_{298}$ (ккал/моль), $\Delta S_{298}$ (кал/(моль K)) и $\Delta G_{298}$ (ккал/моль) для моделей (а) и (б) рис. 2

| Величина | (а) | (б) |
|---|---|---|
| $\Delta H_{298}$ | –2.2 | –12.7 |
| $\Delta S_{298}$ | –29.3 | –39.6 |
| $\Delta G_{298}$ | +6.6 | –0.8 |

Примечание. Расчет теплот проводился в приближении $\Delta H_{298} \approx \Delta E_{total}$. Рассчитанные термодинамические параметры $E_{total}$ = –3469.20610 (а) и –3470.45701 а. е. (б), $S_{298}$ = 149.5 (а) и 140.9 кал/(моль K) (б).

**Таблица 3.** Рассчитанные значения термодинамических ($\Delta H_{298}$ и $\Delta G_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$, кал/(моль K)) и геометрических (межатомные расстояния, Å, углы, град) параметров диссоциативной хемосорбции сероводорода на ионах кобальта с различной электронной конфигурацией (рис. 3а, 3б)

| Параметр | (а) | (б) | Параметр | (а) | (б) | Параметр | (а) | (б) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298}$ | 2.2 | –28.7 | Co–Co | 3.30 | 3.32 | Co–S | 2.32 | 2.28 |
| $\Delta S_{298}$ | –37.7 | –37.8 | Co–S | 2.27 | 2.30 | S–H | 1.34 | 1.34 |
| $\Delta G_{298}$ | 12.0 | –17.4 | S–S | 2.96 | 3.03 | ∠CoSH | 106.3 | 103.7 |
| | | | Co–H | | 1.48 | S–H (адс) | 1.35 | 1.36 |

Примечание. Рассчитанные термодинамические параметры $E_{total}$ = –3469.19206 (а) и –3470.50800 а. е. (б), $S_{298}$ = 142.8 (а) и 144.6 кал/(моль K) (б). Во второй части таблицы приведены параметры активного центра, в третьей – адсорбционного комплекса.

**Таблица 4.** Рассчитанные значения термодинамических ($\Delta H_{298}$ и $\Delta G_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$, кал/(моль K)) и геометрических (межатомные расстояния, Å, углы, град) параметров реакции (а) и (б) (рис. 4а, 4б)

| Параметр | (а) | (б) | Параметр | (а) | (б) | Параметр | (а) | (б) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298}$ | –28.9 | –7.1 | Co–Co | 3.12 | 3.92 | Co–S | 2.28 | 2.28 |
| $\Delta S_{298}$ | –59.7 | –81.5 | Co–S | 2.25 | 2.27 | S–S | 2.18 | |
| $\Delta G_{298}$ | –11.0 | 17.4 | Co–H | 1.40 | 1.48 | S–H | 1.36 | 1.34 |
| | | | S–S | 3.18 | 2.09 | ∠CoSH | | 108.8 |

Примечание. Рассчитанные термодинамические параметры: $E_{total}$ = –3469.24854 (а) и –3469.21384 а. е. (б), $S_{298}$ = 129.3 (а) и 138.6 кал/(моль K) (б). Во второй части таблицы приведены параметры для реакции (а), в третьей – реакции (б).

ким эффектом ($\Delta H_{298}$ = –28.9 ккал/моль) и приводит к значительному выигрышу энергии. Второй процесс маловероятен. Поэтому можно считать, что образование связи S–S в поверхностном интермедиате и удаление молекулы водорода в газовую фазу – стехиометрическая реакция разложения сероводорода при комнатной температуре с образованием нового поверхностного соединения – ключевого интермедиата. Длина связи S–S (2.18 Å, табл. 4) в поверхностном интермедиате лишь немного больше, чем в твердой сере (2.06 Å).

Дальнейшее превращение ключевого интермедиата (рис. 5) возможно по нескольким маршрутам. С одной стороны, возможно термическое разложение (табл. 5), при котором в газовую фазу выделяется либо дисульфан $H_2S_2$, либо водород

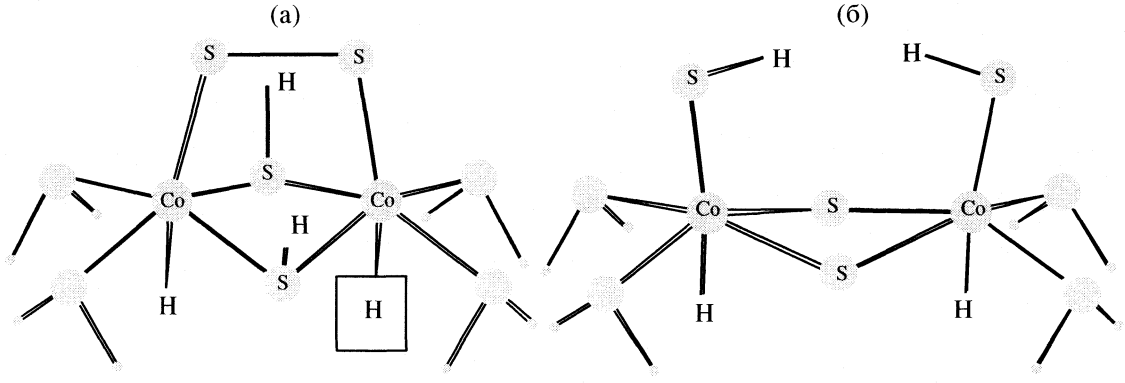



**Рис. 4.** Квантово-химические модели поверхностных состояний адсорбционного комплекса на ионах кобальта Co(III), $d^6$, содержащего окклюдированный водород, после удаления из хемосорбированной молекулы сероводорода одной молекулы водорода по реакциям (а) и (б).

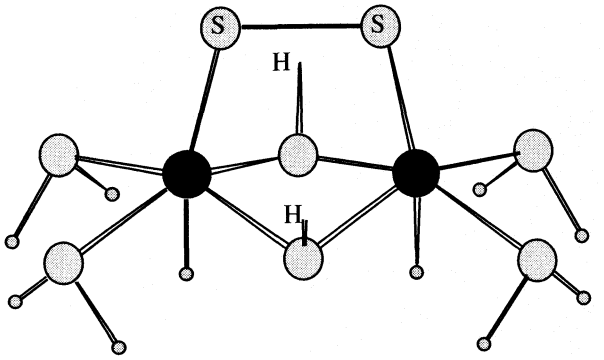



**Рис. 5.** Квантово-химическая модель ключевого поверхностного интермедиата после удаления первой молекулы водорода из хемосорбированной молекулы сероводорода по реакции (а).

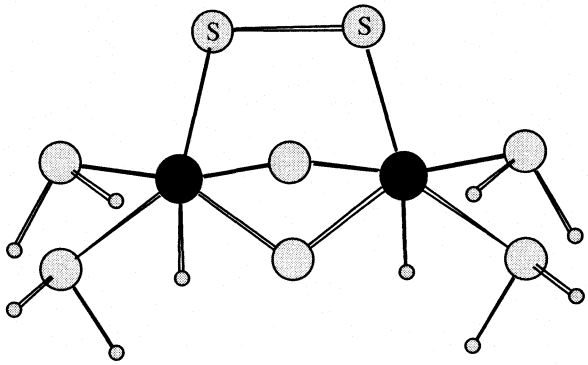



**Рис. 6.** Квантово-химическая модель поверхностного состояния после удаления из ключевого интермедиата (рис. 5) хемосорбированной молекулы водорода в газовую фазу.

и молекулярная сера $S_2$. В обоих случаях реакция сильно эндотермична и требует больших затрат энергии. Нами была рассчитана равновесная температура ($T_p$), при которой изменение энергии Гиббса $\Delta G \leq 0$, т.е. реакция может протекать самопроизвольно (табл. 5), она оказалась в районе 900 K. Именно по этой причине дисульфан наблюдали в газовой фазе при нагреве катализаторов с адсорбированным сероводородом [29]. Для реакции в газовой фазе:

$$H_2S_2 \Leftrightarrow H_2 + S_2 \qquad (2)$$

рассчитанные значения теплоты реакции $\Delta H_{298}$ = = 26.9 ккал/моль, энтропии реакции $\Delta S_{298}$ = = 23.4 кал/(моль K), $\Delta G \leq 0$ для $T_p \geq 1150$ K (термодинамические параметры взяты из [34]).Так как переход к каталитическому режиму не меняет термодинамики реакции (параметры начального и конечного состояний должны быть теми же, что и без катализатора), то близость рассчитанных значений $T_p$ указывает на хорошее квантово-химическое описание поверхностной реакции (табл. 5) и газофазной реакции (2).

С другой стороны, возможна следующая последовательность элементарных стадий. Сначала удаляется в газовую фазу хемосорбированная молекула водорода из ключевого интермедиата (рис. 6). Эта реакция требует значительных затрат энергии извне и может протекать лишь при достаточно высоких температурах (табл. 6). Затем происходит удаление молекулярной серы $S_2$ из адсорбированного на активном центре состояния (рис. 6). Термическое удаление молекулярной серы в газовую фазу – сильно эндотермический процесс ($\Delta H_{298}$ = 47.3 ккал/моль, $\Delta S_{298}$ = 43.1 кал/(моль K)) и может протекать самопроизвольно при $T_p \geq 1097$ K. Таким образом, термические пути замыкания каталитического цикла требуют значительных затрат энергии извне и могут протекать лишь при высоких температурах. Однако существует еще одна возможность замыкания каталитического цикла – рекомбинация (олигомеризация) молекулярной серы $S_2$ в циклооктасеру $S_8$ на поверхности катализатора без ее десорбции в газовую фазу (рис. 7, табл. 7).

Известно [35], что в обычных условиях твердой модификацией серы является ромбическая сера ($S_\alpha$). Известны и другие твердые аллотропы серы (всего 22 модификации), которые имеют склонность переходить в α-серу. Ромбическая сера построена из неплоских молекул циклооктасеры. При 113°C ромбическая сера плавится и после этого представляет собой подвижную жидкость соломенного цвета. Подвижность объясняется тем, что образующие ее молекулы циклооктасеры, имеющие форму "короны", могут легко перемещаться относительно друг друга. При 120–159°C расплавленная сера преимущественно состоит из стабильных молекул циклооктасеры. Выше 159°C восьмичленные кольца серы начинают быстро разрываться на бирадикалы $^{\bullet}S_n^{\bullet}$. При температуре выше точки кипения серы (444.6°C) сера в газовой фазе состоит преимущественно из молекулярной серы $S_2$, $S_4$ и $S_6$. Охлаждение газообразной серы до твердого состояния сопровождается ее рекомбинацией (олигомеризацией) в циклооктасеру. Этот процесс протекает при комнатной температу-

**Таблица 5.** Рассчитанные термодинамические параметры термического разложения ключевого интермедиата ($\Delta H_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$, кал/(моль K))

| Превращение | $\Delta H_{298}$ | $\Delta S_{298}$ | $T_p$, K ($\Delta G = 0$) |
|---|---|---|---|
| АЦ + $H_2S_2$ (г) | 45.9 | 52.8 | ≥870 |
| АЦ + $H_2$ (г) + $S_2$ (г) | 72.7 | 78.2 | ≥930 |

**Таблица 6.** Рассчитанные значения термодинамических ($\Delta H_{298}$ и $\Delta G_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$, кал/(моль K)) и геометрических (межатомные расстояния $r$, Å) параметров процесса удаления хемосорбированной молекулы водорода из ключевого интермедиата (рис. 6)

| Параметр | Значение | Расстояние | $r$ (АЦ) |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298}$ | 25.5 | Co–Co | 3.04 |
| $\Delta S_{298}$ | 35.9 | Co–S | 2.20 (2.29) |
| $T_p$ | 710 | Co–H | 1.48 |
| | | S–S | 3.01 (2.04) |

Примечание. Рассчитанные параметры для триплетного и синглетного состояния $E_{total}$ = –3467.99375 и –3467.9711 а. е., $S_{298}$ = 133.3 и 124.7 кал/(моль K) соответственно. В скобках – значения $r$ в хемосорбированной молекуле S–S.

**Таблица 7.** Рассчитанные и экспериментальные [36] термодинамические ($\Delta H_{298}$ и $\Delta G_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$ и $S_{298}$, кал/(моль K)) и геометрические (Å) параметры рекомбинации (олигомеризации) поверхностной серы

| Параметр | Расчет | Опыт | Параметр | Расчет | Опыт |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298}$ | –78.4 | –98.9 | $S_{298}$ ($S_2$) | 54.5 | 54.5 |
| $\Delta S_{298}$ | –116.0 | –115.3 | $S_{298}$ ($S_8$) | 102.0 | 102.7 |
| $\Delta G_{298}$ | –43.6 | –64.2 | S–S ($S_2$) | 1.91 | 1.89 |
| | | | S–S ($S_8$) | 2.08 | 2.06 |

Примечание. Рассчитанные параметры для молекул $S_2$ и $S_8$ составляют $E_{total}$ = –796.95745 и –3187.95476 а. е. соответственно.

ре самопроизвольно с очень большим экзотермическим эффектом (~100 ккал/моль согласно экспериментальным данным [36]). Поэтому, если рекомбинация молекулярной серы в циклооктасеру будет происходить в адсорбированном на поверхности катализатора состоянии, то выделяющаяся при этом энергия может компенсировать затраты энергии на предыдущую стадию – десорбцию молекулы водорода из ключевого интермедиата (табл. 6). Именно поэтому становится возможным замыкание каталитического цикла поверхностной реакции низкотемпературного разложения сероводорода [22].

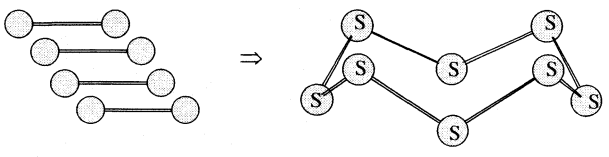



**Рис. 7.** Рекомбинация (олигомеризация) поверхностной серы.

Рассчитанный энергетический профиль последовательности описанных выше элементарных стадий изображен на рис. 8, а соответствующие термодинамические параметры для каждой стадии приведены в табл. 8. Как следует из табл. 8 и рис. 8, первые три стадии этого процесса являются стехиометрической реакцией и могут протекать самопроизвольно при комнатной температуре. Лишь удаление второй молекулы водорода из поверхностных интермедиатов требует затрат энергии извне. Самая энергоемкая стадия – удаление поверхностного интермедиата $S_2$ в газовую фазу в молекулярной форме – потребовала бы значительных затрат энергии (гипотетическая стадия 2Co(III) + $S_2$(г), рис. 8), однако, в данном случае существует сильно экзотермический процесс поверхностной рекомбинации (олигомеризации) молекулярной серы $S_2$(адс) в циклооктасеру $S_8$(адс).

Энергии выделяющейся в результате рекомбинации (олигомеризации) серы вполне достаточно, чтобы компенсировать затраты энергии на удаление второй молекулы водорода. Поэтому конечное поверхностное состояние системы (стадия V на рис. 8) существенно энергетически ниже ($\Delta G$ = –7.2 к кал/м оль) исходного состояния, и в целом реакция разложения сероводорода может протекать уже при низкой температуре.

Действительно, нами экспериментально подтверждено существование новой реакции, которая включает стехиометрическую реакцию на поверхности катализатора и непосредственно каталитическую стадию в адсорбированном слое:

$$2H_2S + 2M \Rightarrow \{2M\text{–}SH(адс) + 2H(адс)\} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \{2M - (\mu\text{-}S_2)(адс) + 2H(адс) + H_2(г)\} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \{2M - (\mu\text{-}S_2)(адс) + H_2(г)\} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow (1/4)S_8(адс) + 2M - 23.0 \text{ ккал/моль},$$

где M – поверхностный ион переходного металла. Эта реакция протекает на твердых катализаторах при низкой температуре в неизотермических условиях со 100%-ной конверсией и селективностью по сероводороду [22].

Таким образом, теоретически обоснована и подтверждена термодинамическая возможность протекания новой каталитической реакции низкотемпературного разложения сероводорода на водород и элементарную серу, которая протекает уже при низкой температуре в неизотермических условиях. Термодинамической движущей силой

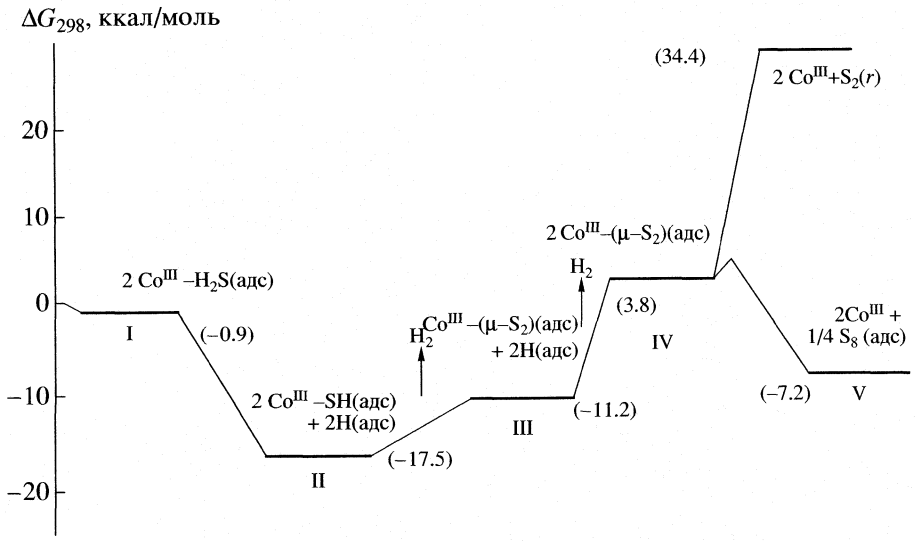



**Рис. 8.** Рассчитанный методом DFT энергетический профиль энергии Гиббса стадий последовательного разложения сероводорода на ионах кобальта Co(III) с электронной конфигурацией $d^6$. Энергетический профиль стадии IV ⇒ V поверхностной реакции S–S(адс) ⇒ (1/4)$S_8$(адс) аппроксимирован по термодинамическим данным для газовой реакции $S_2$ ⇒ (1/4)$S_8$. В скобках приведены значения энергии Гиббса (ккал/моль) относительно начального состояния системы [(Co$^{III}$–H$_o$)$_2$S$_2$(SH$_2$)$_4$ + 2H$_2$S].

разложения сероводорода, обеспечивающей возможность протекания процесса, является стехиометрическая поверхностная реакция образования связи S–S на стадии сопряженной хемосорбции двух молекул сероводорода на двух смежных ионах металла соответствующей электронной конфигурации с выделением первой молекулы водорода в газовую фазу. Замыкание каталитического цикла обеспечивается поверхностной рекомбинацией молекулярной серы $S_2$(адс) в циклооктасеру $S_8$(адс), выделением второй молекулы водорода в газовую фазу и удалением серы $S_8$ из активных центров в условиях неизотермического проведения каталитической реакции.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (код проекта № 04-03-32188).

**Таблица 8.** Квантово-химический расчет термодинамических параметров ($\Delta H_{298}$ и $\Delta G_{298}$, ккал/моль; $\Delta S_{298}$, кал/(моль K)) последовательных стадий каталитического разложения сероводорода при комнатной температуре

| Стадия | Реакция | $\Delta H_{298}$ | $\Delta S_{298}$ | $\Delta G_{298}$ |
|---|---|---|---|---|
| I | Молекулярная адсорбция:<br>2M + 2H$_2$S(г) ⟶ 2M – H$_2$S(адс) | −12.7 | −39.6 | −0.9 |
| II | Диссоциативная хемосорбция:<br>2M – H$_2$S(адс) ⟶ 2M – SH(адс) + 2H(адс) | −16.0 | 2.2 | −16.6 |
| III | Удаление первой молекулы водорода:<br>2M – SH(адс) + 2H(адс) ⟶ 2M – (μ – S$_2$)(адс) + 2H(адс) + H$_2$(г) | −0.2 | −21.9 | 6.3 |
| IV | Удаление второй молекулы водорода<br>2M – (μS$_2$)(а) + 2H(адс) ⟶ 2M – (μ – S$_2$)(адс) + H$_2$(г) | 25.5 | 35.1 | 15.0 |
| V | Рекомбинация:<br>2M – (μS$_2$)(адс) ⟶ 2M + (1/4)S$_8$(адс) | −19.6 | −29.0 | −11.0 |
| | Каталитическая брутто-реакция<br>2H$_2$S(г) ⟶ 2H$_2$(г) + (1/4)S$_8$(адс) | −23.0 | −53.2 | −7.2 |
| | Реакция в газовой фазе<br>2H$_2$S(г) ⟶ 2H$_2$(г) + (1/4)S$_8$(г) | 15.8 | −10.3 | 18.9 |

Примечание. Термодинамические параметры для реакции в газовой фазе взяты из [34, 36].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Ленинград: Химия, 1985.
2. *Золотовский Б.П., Сайфуллин Р.А., Молчанов С.А.* // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 51.
3. *Ханмамедов Т.К.* // Хим. техн. топлив и масел. 2003. № 6. С. 7.
4. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. С. 375.
5. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. № 8. С. 1703.
6. *Fukuda K., Dokiya M., Kameyama T., Kotera Y.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1978. V. 17. P. 243.
7. *Chivers T., Hyne J.B., Lau C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. P. 499.
8. *Fletcher E.A., Noring J.E., Murray J.P.* // Ibid. 1984. V. 9. P. 587.
9. *Sugioka M., Aomura K.* // Ibid. 1984. V. 9. P. 891.
10. *Chivers T., Lau C.* // Ibid. 1987. V. 12. P. 235.
11. *Kaloidas V.E., Papayannakos N.G.* // Ibid. 1987. V. 12. P. 403.
12. *Chivers T., Lau C.* // Ibid. 1987. V. 12. P. 561.
13. *Kaloidas V.E., Papayannakos N.G.* // Chem Eng. Sci. 1989. V. 44. P. 2493.
14. *Al-Shamma L.M., Naman S.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. V. 15. P. 1.
15. *Berk D., Heidemann R.A., Svrcek W.Y., Behie L.A.* // Can. J. Chem. Eng. 1991. V. 69. P. 944.
16. *Kaloidas V.E., Papayannakos N.G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 345.
17. *Meeyoo V., Adesina A.A., Foulds G.* // Reac. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 56. P. 231.
18. *Moffat S.C., Adesina A.A.* // Catal. Lett. 1996. V. 37. P. 167.
19. *Gwaunza M., Adesina A.A.* // Reac. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 62. P. 55.
20. *Furimsky E.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 156. P. 207.
21. *Faraji F., Safarik I., Strausz O.P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. V. 23. P. 451.
22. *Старцев А.Н., Захаров И.И., Ворошина О.В. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 2. С. 217.
23. *Perdew J.P.* // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 8822.
24. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
25. *Захаров И.И., Старцев А.Н.* // Тез. докл. VI Росс. конф. "Механизмы каталитических реакций". 1–5 октября 2002 г. Москва. Т. 2. С. 147.
26. *Cundary T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Wong M.W., Foresman J.B., Robb M.A., Head-Gordon M., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A.* // Gaussian 92/DFT. Revision G. 2. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA, 1993.
28. *Старцев А.Н., Захаров И.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 579.
29. *Startsev A.N., Aleshina G.I., Aksenov D.G.* Book of Abstracts. Proc. 2nd Int. Symp. "Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides". Porqueroles, France. 2001. P. 33.
30. *Feher F., Baudler M.* // Z. anorg. Chem. 1947. B. 253. S. 170.
31. *Feher F., Laue W., Winkhaus G.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1956. B. 288. S. 113.
32. *Zakharov I.I., Startsev A.N.* // J. Phys. Chem. B 2000. V. 104. P. 9025.
33. *Startsev A.N., Zakharov I.I., Parmon V.N.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2003. V. 192. P. 113.
34. *Benson S.W.* // Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 23.
35. *Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. и др.* Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979.
36. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических веществ. М.: Химия, 1968. 490 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1597–1602*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 541.572.128*

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ NH-ГРУПП ТЕТРА(3-НИТРО-5-*ТРЕТ*-БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНА В СИСТЕМЕ АЗОТИСТОЕ ОСНОВАНИЕ–БЕНЗОЛ

**© 2006 г. О. А. Петров, А. В. Глазунов**

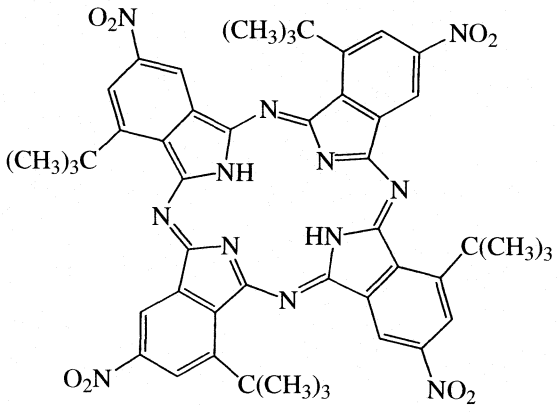
*Ивановский государственный химико–технологический университет*

Поступила в редакцию 17.10.2005 г.

Изучена кинетика реакции кислотно-основного взаимодействия тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина с циклическими и ациклическими азотистыми основаниями в бензоле. Установлены низкие скорости процесса. Показана взаимосвязь строения протолитов с их реакционной способностью. Рассмотрены вопросы строения и устойчивости образующихся комплексов с переносом протонов.

В последнее время пристальное внимание исследователей в основном было сосредоточено на вопросах, связанных с изучением термодинамики переноса протона в среде инертных малополярных растворителей (бензол, хлорбензол) [1, 2]. Данные о кинетических параметрах этих реакций существенно беднее [1]. Они получены лишь для тех кислотно-основных систем, в которых доноры протона имеют "открытые", т.е. пространственно не экранированные реакционные центры. За очень малым исключением взаимодействия с участием таких кислот характеризуются скоростями, приближающимися к скоростям реакций, контролируемых диффузией. Напротив, перенос протонов от тетрапиррольных протолитов типа тетра- и октазамещенных тетраазапорфиринов к различным по природе основаниям осуществляется гораздо медленнее ($k = 10^{-2}$–$10^{-6}$ л $с^{-1}$моль$^{-1}$) [3–6]. При этом кинетические параметры процесса достаточно сильно зависят от диэлектрической проницаемости среды, силы и стерических возможностей протоноакцепторных молекул, а также от кислотных свойств тетрапиррольных протолитов.

С целью более полного понимания роли электронных и стерических факторов в реакциях межмолекулярного переноса протона в настоящей работе впервые изучена кинетика кислотно-основного взаимодействия (КОВ) с участием тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$) в системе азотистое основание (В) – бензол, где В – пиридин, 2-метилпиридин, морфолин (Mor), бензиламин ($BzNH_2$), диэтиламин ($Et_2NH$), триэтиламин и пиперидин.



($H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин был получен по разработанной нами методике. Смесь 1.0 г (4.36 ммоля) 3-нитро-5-*трет*-бутилфталодинитрила, 0.3 г (5.61 ммоля) хлорида аммония, 0.02 г (0.1 ммоля) молибдата аммония и 0.25 г (1.12 ммоля) оксида свинца нагревали при 513 K в течение 2 ч, затем охлаждали, промывали водой и растворяли в хлористом метилене, подкисленном трифторуксусной кислотой. Полученный $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ хроматографировали на $Al_2O_3$ третьей степени активности по Брокману, элюируя хлористым метиленом. Элюат упаривали и продукт осаждали метанолом. Выход составил 0.05 г (4.99%). $R_f$ (силуфол) = 0.15 (бензол). $^1$H ЯМР (δ, м.д.): –2.33 с. (2H, NH), 1.92 м. (36H, $Bu^t$), 8.54 м. (4H, 4-H), 9.48 м. (4H, 6-H). Электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в бензоле $\lambda_I$ = 696 нм ($lg\varepsilon_I$ = 5.10), $\lambda_{II}$ = 662 нм

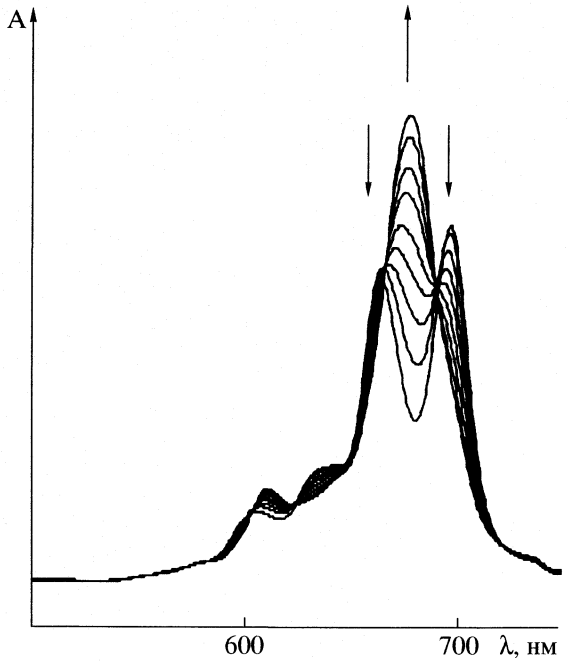



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в присутствии морфолина во времени при 333 K.

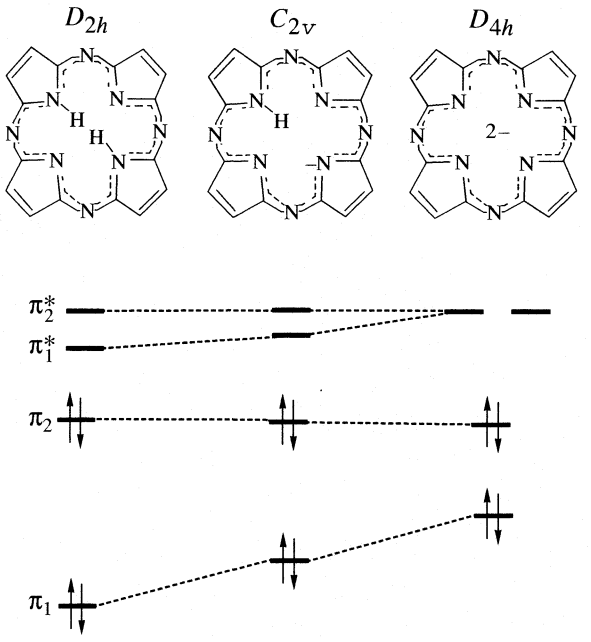



**Рис. 2.** Изменение энергий ВЗМО и НСМО в процессе депротонирования тетраазапорфиринового макроцикла.

($\lg\varepsilon_{II}$ = 5.04), $\lambda_{Cope}$ = 350 нм ($\lg\varepsilon$ = 5.00); ИК-спектр ($см^{-1}$): 1533 с ($\nu_{as}NO_2$), 1355 ср ($\nu_sNO_2$).

Бензол и азотистые основания подвергали двукратной очистке [7]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре Lambda–20, в термостатируемую кювету которого помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с постоянной концентрацией и В с различной концентрацией в бензоле. Скорость переноса протона определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda_I$ = 696 нм, так как максимум первой полосы поглощения $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ совпадает с минимумом в электронном спектре поглощения прореагировавшей смеси. Расчет кинетических параметров реакции проводили по ранее описанной методике [6].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование состояния $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в системе В–бензол показало, что кинетически контролируемый процесс переноса протона от кислоты к основанию наблюдается в интервале концентраций (моль/л): [Mor] = 1.60–4.81, [$BzNH_2$] = = 0.57–2.29, [$Et_2NH$] = 1.21–4.82 в бензоле и сопровождается изменением характера исходного электронного спектра поглощения $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$. Независимо от природы азотистого основания с течением времени регистрируются одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения $\lambda_I$ и $\lambda_{II}$ и рост интенсивности полосы поглощения при $\lambda$ = 678 нм (рис. 1). Спектральные изменения, сопровождающие реакцию, идентичны таковым для тетрагалогентетраазапорфиринов ($H_2TapHal_4$) [3] и октафенилзамещенных тетраазапорфиринов ($H_2Tap(PhR)_8$) [6] в системе В–бензол. Они указывают на изменение симметрии $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в результате изменения энергии $\pi$-молекулярных орбиталей.

Согласно [8], в процессе депротонирования тетраазапорфиринового макроцикла происходит повышение по энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) $\pi_1^*$ ($b_{2g}$) и особенно высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) $\pi_1(b_{1u})$. При этом энергии ВЗМО $\pi_2(a_u)$ и НСМО $\pi_2^*$ ($b_{3g}$) практически не претерпевают изменений. Уменьшение энергетической разности между двумя ВЗМО $\pi_1$ и $\pi_2$, а также вырождение двух НСМО $\pi_{1,2}^*$ ($e_g$) (рис. 2) приводит к повышению симметрии $\pi$-хромофора молекулы от $D_{2h}$ до $D_{4h}$ и исчезновению расщепления между двумя компонентами $Q$-полосы в ЭСП (рис. 1). Это означает, что $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ проявляет двухосновный NH-кислотный характер по отношению к морфолину, бензиламину и диэтиламину, а $D_{4h}$-симметрия образующихся соединений указывает на перенос из плоскости макроцикла двух протонов NH-групп $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ к молекулам азотистых оснований. Аналогичный факт наблюда-

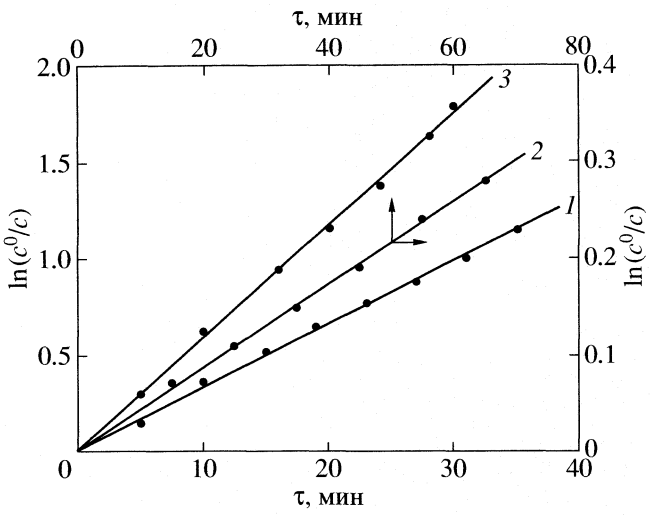



**Рис. 3.** Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени реакции $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с бензиламином (*1*), морфолином (*2*) и диэтиламином (*3*) в бензоле при $T$ = 298 (*3*), 333 (*1*) и 343 K (*2*).

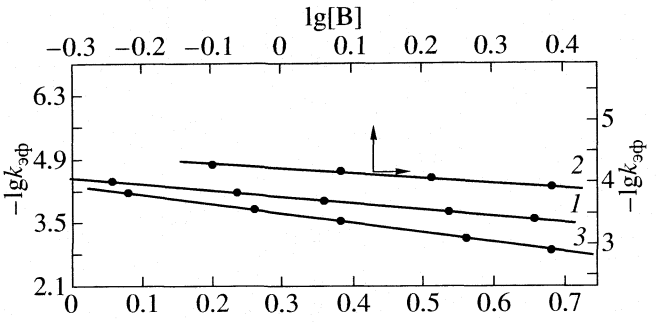



**Рис. 4.** Зависимости $\lg k_{эф}$ от lg[B] для реакции $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с бензиламином (*1*), морфолином (*2*) и диэтиламином (*3*) в бензоле при $T$ = 318 (*3*) и 323 K (*1*, *2*).

ется для $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в системе бензол–пиперидин.

Более детальные исследования показали, что реакция КОВ $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с В в бензоле имеет порядок, равный единице по NH-кислоте (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки) – по морфолину и бензиламину (рис. 4). Следовательно,

$$k_{эф} = k[B], \quad (1)$$

$$-d[H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4]/d\tau = k[H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4][B], \quad (2)$$

где $k_{эф}$ и $k$ – эффективная и истинная константы скорости реакции соответственно. Полученные данные позволяют считать, что перенос протонов от $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ к бензиламину и морфолину осуществляется двухстадийно, в соответствии со следующей схемой:

$$H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 + B \xrightarrow{k_1} H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot B, \quad (3)$$

$$H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot B + B \xrightarrow{k_2} H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2B. \quad (4)$$

При этом КОВ, происходящее согласно (3), должно сопровождаться первоначальным понижением симметрии π-хромофора молекулы от $D_{2h}$ до $C_{2v}$ и проявляться в гипсохромном смещении длинноволновой компоненты $Q_x$, приводящим к уменьшению расщепления $Q$-полосы в ЭСП [8]. Однако убыль концентрации $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ в условиях значительного избытка В происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot B$ (рис. 1). Этот факт дает основания полагать, что $k_1 < k_2$. При взаимодействии $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с $Et_2NH$ порядок реакции по основанию, найденный графически как тангенс угла наклона в координатах $\lg k_{эф} = f(\lg c_{0,B})$ (рис. 4), близок к двум. Очевидно, что в этом случае лимитирующей стадией является не тримолекулярный процесс, а бимолекулярное взаимодействие между $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ и Н-связанными димерными молекулами $Et_2NH$ [1, 9], которые осуществляют синхронный вывод атомов водорода из плоскости макроцикла. Следует, однако, отметить, что в виду отсутствия значений констант равновесия, характеризующих димеризацию диэтиламина в бензольном растворе, нельзя полностью исключить возможность одновременного протекания КОВ в две стадии, в соответствии с уравнениями (3) и (4).

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что реакция переноса протонов от $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ к азотистым основаниям характеризуется необычно низкими скоростями, обусловленными действием макроциклического эффекта, включающего в себя как стерическую, так и электронную составляющую [10, 11]. Последняя отражает изменение полярности связей NH в основном за счет электронного влияния заместителей с периферии молекулы на реакционный $H_2N_4$-центр. Так, тетраазазамещение в молекуле порфина с последующей конденсацией четырех бензольных колец существенно повышает кислотность NH-связей [12], в результате чего создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию.

Одновременно с этим рост ароматичности и конформационной жесткости фталоцианина, а также наличие в его бензольных кольцах заместителей вызывает увеличение стерической составляющей, которая характеризует экранирование атомами и π-электронами внутрициклических протонов NH-групп. Она действует в противовес электронной компоненте и вносит основной вклад в кинетику взаимодействия $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с азотистыми основаниями в бензоле, $[H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4]_0 = 0.9 \times 10^{-5}$ моль/л

| $c_{0,B}$, моль/л | $T$, K | $k_{эф} \times 10^4$, $с^{-1}$ | $k \times 10^4$, $л^n/(моль^n\ с)$ | $E_a$, кДж/моль | $-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Морфолин | | | |
| 1.60 | 298 | 0.04 | 0.025 | 45 | 356 |
| | 323 | 0.16 | 0.10 | | |
| | 333 | 0.29 | 0.18 | | |
| | 343 | 0.43 | 0.27 | | |
| 2.41 | 298 | 0.05 | 0.021 | 49 | 354 |
| | 323 | 0.23 | 0.10 | | |
| | 333 | 0.41 | 0.17 | | |
| | 343 | 0.71 | 0.29 | | |
| 3.21 | 298 | 0.08 | 0.025 | 46 | 350 |
| | 323 | 0.32 | 0.10 | | |
| | 333 | 0.49 | 0.15 | | |
| | 343 | 0.86 | 0.27 | | |
| 4.81 | 298 | 0.11 | 0.023 | 48 | 348 |
| | 323 | 0.50 | 0.10 | | |
| | 333 | 0.94 | 0.20 | | |
| | 343 | 1.40 | 0.29 | | |
| | | Бензиламин | | | |
| 0.57 | 298 | 0.36 | 0.63 | 32 | 338 |
| | 323 | 0.98 | 1.72 | | |
| | 333 | 1.45 | 2.54 | | |
| | 343 | 1.97 | 3.46 | | |
| 0.87 | 298 | 0.56 | 0.64 | 32 | 334 |
| | 323 | 1.53 | 1.76 | | |
| | 333 | 2.19 | 2.52 | | |
| | 343 | 3.10 | 3.56 | | |
| 1.15 | 298 | 0.73 | 0.64 | 33 | 332 |
| | 323 | 2.05 | 1.78 | | |
| | 333 | 2.90 | 2.52 | | |
| | 343 | 4.20 | 3.65 | | |
| 1.72 | 298 | 1.19 | 0.69 | 30 | 328 |
| | 323 | 3.05 | 1.77 | | |
| | 333 | 4.52 | 2.63 | | |
| | 343 | 5.89 | 3.42 | | |
| 2.29 | 298 | 1.42 | 0.62 | 33 | 327 |
| | 323 | 4.0 | 1.75 | | |
| | 333 | 5.69 | 2.49 | | |
| | 343 | 8.23 | 3.59 | | |
| | | Диэтиламин | | | |
| 1.21 | 298 | 0.51 | 0.35 | 13 | 335 |
| | 308 | 0.58 | 0.40 | | |
| | 318 | 0.72 | 0.49 | | |
| 1.81 | 298 | 1.22 | 0.37 | 11 | 328 |
| | 308 | 1.34 | 0.41 | | |
| | 318 | 1.60 | 0.49 | | |
| 2.41 | 298 | 2.01 | 0.35 | 14 | 324 |
| | 308 | 2.39 | 0.41 | | |
| | 318 | 2.91 | 0.50 | | |
| 3.62 | 298 | 5.35 | 0.41 | 10 | 316 |
| | 308 | 5.76 | 0.44 | | |
| | 318 | 6.92 | 0.53 | | |
| 4.82 | 298 | 9.66 | 0.41 | 11 | 311 |
| | 308 | 10.14 | 0.44 | | |
| | 318 | 12.53 | 0.54 | | |

Примечание. Параметры при 298 K для морфолина и бензиламина рассчитаны по уравнению Аррениуса, $n$-порядок реакции по B. Погрешность в определении $k_{эф}$ не превышает 5%, $E$ и $\Delta S^{\neq}$ – 12%.

с В. Ключевая роль макроциклического эффекта ранее была обнаружена при изучении взаимодействия $H_2TapHal_4$ [3, 4] и $H_2Tap(PhR)_8$ [6] с В в бензольном растворе. Было установлено, что при переходе от тетрагалоген- к октафенилзамещенным тетраазапорфиринам скорость переноса протонов к азотистым основаниям существенно уменьшается вследствие увеличения атомно-электронного экранирования кислотных центров на фоне роста ковалентности и прочности внутрициклических NH-связей.

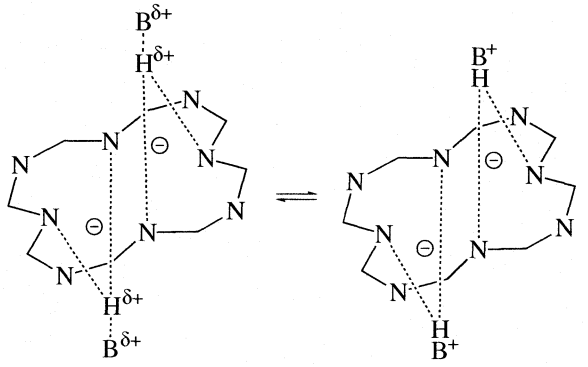
Аналогичный факт имеет место для тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина и тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(Bu^t)_4$). Несмотря на их структурную близость, $H_2Pc(Bu^t)_4$ в реакции с В менее активен, чем $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$. В отличие от $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ он не вступает во взаимодействие с морфолином, бензиламином, диэтиламином и пиперидином в бензоле [13]. Медленный перенос протонов NH-групп $H_2Pc(Bu^t)_4$ к В наблюдается только в диметилсульфоксиде, обладающем более высокой диэлектрической проницаемостью [14]. Из этого следует, что введение нитро-групп в бензольные кольца $H_2Pc(Bu^t)_4$ приводит к увеличению полярности NH-связей и росту кислотных свойств молекулы. По реакционной способности тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин занимает промежуточное положение между $H_2Pc(Bu^t)_4$ и $H_2TapHal_4$. В бензольном растворе он оказывается неактивным при взаимодействии с пиридином ($pK_a$ = 5.23 [15]) и 2-метилпиридином ($pK_a$ = 5.97 [15]) вследствие их слабовыраженной протоноакцепторной способности. В реакции с морфолином ($pK_a$ = 8.70 [15]) скорость взаимодействия $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ и $H_2TapHal_4$, судя по величинам $k_{298}$, различается на несколько порядков (табл. 1, 2).

Из данных табл. 1 видно, что под влиянием более основного бензиламина ($pK_a$ = 9.34 [15]) депротонирование $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ заметно облегчается. Значение $k_{298}$ возрастает в ~30 раз, при этом величины $E_a$ и $\Delta S^{\neq}$ процесса не претерпевают существенных изменений. Среди всех изученных азотистых оснований максимальной реакционной способностью при взаимодействии с $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$обладает пиперидин ($pK_a$ = 11.23 [15]). В среде бензола реакция КОВ проходит практически мгновенно, со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрофотометрическими методами. Как и следовало ожидать, стерическое экранирование неподеленной электронной пары атома азота в В объемными алкильными заместителями ингибирует транспорт протона от кислоты к основанию. Так, замена пиперидина на близкий по основности диэтиламин ($pK_a$ = 10.93 [15]) приводит к существенному уменьшению скорости КОВ (табл. 1), а взаимодействия $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4$ с триэтиламином ($pK_a$ = 10.87 [15]) не наблюдается.

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2TapBr_4$ [3] и $H_2TapCl_4$ [4] с морфолином в бензоле, $[H_2TapBr_4]_0 = [H_2TapCl_4]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[Mor]_0$ = 0.1 моль/л

| $H_2TapHal_4$ | $k_{эф,\ 298} \times 10^4$, $c^{-1}$ | $k_{298} \times 10^2$, л/(моль с) | $E_a$, кДж/моль | $-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль К) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2TapBr_4$ | 9.00 | 0.72 | 26 | 224 |
| $H_2TapCl_4$ | 6.20 | 0.80 | 28 | 220 |

Ранее [13, 16] отмечалось, что комплексы с переносом протонов, образующиеся при взаимодействии $H_2TapHal_4$ и $H_2Pc(Bu^t)_4$ с азотистыми основаниями имеют октаэдрическое строение, в соответствии с которым, протоны NH-групп, связанные с В, занимают аксиальное положение над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, благодаря которому обеспечивается соблюдение высокой симметрии распределения зарядов. Следует ожидать, что подобное пространственное строение имеют и комплексы $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2B$, которые аналогично комплексам, образованным с участием $H_2TapHal_4$ [3, 4], подвергаются распаду с течением времени. При этом процесс сопровождается изменением цвета раствора от зеленого до фиолетового с последующим обесцвечиванием, а в ЭСП регистрируется уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\lambda$ = 678 нм (рис. 5). Напротив, комплексы $H_2Pc(Bu^t)_4$ с В в среде полярного диметилсульфоксида кинетически устойчивы [14]. Это обстоятельство дает основание полагать, что с увеличением $pK_a$ азотистых оснований и/или кислотности макроциклических протолитов в ряду $H_2Pc(Bu^t)_4 \longrightarrow H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \longrightarrow H_2TapHal_4$ равновесие между двумя возможными формами комплекса



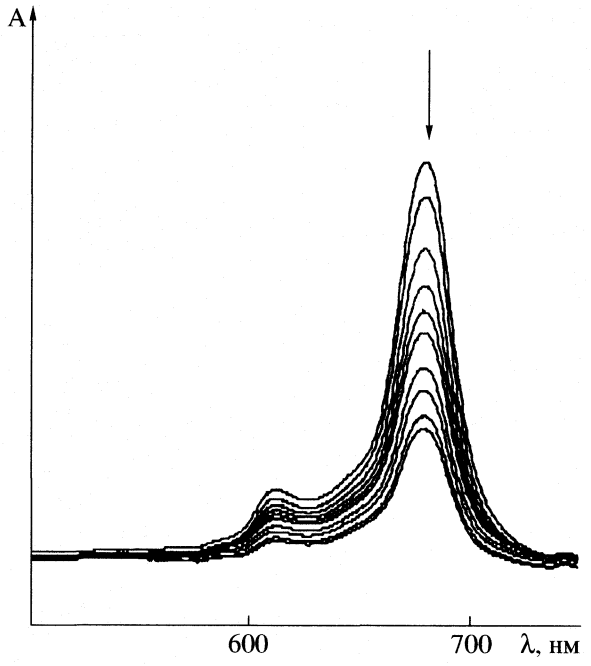



**Рис. 5.** Изменение электронного спектра поглощения комплекса с переносом протонов $H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2BzNH_2$ от времени при 323 K.

смещается в сторону более полярной структуры, которая сравнительно легко вступает в конкурентную реакцию за протон [6]

$$H_2Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2B + 2B \longrightarrow \longrightarrow [Pc(NO_2)_4(Bu^t)_4]^{2-} + 2[B\cdots H\cdots B]^+. \quad (5)$$

Образующийся в ходе реакции (5) двухзарядный анион в условиях слабовыраженной сольватирующей способности среды и вследствие отсутствия компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле распадается с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32653 и № 06-03-96327 р–центр–а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
2. *Zundel G.* // Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology/Ed. by I. Prigogin, S.A. Rice. V. 3. N. Y.; L. etc.: Wiley and Sons. Inc., 2000. 217 p.
3. *Петров О.А., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 830.
4. *Петров О.А., Чижова Н.В.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
5. *Petrov O.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. P. 454.
6. *Петров О.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1577.
7. *Титце Л., Айхер Г.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
8. *Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.* // Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. V. 4. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. P. 19.
9. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
10. *Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д.* Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
11. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
12. *Stuzhin P.A.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
13. *Вульфсон С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 5. С. 903.
14. *Петров О.А., Осипова Г.В., Семейкин А.С., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 12. С. 924.
15. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
16. *Петров О.А.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1603–1609

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.194:541.8

# ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЧИСЛАМИ ГИДРАТАЦИИ И ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ

**© 2006 г. Н. А. Мельниченко**

*Дальневосточный государственный университет, Владивосток*

*E-mail: melnich@ geo.dvgu.ru*

Поступила в редакцию 15.03.2005 г.

Исследовано влияние процесса переноса и энергий активации на электропроводность и скорость ядерной магнитной релаксации стандартного водного раствора KCl и морской воды при 15°C. Показано, что наилучшее согласие вычисленных и экспериментальных значений электропроводности наблюдается при координационных числах ($n_S$) ионов $K^+$ и $Cl^-$, равных соответственно 4 и 1, и энергии активации близкой к $E_a$ для пара (3.38 ккал/моль); по данным измерений скорости ЯМР-релаксации, вязкости, диффузии и самодиффузии значения $n_S$ указанных ионов составляют соответственно 8 и 4 и $E_a \approx 4.6$ ккал/моль. Обсуждены основные причины различий значений $n_S$ и $E_a$ для процессов переноса в водных растворах сильных электролитов. Показано, что температурные и концентрационные зависимости как скорости ЯМР-релаксации, так и других параметров, связанных с молекулярной подвижностью, наилучшим образом описываются функцией в виде суммы экспонент, количество которых зависит от концентрации раствора.

Несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ, посвященных вопросам гидратации, до настоящего времени отсутствует строго обоснованная модель структуры водных растворов электролитов [1, 2]. При большом количестве подходов и методов, включая методы компьютерного моделирования, такие важные параметры гидратации как координационные числа ($n_S$) (или числа гидратации при $n_S \geq 10$) и энергии активации молекулярных движений ($E_a$), существенно различаются между собой. Например, для иона $Cl^-$ значение $n_S$ изменяется от 1 до 27, для иона $K^+$ – от 1 до 30 и для $Na^+$ – от 2 до 70 [3] в зависимости от метода определения. По результатам компьютерного моделирования величина $n_S$ для $Cl^-$ изменяется от 5.3 до 9.1 [4–6]. В работе [7] для $K^+$ и $Na^+$ приведены значения $n_S$, равные $8.5 \pm 0.9$ и $6.7 \pm 0.1$ соответственно. По данным самодиффузии, значения $n_S$ для указанных трех ионов одинаковы и равны 6 [8, 9]. Из концентрационных зависимостей скорости ЯМР-релаксации на протонах в водных растворах электролитов и в морской воде при комнатной температуре значения $n_S$ для $K^+$, $Na^+$ и $Cl^-$ равны 8, 6 и 4 соответственно [10–13], что согласуется с данными рентгеновского метода. На значения $n_S$ и $E_a$ может оказывать влияние электрическое поле, в присутствии которого они могут быть меньше [2, 3].

В некоторых работах, например, в [14], указывается на зависимость числа гидратации от концентрации раствора, а в [15] по результатам изучения скорости ЯМР-релаксации на дейтронах отмечено увеличение $n_S$ для ионов $Cl^-$ и $Br^-$ с ростом температуры. Однако количество молекул $H_2O$ в ближайшем окружении любого иона должно быть ограничено числом возможных связей и соответствовать симметрии гидратных оболочек, обнаруженной экспериментально [16]. При определении чисел гидратации важную роль играют не только модельные представления, но и физически обоснованный выбор функционального описания температурных и концентрационных зависимостей параметров процессов переноса, из которых определяются энергии активации и числа гидратации.

Цель настоящей работы – исследование взаимосвязи чисел гидратации и энергий активации молекулярных движений с некоторыми параметрами процессов переноса и релаксации в водных растворах электролитов. Для этого вычислены эквивалентная электропроводность для эталонных растворов KCl и NaCl при различных значениях $n_S$ и $E_a$, а также проанализированы температурные и концентрационные зависимости скорости ЯМР-релаксации на протонах, вязкости и диффузии растворов с привлечением как собственных экспериментальных, так и литературных данных.

Известно, что электропроводность – один из основных параметров процессов переноса в растворах, в значительной мере зависит от структуры растворителя и сольватации ионов. При этом она может быть измерена с высокой точностью довольно простыми методами по сравнению с другими параметрами, такими как скорость диф-

фузии, вязкость или теплопроводность. Погрешность измерения электропроводности составляет всего ≤0.002%. По высокоточным значениям электропроводности используемых в настоящее время эталонов могут быть проверены теоретические методы расчета электропроводности как в простых однокомпонентных системах, так и в таком сложном многокомпонентном растворе как морская вода (МВ).

Проверку можно осуществить двумя известными методами расчета электропроводности для умеренных и высоких концентраций, при которых уравнение Кольрауша и другие зависимости в виде полиномов дробных степеней ($c^{1/2}$ и др.) оказываются неприемлемыми. В одном из них, описанном в [17, 18], уравнение электропроводности выведено на основе теории плазменного состояния, в другом – применен кинетический подход с использованием понятия связи эквивалентной проводимости и "электрической" подвижности ионов [19]. Однако результаты вычислений авторы сравнивают со справочными данными [20, 21], в которых погрешность значений эквивалентной электропроводности может достигать 3%, что отдельно отмечается в [20, 21].

Наиболее подходящим эталонным раствором может быть водный раствор KCl (нормальная морская вода), используемая в океанологии для калибровки электросолемеров и зондирующих устройств. Главное его преимущество по сравнению с другими эталонами, а тем более со справочными данными состоит в том, что значения электропроводности и концентрации указаны на этикетках ампул с погрешностью $\lesssim 10^{-3}$%. Соленость $S$ нормальной морской воды в шкале практической солености ШПС-78 равна 35.000 ‰. Удельная проводимость κ при 15°C составляет 4.2902 См/м. Для обеспечения такой проводимости необходимо растворить 32.4356 г KCl в 1 кг воды при 15°C [22]. Изменение навески для другой температуры рассчитывается с помощью полинома, также приведенного в [22]. Указанная концентрация соответствует молярной концентрации 0.45 моль/л. С учетом того, что удельная и эквивалентная электропроводности при одной и той же температуре связаны между собой соотношением $\kappa = \Lambda(c/1000)$, получаем эквивалентную электропроводность при 15°C, равную 95.338 См см$^2$/моль. Это значение близко к справочным данным для соли KCl [20, 21] и парциальному вкладу в эквивалентную электропроводность морской воды [3]. Поправку на различие температурных коэффициентов удельной и эквивалентной проводимостей при переходе от 18 к 15°C можно учесть с помощью соотношения, приведенного в [23].

На основе теории плазменного состояния получено следующее выражение [17]:

$$\Lambda = \frac{Fe^3}{4\varepsilon U^2}\left[\frac{2}{m_S}\left(\frac{5}{2}RT - G\right)\right]^{1/2} L\exp(-\hbar\omega/k_B T), \quad (1)$$

в котором $F$, $R$, $\hbar$ и $T$ – общепринятые обозначения универсальных констант и температуры, $k_B$ – постоянная Больцмана, $e$ – заряд электрона, ε – диэлектрическая константа воды, $m_S$ – масса сольватированного иона, $U$ и $G$ – значения кинетической и потенциальной энергии гидратированных ионов, $L$ – степень диссоциации, ω – "ленгмюровская частота", определяемая как

$$\omega = (4\pi Z^2 e^2 cN/10^3 m)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $N$ – число Авогадро, $m$ – масса "голых" ионов, $c$ – молярная концентрация, $Z$ – заряд иона. Величина $G = 2\hbar\omega$. В уравнении (1) фигурирует приведенная масса обоих ионов соли $m_S = (m_{S+}m_{S-})/(m_{S+} + m_{S-})$; массы сольватированных катионов и анионов: $m_{S(+)-} = m + nM_{H_2O}$, где $n$ – гидратное число, $M_{H_2O}$ – молярная масса молекулы воды.

В качестве $n_S$ авторы использовали соотношение Гольдшмидта ($n_S = 4.98Z/r_i$), в котором учитывается кристаллографический радиус иона. Однако это соотношение для процессов переноса может не выполняться, в особенности для анионов. В [3, 23] предположено, что ионы в процессе эстафетного перемещения до новой вакансии переносят только часть своих гидратных оболочек, а анионы лишены ее полностью. От значения $n_S$ существенно зависит результат вычисления величины Λ, но в гораздо большей степени она определяется значением $U$ (пропорциональна $U^{-2}$).

Авторы работы [17] приняли значение кинетической энергии гидратированных ионов равным энергии водородной связи (3.4 ккал/моль), что близко к энергии образования Н-связи (3.24 ккал/моль) и гораздо меньше энергии ее разрушения (4.48 ккал/моль) [23]. В [23] предложено считать энергию Н-связи равной 4.5 ккал/моль. Это значение примерно равно энергии активации $E_a$ для вязкости, самодиффузии и скорости ядерной магнитной релаксации при комнатных температурах – 4.6 ккал/моль [3, 23, 24 и др.]. Поэтому энергию Н-связи можно отождествить с $E_a$. Согласно [25], энергия Н-связи составляет ~5 ккал/моль, а в [23] отмечается, что величина $E_a$ изменяется от 0 до 5 ккал/моль для различных процессов переноса. Энергия активации зависит не только от метода ее определения, но и от температурных пределов, на которых она вычисляется [24]. При комнатных температурах разброс ее значений по данным различных литературных источников составляет от 3.2 до 4.6 ккал/моль и более.

В то же время температурная зависимость "времени жизни" Н-связи по данным квазиупругого рассеивания нейтронов в диапазоне от –20 до

+80°C подчиняется закону Аррениуса с энергией активации 1.85 ккал/моль [26], что в ~2 раза меньше энергии активации молекулярных движений для пара [25, 27]. В [28] указывается, что энергия активации электропроводности для некоторых водных растворов существенно зависит от концентрации и даже в разбавленных растворах, проходит через точки минимума при некоторых концентрациях. При бесконечном разбавлении $E_a^0$ составляет ≈2.3 ккал/моль для кислот и 3.98 ккал/моль для некоторых солей селеновой кислоты, а для 0.1 М раствора KCl значение $E_a$ = = 3.6 ккал/моль [3]. В работе [19] при расчете температурной зависимости электропроводности величина $E_a$ принята равной 4.6 ккал/моль и получено хорошее согласие вычисленной электропроводности ряда солей со справочными данными при 25°C с отклонением менее 1%. В [24, 29] показано, что энергия активации молекулярных движений в чистой воде для скорости ядерной магнитной релаксации, вязкости и самодиффузии имеет два значения, одно из которых (относящееся к доле "сильносвязанных" молекул $H_2O$), стремится к $E_a$ для льда, а другое (относящееся к "слабосвязанным" молекулам $H_2O$) – к $E_a$ для пара.

Нами вычислена электропроводность указанного выше эталона при различных $n_S$ и $E_a$ с использованием методики оптимизации вычислений, в которой используется вариант метода конкурирующих точек [30]. Модифицированный алгоритм вычислений, описанный в [31], использовался нами для нахождения параметров температурной зависимости скорости ЯМР-релаксации в некоторых растворах умеренных концентраций, представленной функцией в виде суммы трех экспонент. Если степень диссоциации KCl при концентрации 0.45 моль/л положить равной единице, то наилучшее соответствие вычисленной удельной электропроводности при 15°C и эталонной (4.2902 См/м) получится при значениях координационных чисел $n_{K^+} = 4$ и $n_{Cl^-} = 1$ и энергии активации 3.38 ккал/моль (0.06%). Увеличение $n_S$ для $Cl^-$ до 8 приводит к уменьшению Λ до 68.93 См см$^2$/моль (κ = 3.102 См/м). При $E_a$ = 4.6 ккал/моль значение Λ уменьшается более чем в 2 раза. Для полумолярного водного раствора NaCl также наилучшее согласие Λ со значением, приведенным в [3], получится при $n_{Cl^-} = 1$. Для морской воды, которую можно представить совокупностью 10 главных компонентов с соответствующими концентрациями, указанными в [3], расчетная величина κ по уравнению (1) с учетом связи между удельной и эквивалентной электропроводностью в ~2 раза больше, чем 4.2902 См/м, если использовать величины $n_S$, полученные из релаксационных измерений. Уменьшение $n_S$ катионов до 4 и анионов до 1 приводит снижению отклонения до 10%. Большое различие вычисленных и экспериментальных значений κ для МВ может быть обусловлено значительным влиянием многозарядных ионов, таких как $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и $SO_4^{2-}$, имеющих многослойную структуру гидратных оболочек. Эти же ионы дают значительные парциальные вклады не только в электропроводность МВ, но и в скорость ЯМР-релаксации, несмотря на то, что их концентрация в МВ гораздо меньше, чем ионов хлора [13].

Расчет Λ и κ по методу, описанному в [19], дает для KCl при 15°C минимальное отклонение в 6.35% только при коэффициенте диффузии воды, равном $1.97 \times 10^{-5}$ см$^2$/с, $E_a$ = 4.6 ккал/моль, радиусе молекулы $H_2O$, равном 1.38 Å, и если радиусы ионов положить равными кристаллохимическим. Расчет Λ по этому же методу для МВ дает примерно двукратное отличие от ее стандартного значения при 15°C. Возможно, это связано не только с указанными выше причинами, но и с неточным заданием молекулярных параметров, зависящих от температуры.

Оптимальные значения $n_S$ для первой гидратной оболочки, вычисленные по электропроводности для ионов $K^+$ и $Cl^-$, существенно меньше координационных чисел, полученных из релаксационных данных, являющихся более надежными вследствие отсутствия воздействия на структуру вещества. По-видимому, это обусловлено эффектом частичного "сноса" молекул $H_2O$ из гидратных оболочек при движении иона в электрическом поле, а также обменом молекулами воды гидратных оболочек и области "чистой" структуры воды, на возможность которого указывалось в работе [7]. Этот обмен, определяющейся температурой, как и зависимость от температуры времени жизни Н-связи, может быть одной из причин температурных и концентрационных зависимостей $n_S$, отмеченных в [7, 15], а также причиной инверсии знака гидратации с ростом температуры.

С числами гидратации и энергиями активации тесно связаны температурные и концентрационные зависимости параметров процессов переноса. Значения $E_a$ и $n_S$, определяемые из них, будут зависеть от выбора вида аппроксимирующих функций. В частности, описание температурной зависимости скорости ЯМР-релаксации для водных растворов электролитов в виде суммы экспонент непосредственно вытекает из теории ЯМР. Выражение для скорости ЯМР-релаксации в водных растворах диамагнитных солей выглядит следующим образом [10]:

$$1/T_1 = \left[1 - \sum_i \frac{c_i n_{Si} Z_i}{55.5}\right] K\tau_0 + \sum_i \frac{c_i n_{Si} Z_i}{55.5} K\tau_i, \quad (3)$$

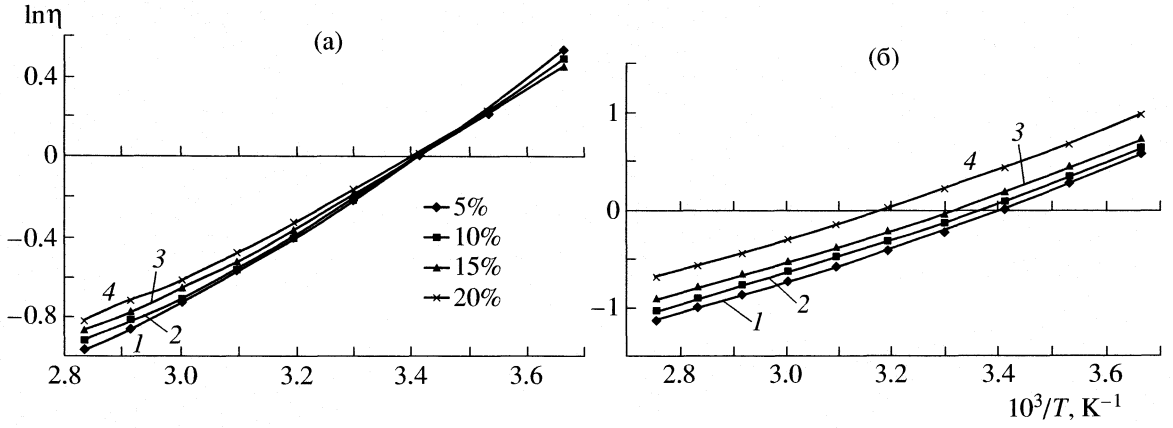



**Рис. 1.** Температурные зависимости lnη от $1/T$ для растворов KCl (а) и NaCl (б) при различных концентрациях; а: *1* – 5, *2* – 10, *3* – 15, *4* – 20%; б – *1* – 1, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 20%.

в котором первое слагаемое соответствует вкладу от чистой воды, а второе – вкладу от воды, находящейся в гидратных оболочках ионов; $\tau_0$ и $\tau_i$ – времена корреляции для чистой воды и воды из *i*-й зоны влияния ионы; $K$ – константа, в которую входят универсальные постоянные; 55.5 – число молей $H_2O$ в литре. Так как температурные зависимости $\tau_0$ и $\tau_i$ имеют экспоненциальный вид, то и зависимость $1/T_1$ от температуры будет функцией в виде суммы экспонент, количество которых определяется числом подструктур раствора. Графики этих зависимостей для некоторых солей из состава морской воды, представленные нами в [31, 32], подтверждают возможность такого функционального описания. Для растворов полумолярной концетрации при 1%-ной погрешности измерений скорости ЯМР-релаксации заметны только три составляющие:

$$1/T_1 = A_1\exp(E_1/RT) + A_2\exp(E_2/RT) + A_3\exp(E_3/RT). \quad (4)$$

В чистой воде температурная зависимость $1/T_1$ наилучшим образом аппроксимируется функцией в виде суммы двух экспонент с энергиями активации $E_1$ и $E_2$, стремящимися к соответствующим значениям для льда и пара при расширении температурных пределов [24, 29]. Относительная доля каждого из трех слагаемых в (4) в значительной мере зависит от концентрации раствора. При высоких концентрациях, соответствующих насыщенным растворам, преобладает третье слагаемое, а доли первого и второго слагаемых стремятся к нулю. При концентрациях более 2–3 моль/л, зависимость $\ln(1/T_1)$ от $1/T$ становится более линейной, но с меньшим наклоном, соответствующим малым значениям $E_a$. На возможность уменьшения $E_a$ для вязкости, диффузии и диэлектрической релаксации с ростом концентрации раствора ранее указывалось в [3, 23]. Поэтому можно предположить, что и их температурные зависимости в растворах можно представить в виде функции (4).

В качестве примера, на рис. 1 приведены температурные зависимости вязкости в координатах lnη от $1/T$ для солей KCl и NaCl при различных концентрациях, построенные по справочным данным [20, 21]. На этих графиках можно выделить, по крайней мере, три почти линейных участка с различными наклонами. Наклон уменьшается с ростом концентрации в области как высоких, так и низких температур, в особенности для KCl. Те же закономерности наблюдаются и для диффузии и самодиффузии, что обусловлено тесной связью процессов переноса, контролируемых одними и теми же факторами, связанными с молекулярной подвижностью и структурой раствора. На это же указывает "правило Вальдена–Писаржевского", связь между скоростью магнитной и диэлектрической релаксации, магнитной релаксацией и вязкостью и др. [3, 13, 23].

Анализ выражения (3) показывает, что концентрационная зависимость $1/T_1$ при фиксированной температуре должна быть линейной вплоть до характерной концентрации, при которой в структуре раствора исчезает свободная вода или вода из зон, возмущенных влиянием ионов. Однако общее количество молекул $H_2O$, связанных с ионом и находящихся в промежуточной области, возмущенной влиянием ионов и доли свободных молекул воды с ростом концентрации изменяется непрерывно. При этом усиливается координирующая способность ионов за счет молекул $H_2O$ с нарушенными Н-связями из промежуточной области, что может привести к отклонению концентрационной зависимости $1/T_1$ от линейной при малых и умеренных концентрациях, когда в структуре раствора одновременно присутствуют три области с различной структурой. Поэтому логично предположить, что концентрационная зависимость $1/T_1$, как и других параметров процессов пе-

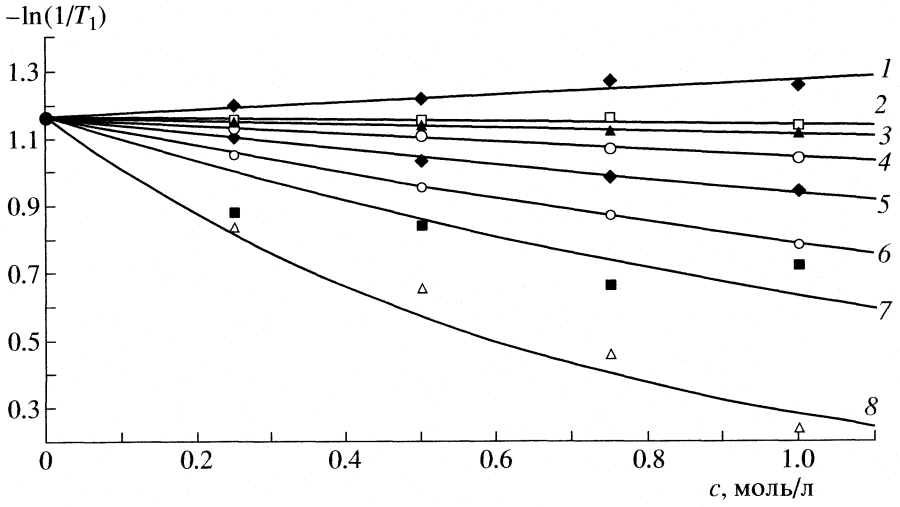



**Рис. 2.** Зависимости скорости релаксации от концентрации в некоторых водных растворах при 21°C; *1* – KCl, *2* – NaBr, *3* – NaCl, *4* – $CaCl_2$, *5* – $NaHCO_3$, *6* – $MgCl_2$, *7* – $Na_2SO_4$, *8* – $MgSO_4$.

реноса в этой области концентраций, и, возможно, при больших ее значениях, может быть представлена функцией в виде суммы экспонент с количеством слагаемых, зависящих от количества подструктур раствора в виде:

$$1/T_1 = \sum_i A_i \exp(E_{ci} K_i c), \qquad (5)$$

где $A_i$, $K_i$ и $E_{ci}$ – коэффициенты, зависящие от $n_S$, подвижности молекул воды и ионов $\tau_i$, энергий активаций молекулярных движений $E_a$ в каждой подструктуре раствора, а также от температуры. Возможность такого функционального описания подтверждают: 1) концентрационные зависимости самодиффузии для некоторых водных растворов, приведенные в [8, 9]; 2) концентрационные зависимости вязкости этих же растворов, вычисленные по электропроводности [19]; 3) нечеткие границы переходных областей на концентрационных кривых относительной скорости релаксации, на которые указывали сами авторы работы [15]; 4) результаты проведенных нами измерений скорости ЯМР-релаксации на протонах при концентрациях до 1 моль/л с шагом 0.25 моль/л, представленных на рис. 2. Измерения проводились на спектрометре, изготовленном автором и описанном в [12]. В этих экспериментах погрешность определения $T_1$ составляла ~2%.

В то же время такое описание концентрационной зависимости не противоречит модельным представлениям о связи скорости релаксации и микроструктуры раствора, изложенным в работах [10, 11]. Полученные нами экспериментальные значения $T_1$ на протонах для этих же солей при 25°C в широком диапазоне концентраций достаточно хорошо согласуются с данными [10, 11, 15]. Из зависимостей $\ln(1/T_1)$ от $c$ видно, что для 1 : 1-электролитов их можно аппроксимировать экспоненциальной функцией (в пределах погрешности измерений). В растворах солей, содержащих многоатомные и двухзарядные ионы, такая аппроксимация возможна только на относительно малых участках концентрационных кривых. Практически линейную зависимость изотерм $1/T_1$ от $c$ в области малых концентраций, представленных в [15] и других публикациях, легко объяснить, если учесть, что изменение скорости ЯМР-релаксации в водных растворах диамагнитных солей происходит за счет изменения интенсивности тепловых движений составляющих раствор частиц [10]. Так как NaCl и KCl оказывают небольшое влияние на подвижность молекул $H_2O$, то и изменение $1/T_1$ при малых концентрациях мало. Поэтому отклонение от линейной зависимости может быть незаметным в пределах реально достижимой погрешности измерений (1–2%), если интервал изменения концентраций достаточно велик.

В пользу приведенного предположения о возможности представления концентрационной зависимости функцией (5) свидетельствуют и концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности NaCl и KCl, построенные в координатах $\ln\Lambda$ от $c$ по справочным данным [20, 21] и представленные на рис. 3, на которых можно выделить несколько линейных участков, в особенности для KCl.

Как известно, электропроводность зависит в большей степени от подвижности самих ионов, движущихся вместе с частью гидратной оболочки. Поэтому отклонение от линейного закона на концентрационных зависимостях $\ln\Lambda$ заметно при весьма низких концентрациях, что связано с разрушением сетки Н-связей электрическим полем и приводит к появлению изломов при значительных

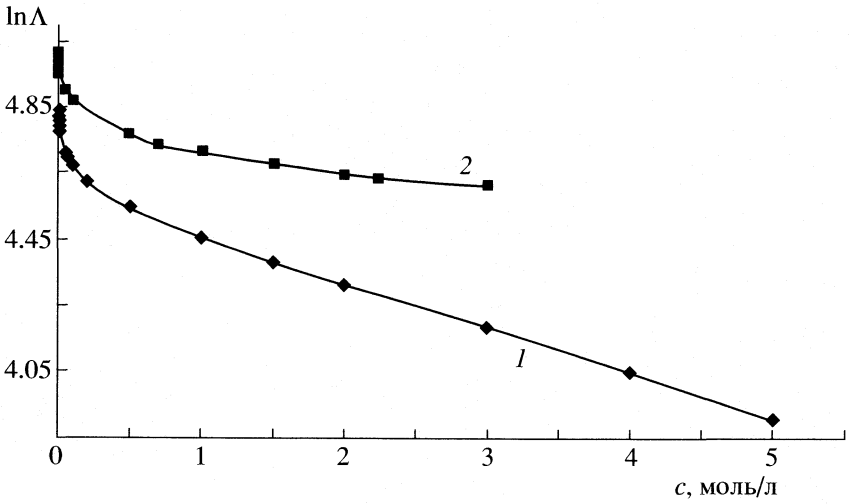



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости электропроводности в водных растворах NaCl (*1*) и KCl (*2*).

разбавлениях ($\lesssim$1 : 74). В то же время экспоненциальная зависимость учитывает френкелевскую модель тепловых движений. Эту функцию, как и любую другую, можно заменить полиномом *N*-й степени, в том числе полиномом дробных степеней, что автоматически обеспечивают известные соотношения.

То обстоятельство, что значение $E_a$, равное примерно значению $E_a$ для пара, наилучшим образом подходит для вычисления электропроводности, подтверждает правомерность двухструктурной модели жидкой воды с наличием "сильно- и слабосвязанных" Н-связей молекул $H_2O$. Вклад в электропроводность дают молекулы $H_2O$ с ослабленными Н-связями. Относительная доля и соответственно вклад от "льдоподобных" структур, разрушенных полем иона, существенно меньше, что также отмечалось в монографиях [3, 23].

Разброс в значениях $E_a$ для разных процессов переноса и релаксации в водных растворах сильных электролитов может быть связан с неодинаковыми вкладами для различных процессов переноса от вращательных, колебательных, трансляционных и др. форм молекулярных движений в интегральное (за время измерения) значение измеренной величины. Другая причина различий – в том, что температурные зависимости большинства параметров, таких как вязкость, диффузия и электропроводность наилучшим образом описываются функцией в виде суммы экспонент. При этом величины $E_{ai}$ существенно зависят от температурных пределов, на которых они вычисляются.

Таким образом, различия в числах гидратации и энергиях активации для различных процессов переноса вполне закономерны вследствие неодинаковых вкладов от различных форм молекулярных движений, разрушения сетки Н-связей электрическим полем при определении их значений по электропроводности, обмена молекул $H_2O$ из гидратных оболочек с молекулами из зоны "чистой" воды и температурной зависимости "времени жизни" Н-связи. Сопоставление температурных и концентрационных зависимостей различных параметров переноса может дать дополнительную информацию о процессах сольватации в растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Достижения и проблемы сольватации: структурно-термодинамические аспекты. Проблемы химии растворов / В.К. Абросимов, А.Г. Крестов и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Проблемы химии растворов / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. 403 с.
3. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.
4. *Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1804.
5. *Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Там же. 1995. Т. 69. № 7. С. 1218.
6. *Neilson G.W., Enderby J.E.* // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. № 32. P. 5723.
7. *Теплухин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 852.
8. *Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1412.
9. *Севрюгин В.А., Буданов А.Р., Журавлева Н.Е. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1233.
10. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Наука, 1991. 254 с.
11. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 386 с.
12. *Мельниченко Н.А.* Ядерная магнитная релаксация в морской воде и водных растворах. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2002. 189 с.

13. *Мельниченко Н.А.* Процессы переноса и релаксации в водных растворах сильных электролитов. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2005. 211 с.
14. *Соловьева Н.Д., Клинаев Ю.В., Целуйкин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 73. № 3. С. 459.
15. *Донец А.В., Чижик В.И.* // Там же. 2005. Т. 79. № 6. С. 1032.
16. *Чижик В.И., Подкорытов И.С., Кайконен А.П.* // Там же.1996. Т. 70. № 3. С. 453.
17. *Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 229. № 4. С. 899.
18. *Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 88.
19. *Шапошник В.А.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5 С. 638.
20. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. 1006 с.
21. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. М.: Химия, 1981. С. 51.
22. *Калашников П.А.* Первичная обработка гидрологической информации. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 152 с.
23. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
24. *Мельниченко Н.А., Чижик В.И.* // Журн. структурн. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 76.
25. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
26. *Chen S.H., Teixeira J.* // Adv. Chem. Phys. 1986. V. 5 P. 1.
27. *Зацепина Г.Н.* Структура и свойства воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.
28. *Влаев Л.Т., Георгиева В.Г.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 6. С. 768.
29. *Hindman J.S.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4488.
30. *Жиглявский А.А., Жилингас А.Г.* Методы поиска глобального экстремума. М.: Наука, 1991. 256 с.
31. *Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 3. С. 446.
32. *Мельниченко Н.А., Бажанов А.В., Куприянов А.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 858.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1610–1614

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

# CALCULATION OF THERMODYNAMICS OF GAS-LIQUID SOLUTION FOR 15 HOMOLOGOUS SERIES OF SOLUTES IN *n*-HEXADECANE VIA A CAVITY-INTERACTION BASED METHOD

© 2006 **E. Jamalizadeh*, S. M. A. Hosseini**

*Department of Chemistry, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman 76175, Iran*

*E-mail: effatjamali@yahoo.com*

Received July 11.2005

**Abstract** – A thermodynamic model is presented for the calculation of $\Delta G_s^\circ$ (298.15 K) (gas ⟶ liquid) and sum of free energy of cavity formation and interaction. The process of solution is divided into (a) free energy of immersion solvent molecular volume for pure compounds, (b) free energy of vaporization, (c) a correction term, and (d) the excess free energy. Likewise, it is shown that the free energy of vaporization and correction term have the main role in gas-liquid solution. This model calculates total excess free energy of solution, which is divided into two major parts: a combinatorial portion, which accounts for differences into size of molecules, and a residual portion, which takes into account the different solvent-solvent and solvent-solute interactions. The model was applied to solution of 15 homologous series of polar and non-polar solutes in *n*-hexadecane.

## INTRODUCTION

There is a need in many fields such as chemical engineering, process chemistry, pharmacology and theoretical chemistry for reliable thermodynamic data of solutions [1]. Many methods have devised to measure or predict thermodynamic properties of gas-liquid solutions [1–9]. One of the main methods of obtaining $\Delta G_s^\circ$ values is [4]:

$$\Delta G_s^\circ(v \longrightarrow 1) = RT\ln K_H^x, \quad (1)$$

where $K_H^x$ is Henry's law constant, if solvent is *n*-hexadecane, then [4]:

$$\Delta G_s^\circ(v \longrightarrow 1) = -RT\ln L^{16}, \quad (2)$$

in which $L^{16}$ is a function of Ostwald solubility coefficient of a solute in *n*-hexadecane at 298.15 K. It represents a composite measure of the ability of a solute to interact with a solvent by dispersion forces and to some extent by induction. It also incorporates the cavity formation process (to accommodate the solute molecules in the solvent) [10].

Uhling, 1937 [5] proposed a cavity model in which he considered the solubility process as taking place in two steps: first, creating a cavity, the work which is required to create the cavity has been denoted as $\Delta G_{cav}^\circ$, second, introducing the gas solute molecule into the cavity, the amount of work gained is denoted as the free energy of interaction, $\Delta G_{int}^\circ$.

$$\Delta G_s^\circ(v \longrightarrow 1) = \Delta G_{cav}^\circ + \Delta G_{int}^\circ. \quad (3)$$

Moura Ramos, 1977 [8] developed another method of calculating thermodynamics of solution by Eq. (3). According to Scale Particle Theory (SPT) Gibbs free energy of gas-liquid solution is calculated [6] by:

$$\Delta G_s^\circ(v \longrightarrow 1) = \Delta G_{cav}^\circ + \Delta G_{int}^\circ + RT\ln(RT/\bar{V}_{Sl}), \quad (4)$$

where $R$, $T$ and $\bar{V}_{Sl}$ are the universal gas constant, the absolute temperature and the molar volume of solvent ($m^3\ mol^{-1}$), respectively.

The performance of the model is considered to be of interest not only from the viewpoint of further development of physicochemical theories for gas-liquid solution. In addition, the model may be applied to such different fields as environmental chemistry, pharmaceutical chemistry, biochemistry, analytical chemistry and chemical engineering. This model calculates values of free energy of solution on a thermodynamical base, and calculates the sum of free energy of cavity formation and interaction, which could be used for other cavity models. In the present work, the model is applied to calculate the thermodynamics of solution of 15 homologous series of polar and non-polar solutes in *n*-hexadecane.

## THEORY

We start by assuming an infinitely diluted solution of solute (S2) in solvent (S1) so we can assume that solute-solute interactions in liquid phase are zero.

When a gas solute contacts the liquid solvent surface it interacts with liquid molecules, so that it looses solvent-solvent interactions and when entering the sol-

vent the interactions between it and solvent molecules are strengthened, while related solvent molecules are pushed away. Therefore, we can define free energy of cavity formation and of interaction as:

$$\Delta G^{\circ}_{cav} = \Delta G^{\circ}_{b(S1-S1)} + \Delta G^{\circ}_{im}, \quad (5)$$

where $\Delta G^{\circ}_{b(S1-S1)}$ and $\Delta G^{\circ}_{im}$ are free energies of breaking solvent-solvent interactions and of immersion a solute volume, which is depending on solute volume, and

$$\Delta G^{\circ}_{int} = \Delta G^{\circ}_{int(S1-S1)} + \Delta G^{\circ}_{int(S1-S2)}, \quad (6)$$

$\Delta G^{\circ}_{int(S1-S1)}$ and $\Delta G^{\circ}_{int(S1-S2)}$ are free energies of solvent-solvent and of solvent-solute interactions.

For pure compounds, solute is the same as solvent, the solvent-solute interactions are the same as solvent-solvent interactions, so that $\Delta G^{\circ}_{int(S1-S2)} = 0$ and the free energy of breaking solvent-solvent interactions is equal to the free energy of solvent-solvent interactions:

$$\Delta G^{\circ}_{b(S1-S1)} = -\Delta G^{\circ}_{int}. \quad (7)$$

But when solute and solvent are different, $\Delta G^{\circ}_{int(S1-S2)} \neq \neq 0$, therefore the free energy of breaking solvent-solvent interactions is not equal to the free energy of solvent-solvent and solute-solvent interactions and we call this difference $\Delta G^{E}_{int}$:

$$\Delta G^{E}_{int} = \Delta G^{\circ}_{b(S1-S1)} + \Delta G^{\circ}_{int}, \quad (8)$$

also

$$\Delta G^{E}_{im} = \Delta G^{\circ}_{im} - \Delta G^{\circ}_{imp}, \quad (9)$$

$\Delta G^{E}_{im}$ and $\Delta G^{\circ}_{imp}$ are excess free energy immersion of a solute volume and the free energy of immersion for pure compounds. By Eqs. (3), (5)–(8), we obtain $\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1)$ for pure compounds and solutions, respectively, as:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp}, \quad (10)$$

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{im} + \Delta G^{E}_{int}. \quad (11)$$

Also, the sum of free energy of cavity formation and interaction, which is denoted as $\Delta G^{\circ}_{c+i}$ is obtained as:

$$\Delta G^{\circ}_{cav} + \Delta G^{\circ}_{int} = \Delta G^{\circ}_{im} + \Delta G^{E}_{int}. \quad (12)$$

By substitution of Eq. (9) into Eq. (11), we obtain:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp} + \Delta G^{E}_{im} + G^{E}_{int}, \quad (13)$$

where total excess free energy, $\Delta G^{E}_{s}$ is:

$$\Delta G^{E}_{s} = \Delta G^{E}_{im} + G^{E}_{int}. \quad (14)$$

Considering Eqs. (13) and (14) we have:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp} + \Delta G^{E}_{s}. \quad (15)$$

Also $\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1)$ is obtained for pure compounds and solution, respectively, as [10]:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = RT\ln(p/p^{\circ}) - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^{\circ}), \quad (16)$$

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = RT\ln(p/p^{\circ}) - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^{\circ}) + RT\ln\gamma^{\infty}, \quad (17)$$

$p$, $p^{\circ}$ and $\gamma^{\infty}$ are the vapor pressure of the pure solute above the solution (atm), the vapor pressure in standard state and the infinite dilution Raoult's-law-based activity coefficient, respectively. The first term, $RT\ln(p/p^{\circ})$, is the work which is needed to compress ($-\Delta G^{\circ}_{v}$, Gibbs free energy of vaporization) the gas to its liquid state, the second term, is a correction term to compensate for different standard states in the gas phase and in solution, where molar fraction of solution and vapor pressure are 1 and 1 atm in standard (reference) states, respectively, and the third term is the excess Gibbs free energy, $\Delta G^{E}_{s}$.

A close look at Eqs. (10), (15–17) for compounds and solutions, respectively, explore this matter as:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp} - \Delta G^{\circ}_{v} - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^{\circ}), \quad (18)$$

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp} - \Delta G^{\circ}_{v} - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^{\circ}) + \Delta G^{E}_{s}. \quad (19)$$

We may also write:

$$\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1) = \Delta G^{\circ}_{imp} - \Delta G^{\circ}_{v} - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^{\circ}) + \Delta G^{E}_{im} + \Delta G^{E}_{int}. \quad (20)$$

The thermodynamic properties of solution of 15 homologous series of polar and non-polar solutes in *n*-hexadecane are calculated. Since $\Delta G^{\circ}_{im}$ is depending on the solute molar volume, we can write the equation for it:

$$\Delta G^{\circ}_{im} = k\bar{V}_{S21}, \quad (21)$$

where $k$ is the proportionality constant. For calculation of $k$ at first, we used Eq. (16) for the pure compound, with *n*-hexadecane as solute, the values of $\Delta G^{\circ}_{s}(v \longrightarrow 1)$ being calculated from Eq. (2). Therefore, we can now obtain the quantity of $\Delta G^{\circ}_{im}$, which is proportional to *n*-hexadecane molar volume and $k$ for solutions.

The value of $\Delta G^{\circ}_{imp}$ obtained by using Eq. (18), is 0.78 kJ mol$^{-1}$, then the values of $\Delta G^{\circ}_{im}$ and $\Delta G^{E}_{s}$ for solutions were obtained by Eqs. (21) and (19), respectively. Obtained values of excess free energy of solu-

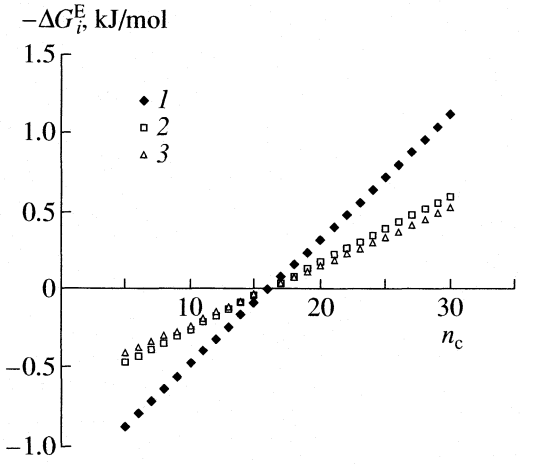



**Fig. 1.** Correlation between the number of carbon and $\Delta G_s^E$ (*1*), $\Delta G_{im}^E$ (*2*) and $\Delta G_{int}^E$ (*3*) for *n*-alkanes in *n*-hexadecane at 298.15 K.

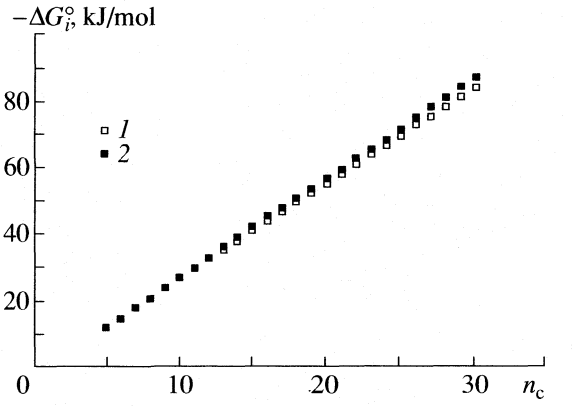



**Fig. 2.** Correlation between the number $n_C$ of carbon and Gibbs free energy (*1* – $\Delta G_s^\circ (v \longrightarrow 1)$, *2* – $\Delta G_v^\circ - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^\circ)$ for *n*-alkanes in *n*-hexadecane at 298.15 K.

tion show that it is linearly related to the number of carbon atoms ($n_C$).

$$\Delta G_s^E = an_C + b. \quad (22)$$

The values of *a* and *b* can be determined by linear regression analyses of experimental values of $\Delta G_s^E$ versus the number of carbon atoms in all series of homologue compounds. The values of excess free energy of those compounds which values are not known can then be estimated and the free energy of solution can then be calculated by using Eq. (20). Likewise, in this model we can divide total excess free energy of solution into two major parts: a combinatorial portion, which accounts for differences in size of molecules separately and for the standard states chosen, and a residual portion, which takes into account the difference between the solvent-solvent and solvent-solute interactions:

$$\Delta G_{com}^E = \Delta G_{im}^E, \quad (23)$$

$$\Delta G_r^E = \Delta G_{int}^E. \quad (24)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

The values of $\Delta G_{im}^\circ$ and $\Delta G_s^E$ for solutions are given in the table. The values of $\Delta G_s^E$, obtained using Eq. (17), are also given in the table. As an example, comparison of obtained values of $\Delta G_s^E$ by this work and Eq. (17) for *n*-alkanes, shows that the values of $\Delta G_s^E$ obtained by this work are more accurate than those obtained by Eq. (17), for *n*-alkanes smaller than *n*-hexadecane, $\Delta G_s^E < 0$, for *n*-hexadecane $\Delta G_s^E = 0$ and for *n*-octadecane which is bigger than *n*-hexadecane, $\Delta G_s^E > 0$ (table and fig. 1). These values are in accordance with thermodynamic definitions, but $\Delta G_s^E$ obtained by Eq. (17) are higher than $\Delta G_s^E$ obtained by this work, and the difference is equal $\Delta G_{im}^\circ$. By substitution of the values of $\Delta G_{im}^\circ$ into Eq. (9), and by using Eq. (23), $\Delta G_{com}^E$ is obtained (table). By substitution the values of $\Delta G_{im}^E$ into Eq. (20), and then in Eq. (24), $\Delta G_r^E$ is obtained (table).

The sum of free energy values of cavity formation and interaction obtained by this model (Eq. (12)), Uhling and Moura Ramos model and SPT model which are obtained by using the experimental values of $\ln L$[16] [11] and Eqs. (2)–(4) are given in the table. As has been shown the values of $\Delta G_{c+i}^\circ$ obtained by this model are differ from other methods, because based on definition of this model, $\Delta G_s^\circ (v \longrightarrow 1)$ contains some others terms in addition to $\Delta G_{c+i}^\circ$ (Eq. (19)).

Fig. 2, as an example, depicting the correlation between number of carbon atoms and $-\Delta G_s^\circ (v \longrightarrow 1)$ and calculated $-\Delta G_v^\circ - RT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^\circ)$ of *n*-alkanes ($C_5H_{12}$–$C_{30}H_{62}$) in *n*-hexadecane, demonstrates what has the major role in $\Delta G_s^\circ (v \longrightarrow 1)$. The correlation between number of carbon atoms and $\Delta G_s^E$, $\Delta G_{im}^E$ and $\Delta G_{int}^E$ of *n*-alkanes ($C_5H_{12}$–$C_{30}H_{62}$) in *n*-hexadecane, presented in Fig. 1 shows that for *n*-hexadecane as solute, $\Delta G_s^\circ (v \longrightarrow 1) + \Delta G_v^\circ + PT\ln(RT/\bar{V}_{S1}p^\circ) \neq 0$, and according to Eq. (19) it is equal to the free energy of immersion *n*-hexadecane volume ($\Delta G_{imp}^\circ$). In addition, it

Thermodynamic properties (kJ/mol) of solution of gas solutes in *n*-hexadecane at 298.15 K

| Solute | $\Delta G^{\circ}_{im}$ | $\Delta G^{E}_{s}$ | $\Delta G^{E}_{s}$ (17) | $\Delta G^{E}_{com}$ | $\Delta G^{E}_{r}$ | $\Delta G^{\circ}_{c+i}$ | $-\Delta G^{\circ}_{c+i}$ (3) | $-\Delta G^{\circ}_{c+i}$ (4) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *n*-Pentane | 0.31 | −0.89 | −0.10 | −0.47 | −0.42 | −0.10 | 12.09 | 17.39 |
| *n*-Heptane | 0.40 | −0.72 | 0.06 | −0.38 | −0.34 | 0.06 | 17.92 | 23.23 |
| *n*-Decane | 0.53 | −0.48 | 0.30 | −0.26 | −0.23 | 0.30 | 26.67 | 31.98 |
| *n*-Undecane | 0.57 | −0.40 | 0.38 | −0.21 | −0.19 | 0.38 | 29.59 | 34.89 |
| *n*-Hexadecane | 0.78 | 0.00 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | 0.78 | 44.17 | 49.48 |
| *n*-Octadecane | 0.87 | 0.16 | 0.94 | 0.09 | 0.08 | 0.94 | 50.01 | 55.31 |
| 2-Methylpropane | 0.27 | −1.27 | −0.49 | −0.51 | −0.76 | −0.49 | 8.04 | 13.35 |
| 3-Methylheptane | 0.44 | −0.87 | −0.09 | −0.34 | −0.53 | −0.09 | 20.03 | 25.34 |
| Ethene | 0.16 | −0.63 | 0.15 | −0.62 | −0.01 | 0.15 | 1.65 | 6.96 |
| Propene | 0.20 | −1.44 | −0.66 | −0.58 | −0.87 | −0.66 | 5.40 | 10.71 |
| Oct-1-ene | 0.42 | −0.75 | 0.03 | −0.36 | −0.39 | 0.03 | 20.37 | 25.67 |
| Ethyne | 0.13 | −2.79 | −2.00 | −0.65 | −2.13 | −2.00 | 2.26 | 7.57 |
| Oct-1-yne | 0.40 | −5.47 | −4.69 | −0.39 | −5.08 | −4.69 | 19.86 | 25.17 |
| 1-Choloroethane | 0.19 | −1.28 | −0.49 | −0.59 | −0.69 | −0.49 | 9.58 | 14.88 |
| 1-Cholorohexane | 0.37 | 0.39 | 1.17 | −0.41 | 0.80 | 1.17 | 21.18 | 26.48 |
| 1-Bromoroethane | 0.20 | −0.70 | 0.08 | −0.58 | −0.12 | 0.08 | 12.10 | 17.41 |
| 1-Bromopentane | 0.33 | 0.98 | 1.76 | −0.45 | 1.43 | 1.76 | 20.61 | 25.92 |
| Dimethyl ether | 0.19 | 4.11 | 4.89 | −0.59 | 4.70 | 4.89 | 7.33 | 12.64 |
| Dihexyl ether | 0.63 | −3.38 | −2.60 | −0.15 | −3.23 | −2.60 | 33.89 | 39.20 |
| Formaldehyde | 0.07 | 3.09 | 3.87 | −0.71 | 3.80 | 3.87 | 4.17 | 9.47 |
| Acetaldehyde | 0.15 | 2.73 | 3.51 | −0.63 | 3.36 | 3.51 | 7.02 | 12.33 |
| 1-Pentanal | 0.28 | 1.11 | 1.89 | −0.50 | 1.61 | 1.89 | 16.27 | 21.58 |
| 1-Octanal | 0.42 | −0.02 | 0.76 | −0.36 | 0.35 | 0.76 | 25.00 | 30.31 |
| Butanone | 0.24 | 2.42 | 3.20 | −0.54 | 2.96 | 3.20 | 13.05 | 18.36 |
| Hexan-2-one | 0.33 | 0.65 | 1.43 | −0.45 | 1.10 | 1.43 | 18.62 | 23.92 |
| Dodecan-2-one | 0.60 | −4.30 | −3.52 | −0.18 | −4.11 | −3.52 | 35.20 | 40.51 |
| Hexan-3-one | 0.33 | 0.29 | 1.07 | −0.45 | 0.74 | 1.07 | 18.67 | 23.98 |
| Heptan-3-one | 0.37 | −0.81 | −0.03 | −0.41 | −0.40 | −0.03 | 21.55 | 26.86 |
| Ethyl formate | 0.21 | 2.52 | 3.31 | −0.57 | 3.10 | 3.31 | 10.53 | 15.84 |
| Hexyl formate | 0.40 | 0.63 | 1.41 | −0.38 | 1.01 | 1.41 | 22.66 | 27.97 |
| Ethyl acetate | 0.26 | 2.23 | 3.01 | −0.52 | 2.74 | 3.01 | 13.21 | 18.51 |
| Heptyl acetate | 0.49 | −1.00 | −0.22 | −0.29 | −0.71 | −0.22 | 27.77 | 33.07 |
| Methyl propanoate | 0.25 | 1.98 | 2.76 | −0.53 | 2.51 | 2.76 | 13.88 | 19.18 |
| Ethyl butanoate | 0.35 | 0.95 | 1.73 | −0.43 | 1.38 | 1.73 | 18.67 | 23.98 |
| Butanoic acid | 0.25 | 11.31 | 12.09 | −0.53 | 11.84 | 12.09 | 16.15 | 21.46 |
| Dodecanoic acid | 0.61 | 18.97 | 19.75 | −0.17 | 19.14 | 19.75 | 40.98 | 46.29 |
| Nitroethane | 0.19 | 5.33 | 6.11 | −0.59 | 5.92 | 6.11 | 13.78 | 19.08 |
| Butylamine | 0.27 | 0.49 | 1.27 | −0.51 | 1.01 | 1.27 | 14.94 | 20.25 |
| Pentylamine | 0.31 | 0.55 | 1.33 | −0.47 | 1.02 | 1.33 | 17.61 | 22.92 |
| Butan-1-ol | 0.25 | 7.28 | 8.06 | −0.53 | 7.82 | 8.06 | 14.85 | 20.15 |
| Dodecan-1-ol | 0.60 | 5.70 | 6.48 | −0.18 | 5.87 | 6.48 | 37.90 | 43.20 |
| Propan-2-ol | 0.21 | 7.13 | 7.91 | −0.58 | 7.71 | 7.91 | 10.07 | 15.37 |
| Octan-2-ol | 0.43 | 4.79 | 5.57 | −0.36 | 5.15 | 5.57 | 24.79 | 30.09 |
| 2-Methylpentan-2-ol | 0.33 | 5.44 | 6.22 | −0.45 | 5.89 | 6.22 | 17.59 | 22.89 |
| *n*-Butan-1-thiol | 0.29 | −1.33 | −0.55 | −0.49 | −0.84 | −0.55 | 18.51 | 23.82 |
| *n*-Nonan-1-thiol | 0.51 | −0.94 | −0.16 | −0.27 | −0.67 | −0.16 | 33.05 | 38.35 |
| Toluene | 0.33 | −0.75 | 0.03 | −0.45 | −0.30 | 0.03 | 19.09 | 24.39 |
| *o*-Xylene | 0.32 | −0.53 | 0.25 | −0.46 | −0.08 | 0.25 | 22.50 | 27.81 |
| *m*-Xylene | 0.33 | −0.65 | 0.13 | −0.45 | −0.20 | 0.13 | 22.05 | 27.36 |
| *p*-Xylene | 0.33 | −0.60 | 0.18 | −0.45 | −0.16 | 0.18 | 21.89 | 27.20 |
| 1'3'5-Trimethylbenzene | 0.37 | −0.26 | 0.52 | −0.41 | 0.14 | 0.52 | 24.63 | 29.94 |

Note. Values $\Delta G^{E}_{s}$ and $\Delta G^{\circ}_{c+i}$ are date of this work.

shows that two parameters affect increasing difference $\Delta G_s^E$ for smaller and bigger *n*-alkanes than *n*-hexadecane, and that these two parameters are introduced as $\Delta G_{im}^E$ and $\Delta G_{int}^E$ in Eq. (20). Correlation between number of carbon atoms and $\Delta G_{im}^E$ shows that for *n*-alkanes smaller than *n*-hexadecane, $\Delta G_{im}^E < 0$ but for *n*-alkanes bigger than *n*-hexadecane, $\Delta G_{im}^E > 0$. It means that less and more energy of immersion solute volume is needed for them than for *n*-hexadecane, respectively. Meanwhile the correlation between number of carbon atoms and $\Delta G_{int}^E$ shows that for *n*-alkanes smaller than *n*-hexadecane, $\Delta G_{int}^E < 0$; this means that attractive forces are stronger than *n*-hexadecane as solute, but for *n*-alkanes bigger than *n*-hexadecane, $\Delta G_{int}^E > 0$, it means that solute-solvent attractive forces are weaker than in *n*-hexadecane as solute (fig. 1).

It should be mentioned that the experimental values of $\log L^{16}$, $\log p$ and liquid molar volume of some of compounds (table) are available [11, 12]. However, for many compounds, experimental data ($\log L^{16}$ for *n*-alkanes bigger than *n*-hexadecane, except *n*-octadecane, $\log p$ and $\bar{V}_1$) are not available and have to be estimated. We have used for them the relations related to the number of carbon atoms [10]:

$$\log L^{16} = An_C + B, \quad (25)$$

$$\log p = A'n_C + B', \quad (26)$$

$$\bar{V}_1 = a'n_C + b'. \quad (27)$$

As in general, the experimental data are affected by some errors. In order to neglect these errors and to show better relations of $\log L^{16}$, $\log p$ and molar volume, we have use Eqs. (25)–(27) for all *n*-alkanes (fig. 1, 2 and table).

## CONCLUSIONS

This model calculates the sum of free energy of cavity and interaction and divides $\Delta G_s^\circ$ (298.15 K) (gas ⟶ liquid) into four terms. Likewise, this model calculates the total excess free energy of solution that is divided into two major parts: a combinatorial term and a residual term, which possibly give good information about thermodynamics of solution. The model has been applied as an example to solution of 15 homologous series of polar and non-polar solutes in *n*-hexadecane.

## REFERENCE


1. *Battino, R., Clever, H. L.,* (1966). Chem. Rev., 66, 395–463.
2. *Williamson, A.G.,* (1967). An introduction to non-electrolyte solutions. Oliver and Boyd, Edinburg and London.
3. *Hilderbrand, J.H., Scott, R.L.,* (1962). Regular solution, Prentice-Hall Inc., Englewood Gliffs, N. J.
4. *Nasehzadeh, A., Jamalizade, E., Mansoori, G.A.,* (2003). J. Mol. Struct. (Theochem), 629, 117–126.
5. *Uhlig, H.H.,* (1937). J. Phys. Chem., 41, 1215–1225.
6. *Pierotti, R.A.,* (1963). J. Phys. Chem., 67, 1840.
7. *Mansoori, G.A., Carnahan, N.F., Starling, K.E., and Leland, T.W.,* (1971). J. Chem. Phys., 54, 1523.
8. *Moura Ramos, J.J., Stein, M.L., Reisse, J.,* (1977). J. Chem. Research (M), 655.
9. *Nandi, N., Basumallick, I.N.,* (1991). Z. Phys. Chem. Bd.173 , 179–189.
10. *Nasehzadeh, A., Jamalizade, E., Mansoori, G.A.,* (2003). J. Mol. Struct. (Theochem), 623, 135–143.
11. *Abraham, M.H., Whiting, G.S., Doherty, R.M., Shuely, W.J.,* (1991). J. Chromatogr., 587, 213–228.
12. *Riddick, J.A., Bunger, W.B.,* (1970). Organic Solvents, third ed., vol. 2, Wiley, New York.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1615–1619*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 544.354:615.33*

# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЦЕФОТАКСИМА И ЦЕФТРИАКСОНА

**© 2006 г. В. Г. Алексеев, Н. В. Воробьев, Ю. Я. Якубович**

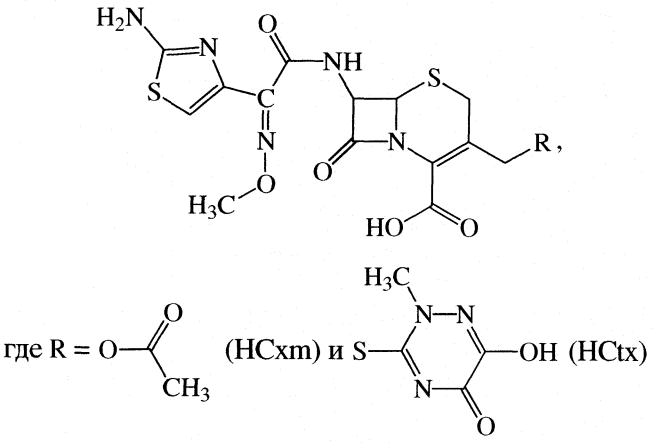
*Тверской государственный университет*

*E-mail: Alekseev.Vladimir@tversu.ru*

Поступила в редакцию 03.08.2005 г.

pH-метрическим методом определены концентрационные константы кислотно-основных равновесий в водных растворах цефотаксима и цефтриаксона при 20°C на фоне 0.1, 0.4, 0.7 и 1.0 M растворов KCl и $KNO_3$. Экстраполяцией концентрационных констант к нулевой ионной силе в соответствии с уравнением Хюккеля рассчитаны термодинамические константы исследованных равновесий. Полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 рассчитаны размеры ионных форм цефотаксима и цефтриаксона в энергетически выгодных конформациях.

Цефотаксим (HCxm) и цефтриаксон (HCtx) – сравнительно новые высокоэффективные лекарственные препараты, цефалоспориновые антибиотики третьего поколения [1]. Используются в виде натриевых солей (NaCxm и NaCtx), которые хорошо растворимы в воде и диссоциируют с образованием анионов $Cxm^-$ и $Ctx^-$:



где R = O–C(=O)–$CH_3$ (HCxm) и S–(3-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-6-ил)–OH (HCtx)

В работах [2, 3] показано, что для анионов ($An^-$) цефалоспоринов, имеющих тиазольную группу, при переходе из нейтральной среды в кислую характерно последовательное протонирование тиазольной и карбоксилатной групп с образованием биполярного иона $HAn^{\pm}$ и катиона $H_2An^+$. Литературные данные о кислотно-основных свойствах цефотаксима немногочисленны. В работе [2] pH-метрическим методом при 25°C определены две константы кислотности $pK_1 = 2.1$ и $pK_2 = 3.4$, характеризующие соответственно диссоциацию карбоксильной и протонированной тиазольной групп. В работе [4] определены значения только одной константы диссоциации методами pH-метрии ($pK = 2.9 \pm 0.18$ при 25°C на фоне 0.15 M KCl) и капиллярного электрофореза ($pK = 2.09 \pm 0.21$). Каких-либо количественных характеристик кислотно-основных свойств цефтриаксона найти не удалось. Представляло интерес провести более подробное исследование кислотно-основных равновесий в растворах цефотаксима и цефтриаксона, определить константы равновесий при различных значениях ионной силы и рассчитать их термодинамические значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали натриевую соль цефотаксима ("Деко", Москва) и натриевую соль цефтриаксона ("Красфарма", Красноярск). Рабочие растворы антибиотиков готовили непосредственно перед экспериментом. В мерную колбу на 500 мл вносили навеску препарата (0.5 г) и соответствующий объем 2 M раствора KCl или $KNO_3$ для создания необходимой ионной силы. Растворяли антибиотик и доводили до метки водой. Рабочий раствор (100 мл) помещали в термостатируемую ячейку при 20°C (использовали ультратермостат UTU-2) и титровали 0.0500 M HCl или $HNO_3$, либо 0.0472 M раствором NaOH. В каждом случае проводили серию из пяти параллельных титрований по 71 точке на кривой. Температуру титруемого раствора контролировали ртутным термометром. Для каждой серии экспериментов колебания температуры не превышали ±0.2 K. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду, из которой предварительно кипячением был удален $CO_2$. Для измерения pH применяли иономер Mikrotechna M 120 (Чехия) со стеклянным измерительным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения, калиброванный по стандартным буферным растворам тетраоксалата калия и

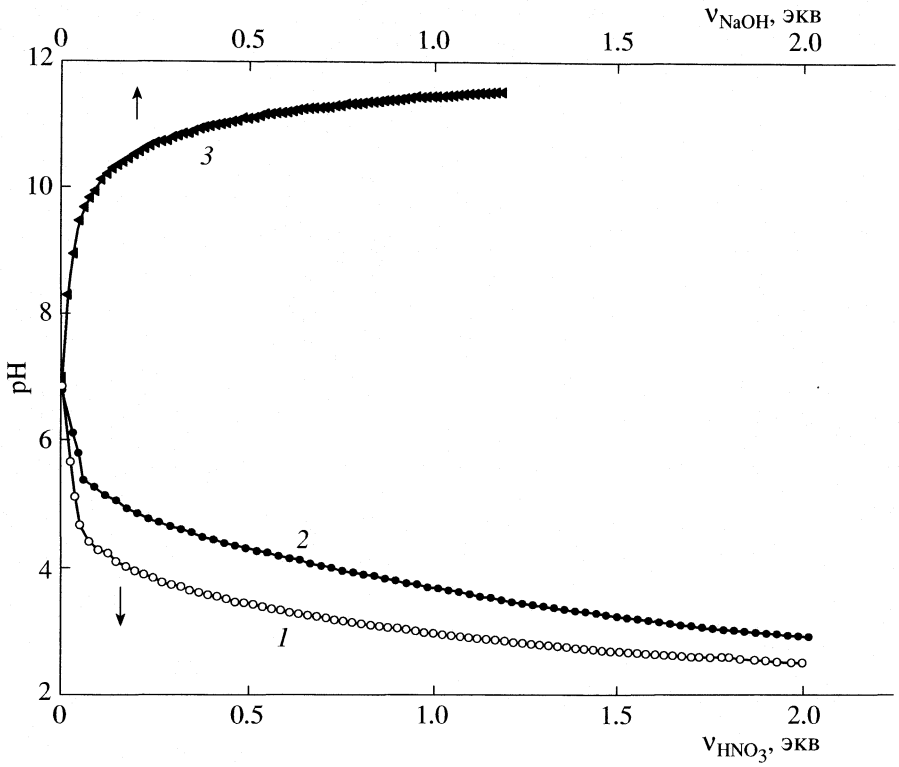



**Рис. 1.** Кривые pH-метрического титрования 0.0020 M NaCxm (*1*) и 0.0017 M NaCtx (*2*, *3*) 0.0500 M раствором $HNO_3$ (*1*, *2*) и 0.0472 M раствором NaOH (3); 20°C, ионная сила 0.1 моль/л ($KNO_3$).

тетрабората натрия [5]. Точность измерения pH составляла ±0.01.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения концентрационных констант равновесий растворы натриевых солей цефотаксима (NaCxm) и цефтриаксона (NaCtx) на фоне 0.1, 0.4, 0.7 и 1.0 M $KNO_3$ или KCl титровали кислотой (соответственно $HNO_3$ или HCl) или щелочью (рис. 1). На кривых титрования растворов NaCxm и NaCtx кислотой (рис. 1, *1* и *2*) проявляется буферная область, соответствующая протонированию $Cxm^-$ ($Ctx^-$) до $HCxm^{\pm}$ ($HCtx^{\pm}$) и $H_2Cxm^+$ ($H_2Ctx^+$). Кривые титрования щелочью растворов NaCxm и NaCtx (рис. 1, *3*) совпадают с кривой титрования сильной кислоты за точкой эквивалентности, значение pH раствора определяется только количеством добавленной щелочи. Кислотной диссоциации каких-либо функциональных групп $Cxm^-$ и $Ctx^-$ не обнаружено. Кривые титрования цефалоспоринов в растворах $KNO_3$ и KCl различ-

Концентрационные ($K_a$) и термодинамические ($K_a^\circ$) константы кислотной диссоциации катионов цефотаксима и цефтриаксона (20°C, δ – коэффициент уравнения (9))

| An | Равновесие | I | II | III | IV | δ | $pK_a^\circ$ | I | II | III | IV | δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | KCl | | | | | $KNO_3$ | | | | | |
| Cxm | (1) | 2.14 | 2.22 | 2.27 | 2.30 | 0.21 | 2.26 | 1.99 | 2.11 | 2.21 | 2.29 | 0.37 |
| Cxm | (2) | 3.58 | 3.48 | 3.40 | 3.32 | −0.32 | 3.36 | 3.36 | 3.33 | 3.31 | 3.30 | −0.10 |
| Cxt | (1) | 3.11 | 3.16 | 3.20 | 3.25 | 0.18 | 3.19 | 2.93 | 3.04 | 3.12 | 3.22 | 0.34 |
| Cxt | (2) | 4.30 | 4.27 | 4.23 | 4.19 | −0.15 | 4.24 | 4.21 | 4.20 | 4.19 | 4.18 | −0.06 |

Примечание. Доверительный интервал значений $pK_a$ в пределах ±0.01; I, II, III и IV – значения $pK_a$ при μ = 1.0, 0.7, 0.4 и 0.1 соответственно.

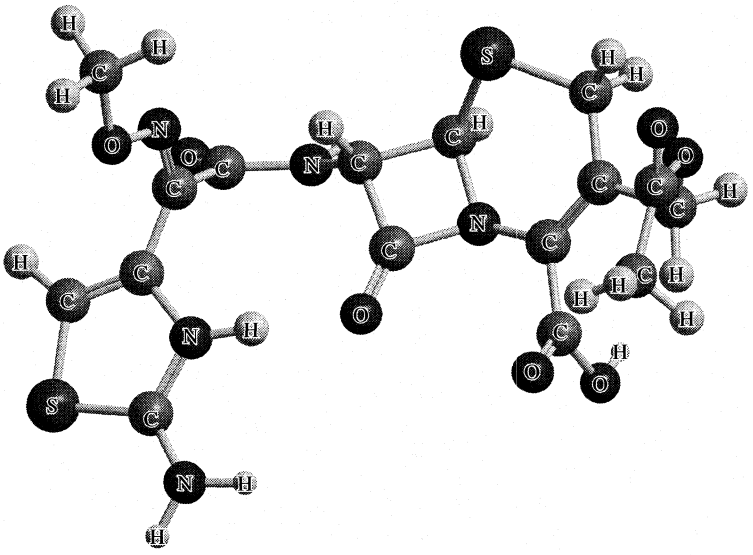


**Рис. 2.** Модель катиона $H_2Cxm^+$ в энергетически выгодной конформации.

ной концентрации качественно не отличаются друг от друга и аналогичны кривым, представленным на рис. 1. Таким образом, в условиях эксперимента $Cxm^-$ и $Ctx^-$ ведут себя как двухкислотные основания, а кислотно-основные равновесия в растворах цефотаксима и цефтриаксона могут быть количественно описаны константами двухступенчатой диссоциации катионов $H_2Cxm^+$ и $H_2Ctx^+$:

$$H_2An^+ \Leftrightarrow H^+ + HAn^{\pm}, \quad (1)$$

$$HAn^{\pm} \Leftrightarrow H^+ + An^- . \quad (2)$$

Концентрационные константы кислотной диссоциации ($K_a$) $H_2Cxm^+$ и $H_2Ctx^+$ рассчитывали из усредненной (из пяти параллельных экспериментов) кривой титрования с использованием программы New DALSFEK [6], основанной на алгоритме метода наименьших квадратов, включая статистическую обработку результатов. Полученные значения (таблица) хорошо согласуются с данными [2, 4].

Концентрационные константы равновесий, определенные при заданном значении ионной силы μ, относятся только к конкретным условиям эксперимента. Более объективными характеристиками ионных равновесий являются термодинамические константы $K°$, не зависящие от химической природы и концентрации фонового электролита. Поэтому вторая задача работы состояла в том, чтобы определить $K_a^\circ$ катионов $H_2Cxm^+$ и $H_2Ctx^+$. Поскольку путем прямого эксперимента определить величину $K_a^\circ$ невозможно, ее вычисляют, экстраполируя к нулевой ионной силе ряд концентрационных значений. Чаще всего используют линейную экстраполяцию с использованием уравнений теории Дебая–Хюккеля в третьем приближении [7]. Этот метод использовался для определения термодинамических констант кислотной диссоциации [8, 9], констант образования комплексов [10], произведений растворимости [11], тепловых эффектов реакций [12].

Термодинамическую константу диссоциации кислоты HB в общем виде можно записать как

$$K_a^\circ = \frac{a_H a_B}{a_{HB}} = \frac{a_H f_B [B]}{f_{HB}[HB]} = K_a \frac{f_B}{f_{HB}}, \quad (3)$$

где $a$ – активность, $f$ – молярный коэффициент активности, [HB] и [B] – равновесные концентрации

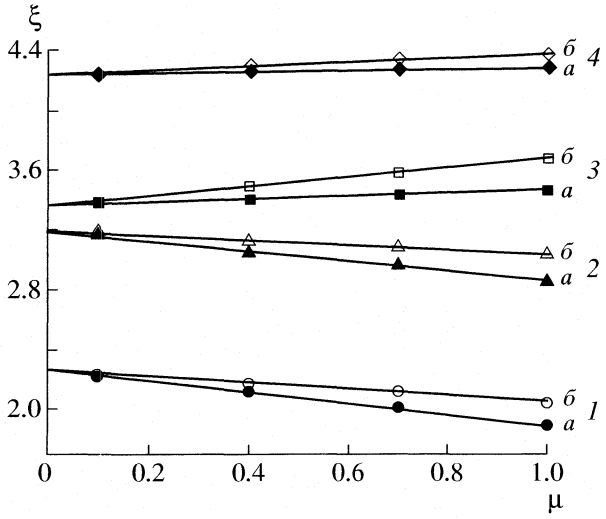



**Рис. 3.** Линейная экстраполяция зависимостей переменной ξ от ионной силы раствора (μ); *1* – $pK_1(H_2Cxm^+)$, *2* – $pK_1(H_2Ctx^+)$, *3* – $pK_2(H_2Cxm^+)$, *4* – $pK_2(H_2Ctx^+)$. Растворы в $KNO_3$ (*а*) и в KCl (*б*).

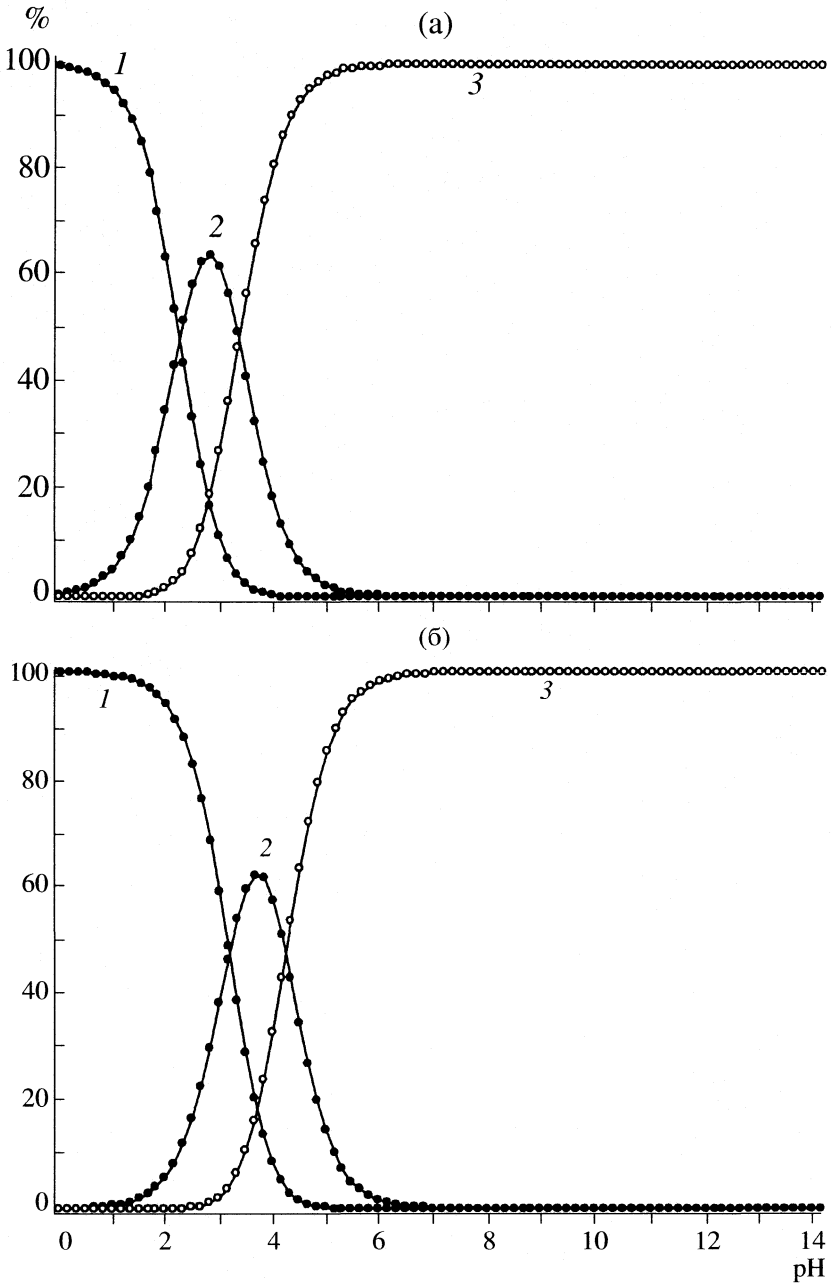



**Рис. 4.** Диаграммы распределения ионных форм; *а* – цефотаксим, *б* – цефтриаксон. *1* – катион, *2* – биполярный ион, *3* – анион.

кислоты НВ и сопряженного основания В (моль/л), $K_a$ – "смешанная" константа кислотной диссоциации [13, 14]:

$$pK_a^\circ = pK_a - \lg f_B + \lg f_{HB}. \quad (4)$$

Коэффициент активности нейтральных молекул или биполярных ионов при их небольшой концентрации в растворе 1,1-валентного электролита определяется соотношением [15]:

$$\lg f = k_s\mu, \quad (5)$$

где $k_s$ – солевой коэффициент, $\mu$ – ионная сила раствора (моль/л).

Для расчета коэффициентов активности ионов при ионной силе раствора $\mu \le 1$ чаще всего используется уравнение Хюккеля [15]:

$$-\lg f = \frac{A_f z^2 \mu^{1/2}}{1 + B_f \alpha \mu^{1/2}} - D\mu, \quad (6)$$

где $A_f$ и $B_f$ – постоянные, зависящие от температуры и химической природы растворителя, при 20°C для водного раствора $A_f = 0.5070$, $B_f = 0.3282$ [16],

$D$ – коэффициент ионного взаимодействия, $z$ – заряд иона, $\alpha$ –диаметр иона (Å).

Для равновесия (1) $pK_a^\circ$ можно выразить, подставляя (5) и (6) в (4), следующим образом:

$$pK_a^\circ = pK_a - \frac{A_f z_{НВ}^2 \mu^{1/2}}{1 + B_f \alpha \mu^{1/2}} + (D_{НВ} - k_s)\mu, \qquad (7)$$

для равновесия (2)

$$pK_a^\circ = pK_a + \frac{A_f z_{В}^2 \mu^{1/2}}{1 + B_f \alpha \mu^{1/2}} + (k_s - D_{В})\mu. \qquad (8)$$

Уравнения (7) и (8) можно представить в общем виде как линейную зависимость некоторой переменной $\xi$ от $\mu$ с углом наклона $\delta$:

$$\xi = pK_a^\circ - \delta\mu, \qquad (9)$$

где для равновесия (1) $\xi = pK_a - A_f z_{НВ}^2 \mu^{1/2}/(1 + B_f \alpha \mu^{1/2})$, $\delta = D_{НВ} - k_s$,

для равновесия (2) $\xi = pK_a - A_f z_{В}^2 \mu^{1/2}/(1 + B_f \alpha \mu^{1/2})$, $\delta = k_s - D_{В}$.

Уравнения (7) и (8) аналогичны "уравнению с одним параметром" В.П. Васильева [13]:

$$pK_a + \frac{A_f \Delta z^2 \mu^{1/2}}{1 + 1.6\mu^{1/2}} = pK_a + b\mu. \qquad (10)$$

Однако в уравнении Васильева принято значение $\alpha = 4.9$ Å, подходящее для многих неорганических ионов, но явно слишком маленькое для таких крупных частиц как ионы цефалоспоринов. Поэтому для дальнейших расчетов были использованы уравнения (7) и (8). Поскольку параметр $\alpha$ для ионных форм цефотаксима и цефтриаксона экспериментально не определен, его рассчитывали, создавая компьютерные модели ионов в конформации с минимальной энергией. Одна из моделей представлена на рис. 2. Расчет моделей выполнен полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 в программе Chem3D [17]. Величину $\alpha$ вычисляли как расстояние между ядрами наиболее удаленных атомов модели: 12 Å – для ионных форм цефотаксима и 16 Å – для цефтриаксона. Значения $pK_a^\circ$ (таблица) были рассчитаны путем линейной экстраполяции экспериментальных зависимостей $\xi$ от $\mu$ к $\mu = 0$ в программе Origin [18] (рис. 3), включая статистическую обработку. Полученные значения $pK_a^\circ$ использованы для расчета диаграмм распределения форм исследованных цефалоспоринов в растворе (рис. 4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. 2-е изд. М.: Мир, 2003. 191 с.
2. *Fabre H., Eddine N.H., Berge G., Blanchin M.D.* // J. Pharm. Sci. 1985. V. 74. № 1. P. 85.
3. *Evagelou V., Tsantili-Kakoulidou A., Koupparis M.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2003. V. 31. № 6. P. 1119.
4. *Mrestani Y., Neubert R., Munk A., Wiese M.* // J. Chromatography. A. 1998. V. 803. P. 273.
5. *Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K. et al.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 11. P. 2169.
6. http:// sinisha.chat.ru.
7. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
8. *Агафонов А.В., Удалова А.М., Гришина Е.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 484.
9. *Васильев В.П., Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Черников В.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 866.
10. *Филиппов Д.В., Черников В.В., Кочергина Л.А., Лапшина Л.Е.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 5. С. 862.
11. *Федоров В.А., Робов А.М., Шмыдько И.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2213.
12. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д.В., Крутова О.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 445.
13. *Васильев В.П.* // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 73.
14. *Daniele P.G., De Stefano C., Foti C., Sammartano S.* // Current Topics in Solution Chemistry. 1997. V. 2. P. 253.
15. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
16. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 400 с.
17. http:// www.cambrigdesoft.com.
18. http:// www.originlab.com.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1620–1624*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 541.134*

# ТЕРМОДИФФУЗИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

**© 2006 г. В. Н. Соколов*, Л. П. Сафонова*,**, А. А. Прибоченко***

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

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

*E-mail:hcc@isuct.ru*

Поступила в редакцию 11.10.2005 г.

По результатам экспериментальных измерений начальных и стационарных температурных коэффициентов напряжения симметричных термогальванических элементов с хлорсеребряным и хингидронным электродами в системе $HCl–H_2O–CH_3CN$ при 298.15 K определены коэффициенты Соре и стандартные энтропии термодиффузионного переноса хлорида водорода, а также энтропии движущихся в растворе индивидуальных ионов $H^+$ и $Cl^-$. Обсуждение полученных результатов проведено на основе модели термодиффузии в растворах электролитов Де-Бетюна и теории Эйгара.

Результаты исследований термодиффузионных процессов относятся главным образом к водным растворам электролитов единичных концентраций. В настоящей работе представлены результаты экспериментального определения стандартных термодиффузионных характеристик хлорида водорода в водных растворах ацетонитрила (AN).

Основной количественной характеристикой термодиффузии, возникающей при наличии в системе градиента температуры, является коэффициент Соре ($\sigma$). Обзор методов экспериментального определения $\sigma$ приведен в [1]. В нашем исследовании использован термоэлектрохимический метод, позволяющий получить не только величины коэффициента Соре, но и другие параметры термодиффузионного переноса электролита.

Согласно [2] стандартное значение коэффициента Соре в растворе бинарного электролита определяется уравнением

$$\sigma_{\pm}^{\circ} = -S_{\pm}^{*\circ}/2RT, \qquad (1)$$

в котором $S_{\pm}^{*\circ}$ – стандартная энтропия термодиффузионного переноса электролита. Один из методов определения $S_{\pm}^{*}$ основан на измерениях температурных коэффициентов напряжения (ТКН) термогальванических цепей и обработке результатов с использованием основных положений термодинамики необратимых процессов. В данной работе определены начальные ($\varepsilon_{нач}$) и стационарные ($\varepsilon_{стац}$) ТКН симметричных термоэлектрохимических систем (ТЭХС) с хлорсеребряным

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T/2\rightarrow}{\mathrm{Cu|Pt|Ag|AgCl|HCl}(m),\ \mathrm{H_2O}(1-x)–\mathrm{CH_3CN}(x)}\underset{\leftarrow\!\!\!

ром Р-363-1 с погрешностью не более $\pm 2 \times 10^{-5}$ В. Подробное описание методик измерений и обработки первичных экспериментальных данных приведено в [7, 8].

Обратимые электродные реакции, протекающие, соответственно, в ТЭХС (I, II) имеют вид:

$$AgCl(кр.) + \bar{e} \longleftrightarrow Ag(кр.) + Cl^-(р\text{-}р), \quad (2)$$

$$0.5Q(р\text{-}р) + H^+(р\text{-}р) + \bar{e} \longleftrightarrow 0.5H_2Q(р\text{-}р). \quad (3)$$

Рядом авторов [5, 9] показано, что результаты термоэлектрохимических измерений удобно представить в виде функций

$$\Phi = F\varepsilon \pm R\ln m_i, \quad (4)$$

где $F$ – постоянная Фарадея, $R$ – универсальная газовая постоянная; $m_i$ – моляльность потенциалопределяющего иона, знаки + или – берутся, соответственно, для ТЭХС (I) и (II). В этом случае стандартные величины $\Phi^\circ$ и энтропии термодиффузионного переноса электролита $S^{*\circ}_{HCl}$ связаны соотношениями

$$\Phi^\circ_{нач.(I)} = S^\circ_{Ag} - S^\circ_{AgCl} - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} + \bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-} - t^\circ_{H^+}S^{*\circ}_{HCl}, \quad (5)$$

$$\Phi^\circ_{стац.(I)} = S^\circ_{Ag} - S^\circ_{AgCl} - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} + \bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}, \quad (6)$$

$$\Phi^\circ_{нач.(II)} = -0.5(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} - \bar{\bar{S}}^\circ_{H^+} + t^\circ_{Cl^-}S^{*\circ}_{HCl}, \quad (7)$$

$$\Phi_{стац.(II)} = -0.5(\bar{\bar{S}}^\circ_Q - \bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} - \bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}, \quad (8)$$

в которых $S^\circ_{Ag}$, $S^\circ_{AgCl}$ – молярные энтропии кристаллических серебра и хлорида серебра; $\bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)}$ – энтропия движущегося электрона в концевой фазе ТЭХС (медном проводнике); $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$ – стандартные энтропии движущихся в растворе ионов хлора и водорода, равные сумме парциальной молярной энтропии соответствующего иона $\bar{S}^\circ_i$ и его энтропии термодиффузионного переноса $S^{*\circ}_i$; $t^\circ_{Cl^-}$, $t^\circ_{H^+}$ – предельные числа переноса ионов в характеристической системе Гитторфа; $\bar{\bar{S}}^\circ_Q$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q}$ – стандартные энтропии движущихся в растворе *п*-бензохинона и гидрохинона; $\bar{S}^\circ_Q$, $\bar{S}^\circ_{H_2Q}$ – их стандартные парциальные молярные энтропии. Из приведенных уравнений следует, что значения $S^{*\circ}_{HCl}$ можно определить как из результатов измерений в ТЭХС (I)

$$S^{*\circ}_{HCl(I)} = (\Phi^\circ_{стац.(I)} - \Phi^\circ_{нач.(I)})/t^\circ_{H^+}, \quad (9)$$

так и по результатам определения начальных и стационарных ТКН системы (II), предполагая, что $\bar{\bar{S}}^\circ_Q - \bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q} = \bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$, поскольку, по мнению ряда авторов [5, 10] величина разности $(S^{*\circ}_Q - S^{*\circ}_{H_2Q})$ не превышает погрешности определения стационарных ТКН систем с хингидронными электродами

$$S^{*\circ}_{HCl(II)} = -(\Phi^\circ_{стац.(II)} - \Phi^\circ_{нач.(II)})/t^\circ_{Cl^-}. \quad (10)$$

Кроме того, по уравнениям (6),(8) можно рассчитать величины $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$ и $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$. Поскольку выражения (5)–(8) содержат только экспериментально определяемые параметры, указанные термодиффузионные характеристики могут быть получены без привлечения каких-либо внетермодинамических допущений.

Концентрационные зависимости функций начальных и стационарных ТКН приведены в табл. 1.

Стандартизацию экспериментальных данных проводили с использованием экстраполяционной процедуры, описанной ранее [11]. Стандартные значения $\Phi^\circ$ и разности $\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$, входящие в уравнение (7), приведены в табл. 2. Значения $\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$ рассчитаны по полученным нами результатам определения температурной зависимости ЭДС изотермических цепей без переноса, состоящих из стеклянного электрода с водородной функцией ЭСЛ-4307 и хингидронного электрода

$$СЭ(H)|HCl(m), H_2O(1-x)\text{–}CH_3CN(x)|H_2Q, Q. \quad (III)$$

Измерения в системе (III) проведены в интервале температур 293–308 K и концентраций $1 \times 10^{-3}$–$2 \times 10^{-2}$ моль/кг. В табл. 2 приведены также значения предельных чисел переноса ионов, полученные ранее [12]. Величины энтропийных характеристик компонентов электродных реакций (3, 4): $S^\circ_{Ag}$, $S^\circ_{AgCl}$ и $\bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)}$ заимствованы из литературы [13, 14].

В табл. 3 представлены стандартные значения термодиффузионных характеристик системы HCl–$H_2O$–AN в сравнении с имеющимися литературными данными [5, 15]. Вполне удовлетворительное согласие значений $S^{*\circ}_{HCl(I)}$ и $S^{*\circ}_{HCl(II)}$, рассчитанных по результатам независимых измерений стационарных ТКН систем (I), (II), очевидно, свидетельствует о корректности сделанного допущения о равенстве $\bar{\bar{S}}^\circ_Q - \bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q} = \bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$ [5, 10], что позволило рассчитать $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$ по уравнению (8). Для расчета коэффициентов Соре использовали значения $S^{*\circ}_{HCl(I)}$.

Как следует из представленных данных, процесс термодиффузии хлорида водорода в области состава 0–0.7 мол. долей AN характеризуется отрицательными величинами $\sigma^\circ_{HCl}$, убывающими

по абсолютной величине с ростом концентрации ацетонитрила. При $x \sim 0.9$ мол. долей AN происходит смена знака $\sigma^{\circ}_{HCl}$. Таким образом, термодиффузионный перенос электролита в направлении "холодной" зоны ТЭХС при увеличении содержания неводного компонента в смешанном растворителе снижается и в области $x \sim 0.9$ мол. долей переходит в концентрирование HCl в "горячей" зоне.

Полученные значения $S^{*\circ}_{HCl}$ в водных растворах ацетонитрила существенно превышают аналогичные величины для хлоридов щелочных металлов [16]. Объяснение полученных различий может дать теория Де-Бетюна [17], рассматривающая энтропию термодиффузионного переноса ионов как энтропию, обусловленную релаксацией окружающей среды при их движении под воздействием градиента температуры. В этом случае для всех ионов, кроме $H^+$ и $OH^-$, справедливо выражение

$$S^{*\circ}_i = n_B(\bar{S}_C - \bar{S}_B), \qquad (11)$$

где $n_B$, $\bar{S}_B$ – число молекул и парциальная молярная энтропия растворителя в области дальней сольватации; $\bar{S}_C$ – энтропия растворителя в отсутствие иона. При термодиффузионном переносе иона $H^+$, протекающем в большинстве протонных растворителей по эстафетному механизму, происходит релаксация как дальней, так и ближней зон сольватации. Отсюда

$$S^{*\circ}_{H^+} = \alpha_{H^+}[n_B(\bar{S}_C - \bar{S}_B) + n_A(\bar{S}_C - \bar{S}_A)], \qquad (12)$$

где $\alpha_{H^+}$ – доля протонов, переносимых по эстафетному механизму; $n_A$, $\bar{S}_A$ – соответствующие величины для области ближней сольватации. Очевидно, вышеупомянутые различия в величинах $S^{*\circ}_{\pm}$ обусловлены существенным вкладом зоны ближней сольватации протона в процесс термодиффузионного переноса хлорида водорода.

Значения $S^{*\circ}_{HCl}$ довольно высоки не только в системах с преобладающим содержанием воды, но и вплоть до ~0.5 мол. долей AN. Подобный эффект можно объяснить наличием меньших, но еще сильно связанных водородными связями группировок $H_2O$ в смешанном растворителе. По-видимому, в данной системе после некоторой критической концентрации ацетонитрила, соответствующей разрушению непрерывной сетки водородных связей воды, существуют кластеры $H_2O$ [18], в пределах которых возможен термодиффузионный перенос протона по эстафетному механизму. Согласно литературным данным [19] область микрогетерогенного сосуществования кластеров воды и ацетонитрила находится в интервале $0.2 < x < 0.6$ мол. долей AN. При более высоких концентрациях эффективность эстафетного переноса протона уменьшается, что приводит к значительному снижению $S^{*\circ}_{HCl}$.

Для объяснения характера зависимостей энтропий движущихся ионов $H^+$ и $Cl^-$ от состава растворителя можно воспользоваться моделью Эйгара [20], постулирующей пропорциональность энтропий термодиффузионного переноса ионов их числам переноса, из которой следует

$$S^{*\circ}_i = t^{\circ}_i S^{*\circ}_{\pm}. \qquad (13)$$

Определив по (13) величины $S^{*\circ}_i$, можно рассчитать парциальные молярные энтропии ионов в растворе

$$\bar{S}^{\circ}_i = \bar{\bar{S}}^{\circ}_i - S^{*\circ}_i. \qquad (14)$$

Результаты расчета приведены в табл. 4. Здесь же представлены значения первых изотермических температурных коэффициентов ЭДС $(\partial E^{\circ}/\partial T)$ концентрационных цепей

$$Pt, H_2|HCl(m), H_2O(1-x)–CH_3CN(x)|AgCl|Ag, \quad (IV)$$

использованные для расчета стандартных парциальных молярных энтропий электролита $\bar{S}^{\circ}_{HCl(эксп)}$. Величины $(\partial E^{\circ}/\partial T)$ системы (IV) рассчитаны по результатам проведенных нами измерений ЭДС цепи

$$СЭ(H)|HCl(m), H_2O(1-x)–CH_3CN(x)|AgCl|Ag \quad (V)$$

в интервале концентраций $1 \times 10^{-3}$–$3 \times 10^{-2}$ моль кг$^{-1}$ при температурах 288.15–318.15 K с использованием литературных значений $E^{\circ}$ системы (IV) в воде [21] и величин $E^{\circ}$ цепи (V), определенных с помощью экстраполяционной процедуры [22]. Сравнение рассчитанных на основе теории Эйгара значений $\bar{S}^{\circ}_{HCl(расч)}$ с величинами $\bar{S}^{\circ}_{HCl(эксп)}$ свидетельствует об их удовлетворительном согласии.

Как следует из сравнения полученных данных с результатами, представленными в табл. 3, основной вклад в величины $S^{*\circ}_{HCl}$ и $\bar{\bar{S}}^{\circ}_{H^+}$ вносит составляющая $S^{*\circ}_{H^+}$, а значения $\bar{\bar{S}}^{\circ}_{Cl^-}$ в большей степени определяются величинами парциальных молярных энтропий хлорид-иона. Обнаруженные закономерности согласуются с выводами, сделанными выше при обсуждении результатов с привлечением теории Де-Бетюна. При этом в отличие от $S^{*\circ}_{H^+}$, значения $S^{*\circ}_{Cl^-}$ мало изменяются при изменении состава системы $H_2O$–$CH_3CN$. Вместе с тем характер изменения величин $\bar{\bar{S}}^{\circ}_{H^+}$ и $\bar{\bar{S}}^{\circ}_{Cl^-}$ от концентрации ацетонитрила полностью определяется значениями $\bar{S}^{\circ}_i$ соответствующих ионов, т.е. их влиянием на перестройку структуры смешанного растворителя при образовании раствора.

**Таблица 1.** Термоэлектрохимические характеристики системы $HCl–H_2O–AN$ (Дж/(моль K)) при 298.15 K

| ТЭХС (I) | | | ТЭХС (II) | | | ТЭХС (I) | | | ТЭХС (II) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m \times 10^2$, моль/кг | $-\Phi_{нач\ (I)}$ | $\Phi_{стац\ (I)}$ | $m \times 10^2$, моль/кг | $-\Phi_{нач\ (I)}$ | $\Phi_{стац\ (I)}$ | $m \times 10^2$, моль/кг | $-\Phi_{нач\ (I)}$ | $\Phi_{стац\ (I)}$ | $m \times 10^2$, моль/кг | $-\Phi_{нач\ (I)}$ | $\Phi_{стац\ (I)}$ |
| $x$ = 0.00 мол. доли | | | | | | 0.616 | 35.78 | – | | | |
| 3.940 | 8.91 | 26.67 | 5.400 | –23.85 | –28.80 | 0.475 | – | –16.66 | | | |
| 3.391 | 8.82 | 27.37 | 3.175 | –24.27 | –31.80 | $x$ = 0.50 мол. доли | | | | | |
| 2.739 | 9.14 | 27.02 | 2.752 | –24.15 | – | 3.129 | 44.86 | –29.15 | 2.210 | 19.67 | 9.78 |
| 2.163 | 8.93 | 26.71 | 2.728 | – | –31.29 | 2.377 | 45.07 | –29.38 | 1.807 | 20.16 | 11.30 |
| 1.450 | 9.43 | 26.37 | 0.959 | –23.03 | –31.32 | 1.790 | 45.59 | –29.37 | 1.552 | 20.66 | 11.62 |
| 0.849 | 9.53 | 26.10 | 0.540 | –22.62 | –30.79 | 1.146 | 45.36 | –29.90 | 1.036 | – | 13.17 |
| 0.488 | 9.29 | 25.89 | 0.510 | –22.61 | –30.22 | 0.552 | 46.32 | –30.21 | 0.782 | 22.54 | 13.66 |
| | | | 0.446 | –22.40 | –30.12 | | | | 0.373 | 23.95 | 15.00 |
| $x$ = 0.10 мол. доли | | | | | | $x$ = 0.70 мол. доли | | | | | |
| 4.370 | 18.35 | 1.07 | 4.485 | –26.43 | –30.67 | 2.189 | 44.43 | –40.41 | 1.946 | – | –47.12 |
| 3.244 | 18.75 | 0.79 | 3.291 | –26.32 | – | 1.455 | 44.97 | –42.52 | 1.562 | 69.34 | – |
| 2.133 | 19.60 | 0.19 | 2.566 | – | –30.96 | 1.085 | 46.31 | –43.00 | 1.165 | – | 52.02 |
| 0.983 | 20.38 | –0.57 | 1.880 | –26.69 | – | 0.751 | 47.12 | –44.65 | 1.119 | 70.46 | 53.73 |
| 0.667 | 21.07 | –1.12 | 1.065 | –25.78 | –30.10 | 0.648 | 47.47 | –44.67 | 0.932 | – | 55.68 |
| 0.574 | 21.25 | –0.89 | 0.862 | – | –30.68 | 0.275 | 49.66 | –47.14 | 0.847 | 72.22 | – |
| | | | 0.554 | –25.42 | –30.72 | | | | 0.756 | 72.71 | – |
| | | | 0.309 | –25.11 | –30.71 | | | | 0.624 | – | 59.38 |
| | | | 0.197 | – | –30.44 | | | | 0.482 | 74.17 | 65.48 |
| $x$ = 0.30 мол. доли | | | | | | | | | 0.225 | 76.96 | 68.61 |
| 5.738 | 31.44 | –11.29 | 2.859 | –10.57 | –19.44 | $x$ = 0.90 мол. доли | | | | | |
| 4.540 | – | – | 2.513 | –9.98 | – | 2.352 | 7.39 | –17.27 | 0.933 | 141.71 | 143.54 |
| 3.506 | – | –13.42 | 1.548 | –9.58 | – | 1.613 | 10.98 | – | 0.857 | 144.61 | – |
| 3.059 | 33.87 | – | 1.393 | –9.30 | –17.72 | 1.430 | 13.00 | –23.15 | 0.684 | 148.45 | 147.12 |
| 2.533 | 34.41 | –15.09 | 0.898 | –8.78 | –16.91 | 1.153 | 14.55 | –23.46 | 0.629 | 145.18 | 148.10 |
| 1.951 | 34.37 | – | 5.510 | –8.38 | –16.60 | 1.101 | 15.90 | – | 0.552 | 148.07 | – |
| 1.702 | 35.60 | – | 0.276 | –7.65 | –14.47 | 0.737 | – | –29.24 | 0.547 | 146.83 | 149.08 |
| 1.056 | 35.61 | | 0.162 | –7.13 | –14.72 | 0.597 | 19.96 | – | 0.302 | 151.79 | 152.86 |
| 0.873 | – | –14.10 | | | | 0.411 | 23.24 | –32.07 | 0.165 | – | 159.85 |
| 0.770 | – | –15.27 | | | | | | | | | |

**Таблица 2.** Исходные данные для определения энтропийных характеристик ионов водорода и хлора в системе $HCl–H_2O–AN$ (Дж/(моль K)) при 298.15 K

| $x$, мол. доли | $-\Phi^\circ_{нач\ (I)}$ | $\Phi^\circ_{стац\ (I)}$ | $\Phi^\circ_{нач\ (II)}$ | $\Phi^\circ_{стац\ (II)}$ | $\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$ | $t^\circ_{H^+}$ | $t^\circ_{Cl^-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.00 | 10.9 ± 0.1, 10.8 ± 0.7 [9] | 25.1 ± 0.5 | –19.7 ± 0.2, –18.8 ± 1.3 [5] | –26.9 ± 0.4, –27.2 ± 0.9 [5] | 11.6 ± 0.1 | 0.821 ± 0.003 | 0.179 ± 0.002 |
| 0.10 | 23.6 ± 0.4 | –2.3 ± 0.1 | –24.8 ± 0.6 | –30.5 ± 0.5 | 33.8 ± 0.4 | 0.791 ± 0.003 | 0.209 ± 0.001 |
| 0.30 | 38.4 ± 1.9 | –18.0 ± 0.8 | –5.8 ± 0.6 | –13.1 ± 0.4 | 31.0 ± 0.3 | 0.721 ± 0.006 | 0.279 ± 0.004 |
| 0.50 | 47.1 ± 1.3 | –31.0 ± 1.1 | 27.0 ± 0.2 | 18.7 ± 0.6 | 48.7 ± 0.8 | 0.670 ± 0.004 | 0.330 ± 0.003 |
| 0.70 | 52.1 ± 0.7 | –50.5 ± 1.3 | 81.3 ± 1.0 | 80.4 ± 0.9 | 48.7 ± 0.9 | 0.588 ± 0.006 | 0.412 ± 0.005 |
| 0.90 | 34.1 ± 0.4 | –43.3 ± 1.7 | 163.4 ± 4.6 | 169.7 ± 3.7 | 20.3 ± 0.4 | 0.634 ± 0.008 | 0.366 ± 0.007 |

**Таблица 3.** Стандартные энтропийные характеристики хлорида водорода (Дж/(моль K)) в системе $H_2O$–AN при 298.15 K

| $x$, мол. доли | $S^{*\circ}_{HCl(I)}$ | $S^{*\circ}_{HCl(II)}$ | $\sigma^{\circ}_{HCl} \times 10^3$, $K^{-1}$ | $\bar{S}^{\circ}_{H^+}$ | $\bar{S}^{\circ}_{Cl^-}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.00 | 44.0 ± 1.5, 45.1 ± 1.1 [15] | 40.8 ± 1.7, 46.9 [5] | −8.8 ± 0.4 | 21.1 ± 2.3, 21.9 ± 2.3 [15] | 78.6 ± 1.3, 79.6 ± 0.8 [15] |
| 0.10 | 26.9 ± 1.6 | 27.3 ± 1.2 | −5.5 ± 0.3 | 13.8 ± 0.7 | 51.2 ± 2.3 |
| 0.30 | 28.3 ± 2.4 | 26.1 ± 3.0 | −5.7 ± 0.2 | −2.2 ± 0.4 | 35.5 ± 1.6 |
| 0.50 | 24.0 ± 1.5 | 25.2 ± 1.0 | −4.8 ± 0.2 | −42.8 ± 3.4 | 22.5 ± 1.1 |
| 0.70 | 2.7 ± 0.3 | 2.2 ± 0.4 | −0.5 ± 0.1 | −106.1 ± 4.3 | 3.0 ± 0.2 |
| 0.90 | −14.5 ± 0.8 | −17.2 ± 1.1 | 2.9 ± 0.4 | −177.6 ± 5.8 | 10.2 ± 1.4 |

**Таблица 4.** Стандартные энтропийные характеристики ионов водорода и хлора (Дж/(моль K)) в системе $H_2O$–$CH_3CN$ при 298.15 K

| $x$, мол. доли | $S^{*\circ}_{H^+}$ | $S^{*\circ}_{Cl^-}$ | $-\bar{S}^{\circ}_{H^+}$ | $-\bar{S}^{\circ}_{Cl^-}$ | $-10^3\,(\partial E^{\circ}/\partial T)_{IV}$, В/K | $\bar{S}^{\circ}_{HCl(расч.)}$ | $\bar{S}^{\circ}_{HCl(эксп.)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.00 | 36.0 | 7.8 | 14.9 | 70.8 | 0.645 [23] | 55.9 | 55.1 [23], 56.7 [14] |
| 0.10 | 21.3 | 5.5 | 7.5 | 45.7 | 0.862 | 38.2 | 35.8 |
| 0.30 | 20.4 | 7.9 | 22.6 | 27.6 | 1.19 | 5.0 | 4.1 |
| 0.50 | 16.1 | 7.9 | 59.0 | 14.6 | 1.70 | −44.4 | −44.8 |
| 0.70 | 1.5 | 1.2 | 106.1 | 1.8 | 2.38 | −104.3 | −110.9 |
| 0.90 | −9.2 | −5.3 | 168.4 | 15.5 | 2.74 | −152.9 | −146.0 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Рабинович Г.Д., Бухтилова М.А., Лепехина Ж.В.* // Инж.-физ. журн. 1975. Т. 28. № 6. С. 1099.
2. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 401, 422.
3. *Cox B.G., Natarajan R., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. Part 1. V. 1. № 1. P. 86.
4. *Eggins B.R., Chambers J.Q.* // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 186.
5. *Breck W., Cadenhead G., Hammerli M.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 37.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.
7. *Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1070.
8. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Усачева И.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 103.
9. *Рахмилевич Я.Д., Супрун М.М., Львов С.Н., и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 554.
10. *Lin J.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 12. P. 1708.
11. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Горелов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 228.
12. *Соколов В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 100.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1972. Т. 1. Вып. 6. 360 с.
14. *Темкин М.И., Хорошин А.В.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 4. С. 500.
15. *Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А., Львов С.Н.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2391.
16. *Кобенин В.А.* Структурно-термодинамический анализ энтальпийных и энтропийных характеристик сольватации ионов в индивидуальных и бинарных растворителях: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ин-т химии неводных растворов, 1992. 44 с.
17. *De Bethune A.J.* // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. № 10. P. 829.
18. *Bergman D.L., Laaksonen A.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 4. P. 4706.
19. *Takamuki T., Tabata M., Yamaguchi A. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 44. P. 8880.
20. *Agar J.N.* // Adv. Electrochem. Eng. 1963. V. 3. P. 31.
21. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 194–197.
22. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 24–35.
23. *Rossini F., Wagman D.D., Evans W.H., Levine S., Jaffe I.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS. Washington: U.S. Government Printing Office. 1952.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1625–1632

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

# ДИНАМИКА ИОНОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2006 г. Л. П. Сафонова

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*
*Ивановский государственный химико-технологический университет*
*E-mail:lps@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2005 г.

На основе молекулярно-динамического (МД) моделирования ионов в жидком ДМФА при температурах 233, 298 и 318 K рассчитаны временные автокорреляционные функции. Проведено сравнение подвижности и коэффициентов диффузии ионов, полученных из МД-моделирования и кондуктометрического эксперимента. Проанализировано влияние температуры и размера иона на подвижность молекул растворителя в первой сольватной оболочке ионов.

Динамические характеристики ионов могут быть получены как на основании физико-химического эксперимента (например, подвижность – из данных по электропроводности), так и с использованием методов численного эксперимента (молекулярно-динамическое (МД) моделирование). Данная работа представляет собой продолжение начатого ранее исследования методом МД-моделирования N,N-диметилформамида (ДМФА) [1, 2] и ионов $Na^+$, $K^+$, $Cl^-$, $Br^-$ в ДМФА [3, 4], а также работ по экспериментальному определению электропроводности растворов электролитов в ДМФА [5, 6]. Такое сочетание численного моделирования и экспериментального метода позволяет, с одной стороны, проверить выводы о вкладах в ионную проводимость различных типов межмолекулярных взаимодействий на основе не только феноменологических уравнений, но и на основе независимого МД-моделирования и, тем самым, повысить достоверность выводов. С другой стороны, сравнение результатов численного эксперимента с данными кондуктометрических измерений позволяет оценить в какой степени результаты, полученные для модельной системы, адекватны экспериментально наблюдаемым.

Несмотря на то, что накоплен значительный опыт моделирования жидких растворов электролитов, внимание исследователей было, как правило, сфокусировано на реориентационном движении и самодиффузии молекул растворителя в первой сольватной оболочке иона и на выяснении зависимости подвижности ионов от ионного радиуса. Только в нескольких работах ставилась задача прямой проверки существующих теорий подвижности ионов [7] с помощью методов численного моделирования. Так, например, основные положения молекулярной теории подвижности ионов Волинеса [8–10] проверялись в работах [11–13]. Поэтому представляются перспективными дальнейшие исследования жидких растворов электролитов методами численного моделирования на основе новых потенциалов межчастичного взаимодействия. Ранее нами на основе квантово-механических расчетов был разработан потенциал взаимодействия ДМФА-ДМФА [1, 2] и ион – ДМФА [3, 4] и изучены структурные свойства таких растворов.

## МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Для изучения динамики частиц растворов электролитов в ДМФА нами в ходе МД-моделирования были рассчитаны временные автокорреляционные функции (АКФ), характеризующие динамику ионов и молекул растворителя как в объеме, так и в первой и второй сольватных областях. Особенности *трансляционного* движения молекул растворителя и ионов исследовались с использованием АКФ скоростей центров масс частиц:

$$C_v = \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle / \langle \mathbf{v}_i^2(0) \rangle, \qquad (1)$$

где $v_i$ – скорость центров масс $i$-й частицы.

Автокорреляционные функции скорости $C_v$ характеризуют процесс "забывания" частицами жидкости своей первоначальной скорости, т.е. корреляцию скорости частицы в момент $t$ с ее скоростью в нулевой момент времени.

Ориентационные АКФ единичных векторов $\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$, направленных вдоль главных осей инерции молекул растворителя, (рис. 1) рассчитывались по уравнению:

$$C_{E_i}(t) = \langle E_i(0) E_i(t) \rangle / \langle E_i^2(0) \rangle. \qquad (2)$$

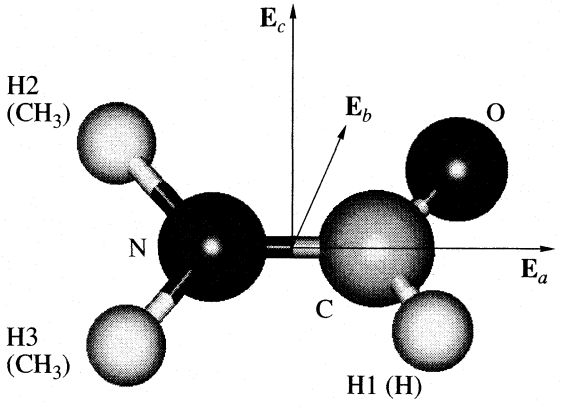



**Рис. 1.** Единичные вектора, определяющие направление осей инерции молекулы ДМФА.

Аппроксимацией соответствующей ориентационной АКФ $C_{E_i}$ уравнением вида

$$C_{E_i} = \exp(-t/\tau_i) \quad (3)$$

были определены времена релаксации $\tau_i$.

При моделировании несферических молекул по аналогии с АКФ линейной скорости $C_v$ может быть рассчитана АКФ угловой ($C_w$) скорости. При этом полезным оказывается расчет АКФ производных единичных векторов $\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$ направленных вдоль главных осей инерции молекул растворителя (рис. 1). Это позволяет получить либрационные характеристики:

$$C_{w_i}(t) = \langle w_i(0)w_i(t)\rangle/\langle w_i^2(0)\rangle. \quad (4)$$

В последнее время перспективным является подход к изучению кинетических свойств жидкости, связанный с расчетом в ходе моделирования некоторых кросс-корреляционных функций (ККФ). ККФ кинетических величин $a$ и $b$ выражается функцией $C_{ab}(t)$:

$$C_{ab}(t) = \langle a(0)b(t)\rangle. \quad (5)$$

На основе временных АКФ может быть найдена функция спектральной плотности, непосредственно описывающая наблюдаемые в физическом эксперименте спектры:

$$\tilde{C}(w) = \int_0^\infty C(t)\exp(iwt)dt. \quad (6)$$

При исследовании динамических свойств жидкости МД-методом часто используют спектры заторможенных трансляций и либраций, получаемые фурье-преобразованием АКФ линейной и угловой скорости молекул. Причина этого, прежде всего, в том, что они могут наблюдаться в физическом эксперименте в дальней инфракрасной области.

Соотношение:

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{3}\int_0^t \langle \mathbf{v}(0)\cdot\mathbf{v}(t)\rangle dt \quad (7)$$

позволяет рассчитать коэффициент самодиффузии. С использованием полученных значений коэффициентов самодиффузии по уравнению Нернста–Энштейна

$$\lambda_i^0 = |z_i|F^2D_i^0/RT \quad (8)$$

были рассчитаны значения предельной молярной электропроводности $\lambda^0$ ионов, которая связана с коэффициентом трения $\xi$ соотношением:

$$\lambda_i^0 = |z_i|e^2N_A/\xi. \quad (9)$$

Коэффициент трения может быть рассчитан также через АКФ силы по соотношению:

$$\xi = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{3kT}\int_0^t \langle \mathbf{F}(0)\cdot\mathbf{F}(t)\rangle dt. \quad (10)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения динамики частиц растворов электролитов в ДМФА нами в ходе МД-моделирования были рассчитаны временные АКФ, характеризующие динамику ионов и молекул растворителя как в объеме, так и в первой и второй сольватных областях.

Построение *ориентационных* АКФ (для примера на рис. 2 приведены зависимости для ионов $K^+$ и $Cl^-$), характеризующих переориентацию молекул растворителя в первой и второй сольватационных сферах, позволило убедиться в том, что при 233 K присутствие анионов и катионов практически не влияет на характер времен ориентационной релаксации (уравнение 3) молекул ДМФА как в непосредственной близости ионов, так и во второй сольватной оболочке и в объеме раствора (табл. 1). Повышение температуры приводит к снижению вязкости растворителя. При этом уменьшение времени ориентационной релаксации молекул ДМФА в объеме ($\tau_0$) происходит быстрее, чем аналогичное изменение в первой сольватной сфере ($\tau_I$) ионов $Na^+$, $K^+$ и $Cl^-$, на что указывает увеличение $\tau_I/\tau_0$ с ростом температуры (табл. 1). Это может быть вызвано более сильным связыванием молекул растворителя в первой сольватной сфере за счет ион-дипольных взаимодействий по сравнению с диполь-дипольным взаимодействием в чистом диметилформамиде. Для $Br^-$ наблюдается противоположная картина, т.е. уменьшение $\tau_I/\tau_0$ с ростом температуры.

Вблизи $Na^+$, $K^+$ и $Cl^-$ прослеживается четкое соотношение между временами релаксации векторов молекул растворителя ($\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$ (рис. 1)) в первой ($\tau_I$), второй ($\tau_{II}$) сольватной сфере и в объ-

**Таблица 1.** Отношение времен ориентационной релаксации ($\tau$) относительно векторов $\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$ в первой (I) и второй (II) сольватных сферах ионов к соответствующим временам в чистом ДМФА ($\tau_0$)

| $\mathbf{E}_i$ | 233.15 K | | 298.15 K | | 318.15 K | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\tau_I/\tau_0$ | $\tau_{II}/\tau_0$ | $\tau_I/\tau_0$ | $\tau_{II}/\tau_0$ | $\tau_I/\tau_0$ | $\tau_{II}/\tau_0$ |
| | | | $Na^+$ | | | |
| $\mathbf{E}_a$ | 1.02 | 1.03 | 1.15 | 1.04 | 1.20 | 1.02 |
| $\mathbf{E}_b$ | 1.05 | 1.03 | 1.16 | 1.03 | 1.31 | 1.03 |
| $\mathbf{E}_c$ | 1.05 | 1.01 | 1.15 | 1.01 | 1.39 | 1.03 |
| | | | $K^+$ | | | |
| $\mathbf{E}_a$ | 1.01 | 1.00 | 1.05 | 1.01 | 1.06 | 1.01 |
| $\mathbf{E}_b$ | 1.02 | 1.00 | 1.07 | 1.01 | 1.08 | 1.02 |
| $\mathbf{E}_c$ | 1.02 | 1.01 | 1.07 | 1.01 | 1.05 | 1.01 |
| | | | $Cl^-$ | | | |
| $\mathbf{E}_a$ | 1.00 | 1.00 | 1.04 | 1.00 | 1.07 | 1.00 |
| $\mathbf{E}_b$ | 1.01 | 1.01 | 1.05 | 1.01 | 1.06 | 1.01 |
| $\mathbf{E}_c$ | 1.00 | 1.01 | 1.06 | 1.01 | 1.06 | 1.00 |
| | | | $Br^-$ | | | |
| $\mathbf{E}_a$ | 1.02 | 1.00 | 0.79 | 1.01 | 0.47 | 0.90 |
| $\mathbf{E}_b$ | 1.03 | 1.01 | 0.72 | 1.02 | 1.07 | 0.98 |
| $\mathbf{E}_c$ | 1.03 | 1.01 | 1.04 | 1.00 | 0.77 | 0.87 |

еме, которое характеризуется рядом: $\tau_I > \tau_{II} > \tau_0$. Данное соотношение можно объяснить ослаблением координирующего влияния указанных ионов с увеличением расстояния между ионом и молекулами растворителя (табл. 1). Переход к иону $Br^-$, обладающему большим радиусом, приводит к ослаблению ион-дипольного взаимодействия, в результате чего время релаксации молекул в первой сольватной сфере уменьшается по сравнению с $\tau_0$. Это подтверждает вывод, сделанный нами ранее при анализе структуры растворов электролитов в ДМФА [3, 4], о высокой степени флуктуаций молекул растворителя уже в первой сольватной сфере иона $Br^-$. Зависимость $\tau_I$ от ионного радиуса (табл. 1) носит монотонный характер, уменьшаясь в ряду: $Na^+ > K^+ > Cl^- > Br^-$.

АКФ *вращательных* скоростей молекул ДМФА относительно собственных векторов инерции в присутствии всех ионов (рис. 2) показали, что на всех функциях наиболее глубокий первый минимум проявляется для молекул растворителя в первой сольватной оболочке. Указанная тенденция не меняется и с ростом температуры, которая влияет только на изменение величин экстремумов, в данном случае на их уменьшение, что свидетельствует и говорит об ослаблении влияния ионов на окружающие их молекулы растворителя.

Наибольшая интенсивность в спектрах заторможенных либраций (рис. 3) первой сольватной сферы всех ионов и чистого растворителя, полученных фурье-преобразованием АКФ вращательных скоростей (уравнение (6)), соответствует вектору $\mathbf{E}_a$ (рис. 1). Это связано с тем, что вращение вокруг связи C–N наименее заторможено вследствие стерических факторов самой молекулы ДМФА.

Варьирование температуры не вызывает заметных различий в спектрах для векторов $\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$ молекулы ДМФА. Спектры молекул растворителя в первой сольватной оболочке $Na^+$ отличаются от спектров ДМФА в объеме снижением интенсивности пика и смещением его в высокочастотную область при повышении температуры. Достаточно схожий характер спектров можно отметить для первых сольватных сфер $K^+$ и $Cl^-$. О сильном влиянии $Br^-$ на динамику молекул растворителя в первой сольватной оболочке свидетельствует смещение либрационных пиков в высокочастотную область и появление дополнительных пиков во всех спектрах для векторов инерции $\mathbf{E}_b$ и $\mathbf{E}_c$, что указывает на анизотропию вращений молекул растворителя вблизи этого аниона.

Особенности *трансляционного* движения молекул растворителя и ионов исследовались с использованием АКФ скоростей центров масс частиц (уравнение (1)). Полученные АКФ скоростей представлены на рис. 4.

Бóльшая глубина первого минимума и высота первого максимума на АКФ скорости ионов при 233 K указывают на более прочное окружение анионов и катионов молекулами растворителя при данной температуре. При этом наиболее ос-

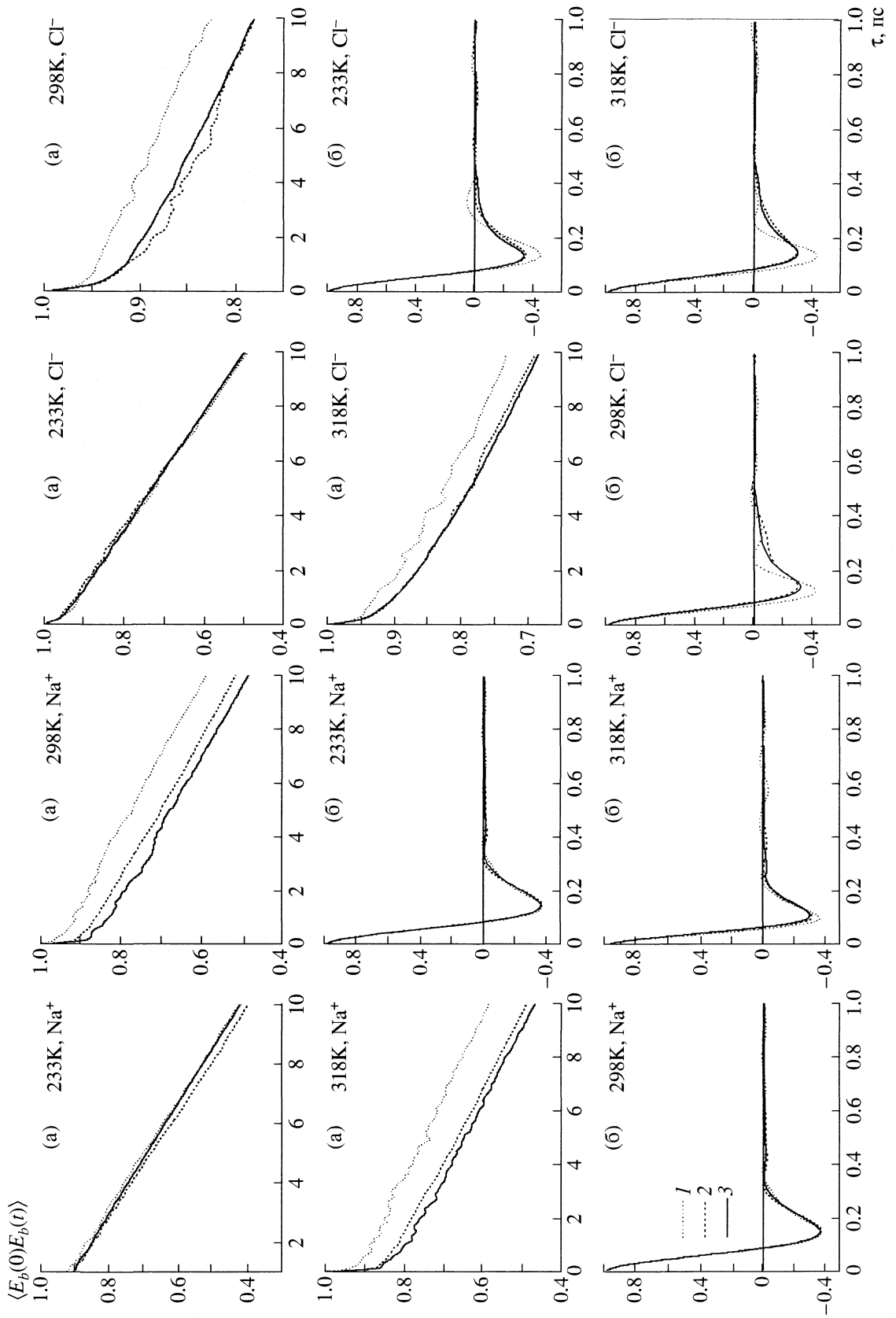



**Рис. 2.** АКФ ориентационных (а) и вращательных (б) скоростей; *1* и *2* – первая и вторая соловатные оболочки, *3* – чистый растворитель.

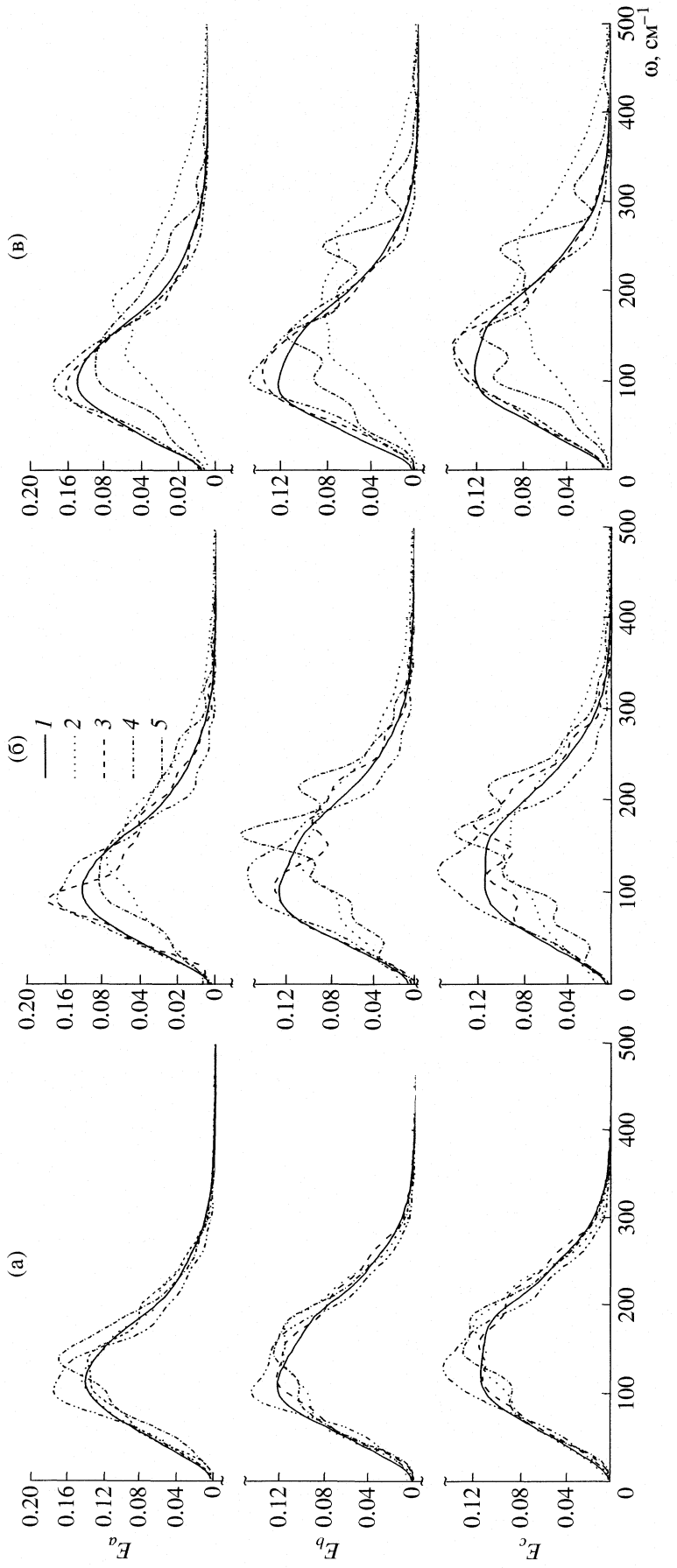



**Рис. 3.** Спектры заторможенных либраций чистого ДМФА (*1*) и в первых сольватных оболочках ионов $Na^+$ (2), $K^+$ (*3*), $Cl^-$ (*4*) и $Br^-$ (*5*) при 233 (а), 298 (б) и 318 K (в).

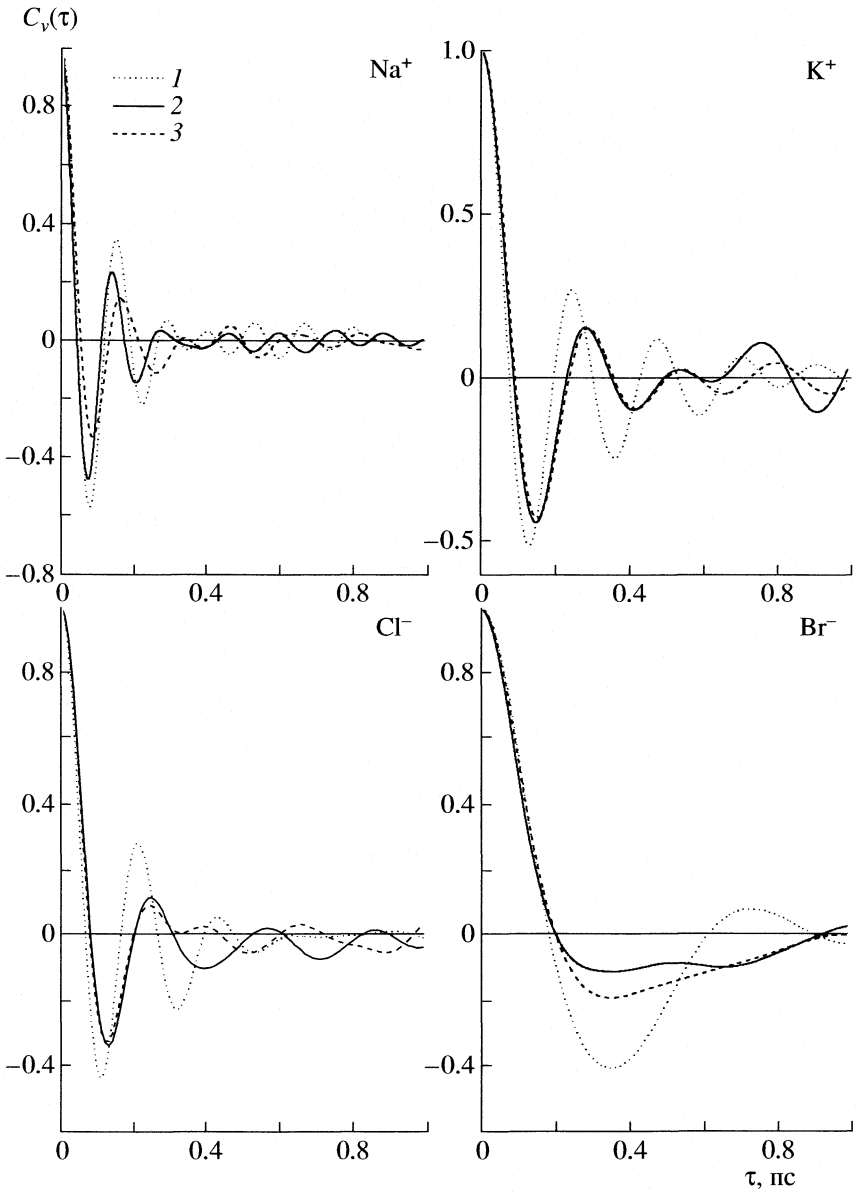



**Рис. 4.** Автокорреляционные функции трансляционных скоростей ионов в ДМФА при различных температурах: *1* – 233, *2* – 298, *3* – 318 K.

циллирующий характер АКФ при всех температурах наблюдается для $Na^+$, менее выраженный – для $K^+$ и $Cl^-$. Подобный характер поведения функции свидетельствует о сильном влиянии молекул растворителя на трансляционное движение $Na^+$, $K^+$ и $Cl^-$, и высокой координирующей способности этих ионов. В данном случае можно считать, что образуется их прочная динамическая клетка из молекул растворителя. Характер АКФ скорости $Br^-$ схож с АКФ чистого ДМФА, что указывает на разупорядоченное окружение аниона $Br^-$. Сравнение АКФ скорости для иона $Cl^-$ в ДМФА с результатами [14] показало, что характер функции, положение и глубина первого минимума, а также положение и высота первого максимума довольно близки.

В табл. 2 проведено сравнение величин $\lambda^0$, $D^0$ и $\xi$ для ионов, полученных на основе МД-моделирования, с экспериментальных данными по электропроводности [5, 6]. Так как точность определения $\xi$ из силовых АКФ (уравнение (10)) невысока [15], то расчет предельной молярной электропроводности ионов осуществлялся на основе значений $D^0$ по соотношению Нернста-Эйнштейна (уравнение (8)). Как видно из табл. 2, для всех ионов и при всех температурах получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных величин $\lambda^0$ и $\xi$. Это позволяет заключить, что выводы, сделан-

**Таблица 2.** Значения $D^0 \times 10^5$ (см$^2$/с) ионов и чистого ДМФА, а также $\lambda^0$ (Ом$^{-1}$ см$^2$ моль$^{-1}$) и $\xi \times 10^{-12}$ (г/с) ионов, рассчитанные из МД-моделирования и полученные из кондуктометрического эксперимента ($D_{c.o}$ – коэффициент диффузии диметилформамида в сольватных оболочках ионов)

| $T$, K | $D^0$ | $\lambda^0$ (МД) | $\lambda^0$ (опыт) | $\xi$ (МД) | $\xi$ (опыт) | $D^0_{ДМФА}/D_{c.o}$ | $\tau_{solv}$, пс |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Na^+$ | | | |
| 233.15 | 0.245 | 11.78 | 10.36 | 1.64 | 1.50 | 1.03 | |
| 298.15 | 0.728 | 27.27 | 28.85 | 0.50 | 0.52 | 1.17 | 8–12 |
| 318.15 | 1.09 | 38.35 | 37.86 | 0.26 | 0.41 | 1.24 | |
| | | | | $K^+$ | | | |
| 233.15 | 0.253 | 12.36 | 10.81 | 1.26 | 1.43 | 1.02 | |
| 298.15 | 0.848 | 31.85 | 30.70 | 0.47 | 0.51 | 1.14 | 5–9 |
| 318.15 | 0.992 | 34.94 | 40.88 | 0.32 | 0.38 | 1.18 | |
| | | | | $Cl^-$ | | | |
| 233.15 | 0.29 | 14.10 | 14.53 | 0.93 | 1.01 | 1.02 | |
| 298.15 | 1.38 | 51.75 | 53.71 | 0.26 | 0.29 | 1.09 | 4–7 |
| 318.15 | 1.74 | 61.35 | 62.13 | 0.18 | 0.23 | 1.11 | |
| | | | | $Br^-$ | | | |
| 233.15 | 0.356 | 17.11 | 15.28 | 1.06 | 1.06 | 1.01 | |
| 298.15 | 1.46 | 54.83 | 54.31 | 0.36 | 0.29 | 1.03 | 2–5 |
| 318.15 | 1.87 | 65.98 | 66.47 | 0.27 | 0.24 | 1.05 | |
| | | | | ДМФА | | | |
| 233.15 | 1.12 | | | | | | |
| 298.15 | 2.55 | | | | | | 1–4 |
| 318.15 | 3.41 | | | | | | |

ные нами на микроуровне о структуре и динамике частиц в растворах электролитов в ДМФА, полученные из МД-моделирования, достаточно корректны.

Соотношение между коэффициентами самодиффузии чистого растворителя ($D^0$) и ДМФА в сольватных оболочках ($D_{c.o}$) показывает, что около ионов движение молекул ДМФА заторможено. Величина $D_0/D_{c.o}$ уменьшается с увеличением ионного радиуса. Как видно из табл. 2, рост температуры в большей степени увеличивает значения коэффициентов диффузии растворителя в объеме, чем в сольватных оболочках ионов.

Для определения влияния первой сольватной сферы на движение ионов в растворе ДМФА в ходе прямого наблюдения в МД-эксперименте были оценены времена жизни молекул растворителя в первых сольватных сферах ионов ($\tau_{solv}$) при 298 K (табл. 2). Несмотря на невысокую точность расчетов $\tau_{solv}$, можно отметить уменьшение величины $\tau_{solv}$ в ряду $Na^+ > K^+ > Cl^- > Br^- \geq$ ДМФА, что еще раз подтверждает относительно малую динамичность молекул ДМФА в первой сольватной сфере катионов по сравнению с $Br^-$. В то же время для всех ионов величина $\tau_{solv}$ больше, чем время жизни молекул ДМФА в первой сольватной сфере молекулы ДМФА ($\tau_0$ – величина, рассчитанная для жидкого ДМФА).

Таким образом, в основе движения ионов в ДМФА лежит колебательный характер движения в "клетке" из близлежащих молекул растворителя. Снижение подвижности от $Br^-$ к $Na^+$ связано с усилением в этом ряду координирующего влияния ионов на молекулы растворителя и увеличением времени жизни растворителя в первой сольватной оболочке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32973 и 05-03-32092).

Выражаю благодарность М.Г. Киселеву за плодотворную дискуссию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puhovski Y.P., Safonova L.P., Rode B.M.* // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 15.
2. *Пуховский Ю.П., Сахаров Д.В., Сафонова Л.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 1750.
3. *Пуховский Ю.П., Сахаров Д.В., Сафонова Л.П.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 2. С. 307.
4. *Сафонова Л.П., Сахаров Д.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 79. № 9. С. 1638.

5. *Safonova L.P., Sakharov D.V., Shmukler L.E., Kolker A.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 5. P. 819.
6. *Сафонова Л.П., Сахаров Д.В., Шмуклер Л.Э., Колкер А.М.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1439.
7. *Hubburd J., Wolynes P.* // The Chemical Physics of Ion Solvation. Pt C. / Ed. by R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev and J. Ulstrup. N.Y.: Elsevier, 1988. P. 787–891.
8. *Wolynes P.G.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 473.
9. *Wolynes P.G.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 345.
10. *Bagchi B.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 467.
11. *Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R.* // Ibid. 1985. V. 83. P. 5832.
12. *Berkowitz M., Wan W.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 376.
13. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Ibid. 1997. V. 107. № 17. P. 6908.
14. *Chalaris M., Samios J.* // J. Mol. Liq. 1998. V. 78. № 3. P. 201.
15. Computer Simulation in Chemical Physics / Ed. by M.P. Allen and D.J. Tildesley Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992. P. 519.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1633–1635

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

# THEORETICAL MAGNETIC BEHAVIOR AND CORRECT SPECTROSCOPIC ASSIGNMENT OF TRANSITION OF SOME COBALT(III) COMPLEXES

**© 2006 Ali Bayri**

*Inonu University, Arts and Science Faculty, Department of Physics, 44069, Malatya, Turkey*

*E-mail: abayri@inonu.edu.tr*

Received September 28, 2005

The magnetic moments of $Co^{3+}$ ion in some newly reported complexes is investigated by a theoretical approach for two extreme ligand field strength. It is found that the experimentally reported spectroscopic results does not correspond to the magnetic behavior. From the detailed theoretical analysis, it is suggested that the reported spectroscopic assignments and magnetic data have to be reconsidered and seriously reinterpreted. It is also suggested that the magnetic moment and spectroscopic transition should not be considered separately.

## INTRODUCTION

Magnetic and structural properties of high-spin octahedral Co(III) complex in different surroundings have been studying for many years [1–10]. The ground term of trivalent Co complex in a low field octahedral environment is $^5T_{2g}$. The orbital contribution to the magnetic moment is non-zero when the $T$ term is split by low symmetry crystal fields or spin-orbit interaction, but the splitting magnitude is not very large compared with $kT$. Recently some synthesis and their characterization of Co(III) complexes were reported [9, 10]. From their spectroscopic results and its interpretation for Co(III) complex I have realized that the relationship between the magnetic properties and spectroscopic results has not been understood properly. From a careful investigation of their spectroscopic assignment and magnetic measurements it seems that these properties were used as if they were not related to each other [9, 10]. Therefore, I felt that this point should be carefully examined and understood properly. Although I tried to give a more realistic spectroscopic interpretation for polyamine containing macrocycles [11], I thought it is worth to reconsider this complex with vic-dioxime ligands.

The magnetization and hence the magnetic susceptibility are some of the most important properties of the matter, which are directly related to its electronic structure [12, 13]. In other words the information about the electronic structure of molecules are contained in their magnetic moment μ. The ground term of trivalent Co complex in low and high octahedral ligand fields are $^5T_{2g}$ and $^1A_{1g}$, respectively. From the magnetism point of view there is no common behavior of these two terms. Whereas the magnetic moment of $^5T_{2g}$ is paramagnetic and generally temperature dependent, a system with $^1A_{1g}$ ground term is diamagnetic. In this study detailed magnetic behaviors of these two terms are investigated by a theoretical approach. Although the method is general and can be applied to all $d^6$ systems, I applied it to Co(III) complex in an octahedral environment. The reported room temperature magnetic moment of Co(III) is 5.25 $\mu_B$ in polyamine containing macrocycles complex and it varies between 4.2–4.71 $\mu_B$ in vic-dioxime ligands [9, 10]. These reported magnetic moments indicate that these systems are paramagnetic.

It is already well known that the magnetic moments for complexes are obtained by performing the sums for the first and the second order Zeeman effects among the states which arise from the splitting of the terms by both spin-orbit coupling and low symmetry crystal field [12–17]. Carrying out the necessary calculations and comparing the results with the reported experimental results I found that there are some uncertainties of the spectroscopic assignment for Co(III) complexes.

## THE MAGNETIC BEHAVIOR OF $3d^6$ SYSTEMS IN AN OCTAHEDRAL SURROUNDINGS

### *High Field Case*

In this case the magnitude of the ligand field is so great that the spin-pairing is forced. As it is expected in such a case, the multiplicity of the ground term will be different from that of the free ion. Most of the known Co(III) complexes have diamagnetic ground states, but there are some exceptions [17]. The visible absorption spectra of high field Co(III) complex may be expected to consist of transition from the $^1A_{1g}$ ground state to other singlet excited states. The two absorption bands found in the visible spectra of regular octahedral Co(III) complexes represent transition to the upper states $^1T_{1g}$ and $^1T_{2g}$ usually located near 20000 $cm^{-1}$and 30000 $cm^{-1}$ respectively [17]. Although one of the reported assignment is within this expected range [9], we forced to rule out this transition simply because of reported magnetic moments. The values 5.23 and 4.2–4.71 $\mu_B$ for magnetic moments indicate that these systems are paramagnetic.

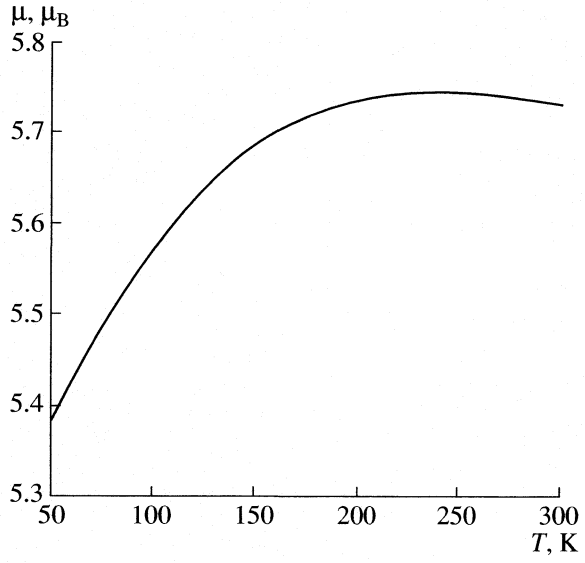



**Fig. 1.** Temperature variation of magnetic moment at zero tetragonal distortion, $\kappa = 1$.

*Low Field Case*

In order to find the magnetic properties of such a system we need to describe the right Hamiltonian, which acts on the 15 basis functions of the $^5T_{2g}$ term. The correct Hamiltonian involving the tetragonal distortion, spin-orbit coupling, and Zeeman perturbation term is given as [11]:

$$H = V_{dis} = \kappa\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \beta(\kappa\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})\cdot\mathbf{H},$$

where $\kappa$ is the orbital reduction factor, $\lambda$ is the spin-orbit coupling constant, $\beta$ is the Bohr magneton, and $g_e$ is the free electron $g$ value. It is obvious that the $^5T_{2g}$ term arises from the $t_{2g}^4 e_g^2$ configuration. In order to solve the problem we assume that all contribution from the excited crystal field terms can be ignored. In such a case the appropriate 15 wave functions of $^5T_{2g}$ term in a tetragonally symmetric environment are [14]

$$\psi_1 = |1, 2\rangle, \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}(|2, 1\rangle - |-2, 1\rangle),$$

$$\psi_3 = |-1, 0\rangle, \quad \psi_4 = |-1, -2\rangle,$$

$$\psi_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}(|2, -1\rangle - |-2, -1\rangle), \quad \psi_6 = |1, 0\rangle,$$

$$\psi_7 = |1, 1\rangle, \quad \psi_8 = \sqrt{\frac{1}{2}}(|2, 0\rangle - |-2, 0\rangle),$$

$$\psi_9 = |-1, -1\rangle, \quad \psi_{10} = |1, -1\rangle,$$

$$\psi_{11} = \sqrt{\frac{1}{2}}(|2, -2\rangle - |-2, -2\rangle), \quad \psi_{12} = |-1, 1\rangle,$$

$$\psi_{13} = \sqrt{\frac{1}{2}}(|2, 2\rangle - |-2, 2\rangle), \quad \psi_{14} = |1, -2\rangle,$$

$$\psi_{15} = |-1, 2\rangle.$$

Defining the suitable wave functions, the derivation of the principal susceptibilities is not difficult, which can be easily performed with a microcomputer. The size of matrices to be diagonalized to get the zero field energies and the Zeeman coefficients is $15 \times 15$. Once obtaining the energies and zero-order wave-functions resulting from the perturbation by the low symmetry crystal field and by spin-orbit coupling, one can calculate magnetic field perturbation. Since the system is anisotropic the perturbation in parallel and perpendicular directions will be different from each other. For this reason we calculated two susceptibilities: for parallel and perpendicular directions. The average susceptibility may be calculated using the relationship

$$\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3.$$

For our study it is more convenient to calculate the average magnetic moment which is driven from the average susceptibility as

$$\mu = 2.828(\chi T)^{1/2}.$$

The variation of this quantity for a perfect octahedral surrounding (zero tetragonal distortion) with temperature is given in Fig. 1.

At room temperature the magnetic moment is expected to be about 5.72 $\mu_B$ and it will fall steadily until a value of 5.1 is reached at 0 K. Since the reported room temperature magnitudes are lower than the expected value we have included the possibility of tetragonal distortion to the magnetic Hamiltonian.

## RESULTS AND DISCUSSION

The problem is analyzed in two extreme limits: high and low ligand fields of tetragonally distorted octahedral surrounding. The high field case considered because one of the spectroscopic evidence says so [9]. On the other hand the measured magnetic moment forced us to study the low field case too [9, 10].

In the low field case it is found that the value 5.25 $\mu_B$ is obtained when the distortion is around 850 $cm^{-1}$ (Fig. 2) but the values 4.71 and lower than this value can not be obtained for a relevant distortion. Since the cobalt ion is trivalent we have not included any covalency. It is certain that this magnetic moment must be either due to three unpaired electrons with a large orbital contribution or it is due to four unpaired spins with a sizable amount of orbital contribution. Since the cobalt ion is trivalent in these complexes the magnetic moment is due to $^5T_{2g}$, in other words, it is due to four unpaired spins with a sizeable amount of orbital contribution. But on the other hand for $^5T_{2g}$ term the expected spectroscopic transition should be a single band located around 13000 $cm^{-1}$ due to a transition from $^5T_{2g}$ to $^5E_g$. This band generally split by about 2000 $cm^{-1}$ presum-

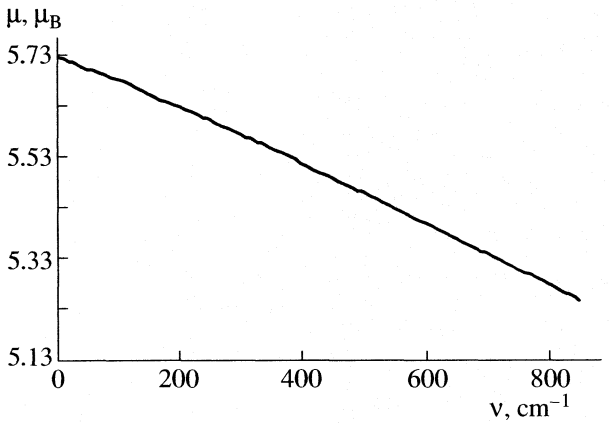



**Fig. 2.** The room temperature magnetization as a function of distortion.

ably by the presence of a ligand field component of low symmetry acting on the orbital degeneracy of the $^5E_g$ term. But unfortunately there is no any sign of such spectroscopic measurements in reported studies [9, 10]. Moreover, one of the assignments and magnetic data [10] seems to belong to Co(II) not Co(III).

Hence from this particular study it is clear that in order to get a better understanding of the structure, the magnetic data and *d–d* transition spectroscopy should be considered together, without separating them.

## CONCLUSIONS

In this study the magnetic properties of $Co^{3+}$ ion in newly reported macrocyclic complexes with pendant arms and in vic-dioxime ligands are analyzed for both high and low ligand fields. The calculated magnetic moments for both extreme limits suggest that the magnetic behavior should be either diamagnetic or paramagnetic. From the reported experimental data we found some uncertainties [9, 10]. Therefore, it is suggested that in order to remove those uncertainties the spectroscopic measurements and magnetic moments should be further investigated. It is also suggested that, for a better understanding of structure, the spectroscopic data should not be interpreted alone and whenever it is possible they should be supported by magnetic data.

## REFERENCES

1. P.M. Angus, R.J. Geue, N.K.B. Jensen et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4260.
2. B.F.G. Johnson, J. Scott McIndoe. Coordination Chemistry Reviews 200–202 (2000) 901.
3. B. Korybut-Daszkiewicz, J. Taraszewska, K. Zie et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003,** 1741.
4. C.G. Cooper Jr. and M. Zimmer. *Structural Chemistry, Vol. 10. №. 1. 1999.*
5. L.F. Lindoy. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes;* Cambridge University Press: Cambridge, 1989.
6. Martell, A.E.; Hancock, R.D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions in Mod. Inorg. Chem;* Fackler, J. P., ed.; Plenum: New York, 1996.
7. Cabbiness, D.K.; Margerum, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969,** *91,* 6540.
8. R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening. *Chem. Rev.* **1991,** *91,* 1721.
9. F. Rafat, M.Y. Siddiqi and K.S. Siddiqi. *J. Serb. Chem. Soc. 69* (8–9) 641–6649 (2004).
10. E. Canpolat; M. Kaya, S. Gür Turk. J. Chem. 28 235 (2004).
11. A. Bayri // Chem. Phys. Lett. In press.
12. I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Componds*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
13. O. Kaan. *Molecular Magnetism.* VCH, New York, 1993.
14. C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
15. H.J. Zeiger and G.W. Pratt. *Magnetic Interactions in Solids.* Clarendon Pres. Oxford, 1973.
16. F.E. Mabbs and D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes,* Chapman and Hall, London, 1973.
17. B.N. Figgis. *Introduction to Ligand Fields.* Interscience, 1966.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1636–1644*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 539.193*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ МИКРОВОЛНОВЫХ СПЕКТРОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**© 2006 г. С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов**

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

*E-mail: nifest@classic.chem.msu.su*

Поступила в редакцию 08.11.2005 г.

Рассмотрена применимость классического метода расчета равновесной структуры ($r_e$) многоатомной молекулы с использованием экспериментальных вращательных постоянных и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия ($\alpha_r^B$) к многоатомным молекулам. Предложено использовать прямую минимизацию нелинейного функционала суммы квадратов невязок методом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно. Показано, что для расчета статистических параметров (доверительные интервалы и коэффициенты корреляции) можно воспользоваться двойным численным дифференцированием указанного функционала; в случае плохой обусловленности решения или недостатка данных может быть использован метод регуляризации Тихонова. На примере двух молекул (циклопропен и 3,3-дифторциклопропен) продемонстрирована эффективность указанного похода.

Равновесная геометрия молекулы ($r_e$-структура) является ключевой количественной информацией о молекулярной структуре. Спектроскопические методы исследования (такие как микроволновая и инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния), дифракционные методы (например, газовая электронография), а также многие другие способы получения косвенной информации о строении молекулы либо ставят одной из главных конечных задач получение равновесной $r_e$-структуры, либо нуждаются в ней для интерпретации экспериментальных данных.

Поскольку ядра в молекуле совершают колебания около положения равновесия, экспериментальные спектры (ИК, КР, микроволновые и т.д.) в той или иной степени подвержены влиянию колебательных (и ряда других) эффектов. Поэтому геометрическая структура, которую можно определить, например, на основе наборов вращательных постоянных $B_0$ из данных микроволнового спектра или по кривой радиального распределения в газовой электронографии, носит характер "эффективной".

Вращательные постоянные $B_0$, которые экспериментально определяются с 8–9 значащими цифрами (это сопоставимо с точностью фундаментальных констант), пропорциональны усредненным по основному колебательному состоянию обратным величинам главных моментов инерции,

$$I, \text{ а.е.} = (h/8\pi^2 u)B^{-1}, \quad B, \text{ МГц} = (h/8\pi^2 u)I^{-1}.$$

Используя метод наименьших квадратов, можно подогнать длины связей, валентные и торсионные углы молекулы таким образом, чтобы минимизировать сумму квадратов невязок моментов инерции для набора изотопомеров. Из-за колебательных эффектов, отсутствия учета электронного вклада и ряда других причин задача для такого набора является, вообще говоря, несовместной, т.е. не существует такой эффективной структуры молекулы, которая бы точно воспроизводила экспериментальные вращательные постоянные.

Если считать колебательный вклад наиболее значимым, то для вращательной постоянной, зависящей от колебательных квантовых чисел $v_r$, можно написать разложение в ряд по степеням $(v_r + 1/2)$ [1]:

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r^B (v_r + 1/2) + \sum_{r \geq s} \gamma_{rs}^B (v_r + 1/2)(v_s + 1/2) + \ldots \quad (1)$$

где $\alpha_r^B$ и $\gamma_r^B$ – константы колебательно-вращательного взаимодействия, а суммирование проводится по всем нормальным колебаниям. Для основного колебательного состояния ($v = 0$), отбрасывая члены выше первой степени по ($v_r$ + 1/2), постоянные $B_e$ можно записать в виде:

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2}\sum \alpha_r^B . \qquad (2)$$

Таким образом, исходная задача требует определения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha_r^B$. Для малых молекул их можно, вообще говоря, найти из экспериментальных данных, если колебательные полосы для всех нормальных мод имеют разрешенную вращательную структуру. К сожалению, для молекул среднего размера задача практически становится неразрешимой ввиду ее сложности, и влияния трудно учитываемых эффектов.

Для многих молекул постоянные колебательно-вращательного взаимодействия могут быть рассчитаны теоретически с использованием теории возмущений на основе приближения "жесткий ротатор – гармонический осциллятор". Во втором порядке теории возмущений получается следующее выражение для констант $\alpha_r^B$ [1]:

$$\alpha_r^B = -\frac{2B_e^2}{\omega_r}\left[\sum_{\xi}\frac{3(K_r^{(b\xi)})^2}{4I_\xi} + \sum_{s\neq r}(\zeta_{rs}^{(b)})^2\frac{3\omega_r^2+\omega_s^2}{\omega_r^2-\omega_s^2} + \right.$$
$$\left. + \pi\left(\frac{c}{h}\right)^{1/2}\sum_s \phi_{rrs}a_s^{(bb)}\left(\frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}}\right)\right], \qquad (3)$$

где $\omega_r$ – гармоническая частота, $I_\xi$ – $\xi$-ный главный момент инерции для равновесной геометрии, $K_r^{(b\xi)}$ – производная от элемента тензора инерции $I_{b\xi}$ по нормальной координате $Q_r$, $\zeta_{rs}^{(b)}$ – постоянная кориолисова взаимодействия, а $\phi_{rrs}$ – кубичная силовая постоянная при разложении потенциала в ряд по безразмерным нормальным координатам. В формуле (3) первое слагаемое отвечает зависимости вращательной постоянной от среднеквадратичного смещения по нормальной координате, а второе возникает за счет кориолисова взаимодействия нормальных координат. Два первых слагаемых можно рассчитать, используя гармоническое силовое поле, в то время как третье, также дающее существенный вклад в $\alpha_r^B$, требует знания кубичного силового поля, что приводит к необходимости проводить существенно более трудоемкий расчет кубичных силовых постоянных для каждого изотопомера, так как нормальные координаты зависят от масс. Следует заметить, что формула (3) относится к асимметричным волчкам, в случае симметричных волчков необходимо различать вырожденные и невырожденные колебания и использовать несколько иную формулу [1].

Ряд современных квантово-механических программ (например, Gaussian '03 [2]) позволяют определить равновесные структуры, квадратичные, кубичные и квартичные силовые поля, а также рассчитать постоянные $\alpha_r^B$ в рамках неэмпирических методов расчета с достаточно большими базисными наборами, что дает возможность получать высокую точность определения этих постоянных.

В работах [3, 4] проведено систематическое определение "эмпирической" равновесной $r_e$-структуры 19 малых молекул (в том числе этилена $CH_2$=$CH_2$) с использованием сочетания экспериментальных вращательных постоянных и теоретических колебательных поправок, рассчитанных в приближении связанных кластеров CCSD(T)/cc–pVQZ. Сравнение результатов с полученными ранее по классической схеме (определение $\alpha_r^B$ на основе анализа вращательной структуры колебательных полос для всех нормальных колебаний) показывает, что такой подход позволяет получить существенно бóльшую точность (<0.06% для длин связей) по сравнению с чисто экспериментальным методом. При этом точность определения $r_e$-структур, достигаемая с величинами $\alpha_r^B$, вычисленными в приближении Хартри-Фока, сопоставима с точностью определения $r_e$ в рамках метода CCSD(T)/cc–pVQZ, являющегося на сегодняшний день одним из самых точных для расчета равновесных структур и величин $\alpha_r^B$.

Особого внимания заслуживает вопрос об источниках остаточных ошибок в $r_e$-структурах. В работе [4] дан подробный анализ возможных источников ошибок (включая резонансы – кориолисовы и Ферми), а также оценены численные значения ошибок в определении $\alpha_r^B$ на примере ряда малых молекул. При сравнении экспериментальных значений $\sum \alpha_r^B/B_0$ с теоретическими, вычисленными в различных приближениях (метод/базис), найдено, что наилучшая точность достигается для CCSD(T)/cc–pVQZ, при этом ошибка не превышает 0.23%.

В работе [5] той же группы авторов для более сложной молекулы *транс*-глиоксаля отмечено значительное различие между экспериментальными и предсказанными вращательными постоянными $A_0$ (на ~4 порядка хуже, чем для $B_0$ и $C_0$), не получившее однозначного объяснения. На наш взгляд, в этой молекуле, как и в большинстве других, обладающих внутренним вращением, прибли-

жение малых колебаний и, в частности, формула (2) не дают адекватного физического описания.

Исследования [3, 4] соответствуют той сравнительно редкой возможности, когда неэмпирические расчеты проводятся дорогостоящим методом (CCSD(T)/cc–pVQZ), экспериментальные вращательные постоянные измерены с высокой точностью для необходимого набора изотопомеров, а полученные величины $\alpha_r^B$ и $r_e$ можно сравнить с экспериментальными. При переходе к более сложным молекулам, содержащим ≥10 атомов, получение хорошего приближения к $r_e$ сохраняет свою актуальность, но теоретический расчет приходится проводить в приближении второго порядка теории возмущений (MP2) или в приближении функционала плотности (например, в варианте B3LYP), экспериментальные данные являются недостаточно точными или полными, а молекулы могут обладать внутренним вращением или иными особенностями, затрудняющими решение задачи. При наличии экспериментальных данных по вращательным постоянным для ряда изотопомеров конкретной молекулы и теоретических значений $\sum \alpha_r^B$ остается еще один важный этап определения равновесных геометрических параметров – математическая обработка вращательных постоянных, скорректированных по формуле (2).

Математически задача получения молекулярной структуры по наборам моментов инерции сводится к минимизации функционала

$$F(r_e) = \sum_i \sum_\xi w_\xi^i (I_\xi^{iobs} - I_\xi^{icalc}(r_e))^2 = \min, \quad (4)$$

где индекс $i$ соответствует изотопомеру, индекс $\xi$ – главной оси инерции, а статистические веса $w_\xi^i$ можно, например, выбрать так, чтобы невязки были нормированы на наблюдаемые величины. Задачу (4) можно решать или традиционно с помощью линеаризации (метод Гаусса–Ньютона) с уточнением решения последовательными итерациями, либо непосредственно нелинейной минимизацией функционала $F(r_e)$. Первые производные от моментов инерции по варьируемым параметрам можно рассчитывать аналитически [6] или численно. Рассмотрим вышеуказанные методы минимизации функционала (4) более подробно.

Метод Гаусса–Ньютона основан на локальной линеаризации функции многих переменных, обозначим ее $y = f(x)$, где $x$ – вектор-столбец. В точке нулевого приближения $x_0$ значение функции будет равно $y_0 = f(x_0)$. Если представить аргумент в виде

$$x = x_0 + \Delta x,$$

то функцию также можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$y \equiv f(x_0 + \Delta x) = y_0 + \Delta y.$$

С точностью до членов первого порядка малости,

$$\Delta y = (\partial f/\partial x)^+ \Delta x.$$

Если функция $f(x)$ зависит от нескольких переменных и имеется несколько наблюдаемых значений $f(x)$, то аналогично можно получить:

$$\mathbf{J}\Delta x = \Delta y,$$

где $J_{ij} = \partial f_i/\partial x_j$ – прямоугольная матрица Якоби. Эта система линейных уравнений, называемая условной, преобразуется (если число строк $m$ не меньше числа столбцов $n$), к системе нормальных уравнений с квадратной матрицей:

$$\mathbf{J}^+\mathbf{J}\Delta x = \mathbf{J}^+\Delta y.$$

В случае плохой обусловленности или неединственности решения можно использовать псевдообращение [7] матрицы условных уравнений (например, методом сингулярного разложения [8]) и найти устойчивое решение, вводя дополнительное условие близости решения к исходному приближению. Недостаток метода Гаусса–Ньютона в том, что на каждом итерационном шаге проводится локальная линеаризация функционала, поэтому в случае плохой обусловленности конечное решение будет зависеть от того, по какой траектории точка в многомерном пространстве геометрических структур молекулы двигалась от исходного приближения к конечному решению. В [8] отмечается, что элементы псевдообратной матрицы не являются непрерывными функциями ее элементов, так как при небольших ее изменениях она может скачками менять ранг. Если для определения псевдообратной матрицы используется сингулярное разложение, то необходимо использовать дополнительный параметр, "отсекающий" малые сингулярные числа. Этот параметр обычно задается эмпирически, что вносит неопределенность в решение. В связи с указанными причинами, хотя метод и позволяет получить решение, достаточно хорошо воспроизводящее экспериментальные данные, оно характеризуется неоднозначностью даже при использовании техники псевдообращения.

Решение задачи (4) непосредственной нелинейной минимизацией функционала $F(r_e)$, на первый взгляд, кажется громоздким, так как необходимо много раз вычислять целевую функцию. Однако более детальное изучение вопроса показывает, что современные методы минимизации функций многих переменных [9] не только хорошо справляются с задачей, но и дают преимущества, которые отсутствуют у традиционной техники. Прежде всего, численное дифференцирование главных моментов инерции дает необходимую точность и выполняется на ЭВМ очень быстро.

Во-вторых, один из лучших алгоритмов минимизации функций многих переменных – метод Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (БФГШ) [9] – обладает быстрой сходимостью, так как в процессе минимизации рассчитывает приближенную обратную матрицу вторых производных, используя данные о значениях и первых производных целевой функции в промежуточных точках. Метод также использует итерации, вначале рассчитывается градиент функции и осуществляется одномерный поиск минимума в направлении, противоположном градиенту. Начиная со второй итерации, направление поиска определяется как градиентом функции, так и обновляемой обратной матрицей вторых производных, оцениваемой приближенно.

Нелинейная минимизация по методу БФГШ, как и метод Гаусса–Ньютона, позволяет провести статистическую оценку точности определяемых параметров. Для этого можно заметить, что матрица нормальных уравнений является аппроксимацией матрицы вторых производных (гессиана) целевой функции по определяемым параметрам [10]:

$$(\mathbf{J}^{+}\mathbf{J})_{ij} \approx (1/2)\partial^2\mathbf{F}(r_e)/\partial x_i \partial x_j \equiv (1/2)\mathbf{H}_{ij}.$$

Поэтому для определения доверительных интервалов $D(x)$ и коэффициентов корреляции $C(x_i, x_j)$ достаточно воспользоваться двойным численным дифференцированием $F(r_e)$ в точке минимума и использовать стандартные формулы, принимая во внимание, что $\sigma^2 = F(r_e)/(m-n)$:

$$\mathbf{D}(x_i) = (\sigma^2 \times 2(\mathbf{H}^{-1})_{ii})^{1/2},$$

$$\mathbf{C}(x_i, x_j) = (\mathbf{H}^{-1})_{ij}/[(\mathbf{H}^{-1})_{ii}(\mathbf{H}^{-1})_{jj}]^{1/2}.$$

Наши пробные расчеты показали, что в простых случаях (см. ниже пример с формальдегидом), когда решение единственно и хорошо обусловлено, оба подхода приводят к одинаковым результатам. Однако, как отмечалось выше, при недостатке экспериментальных данных и соответственно плохой обусловленности решения линеаризация задачи в методе Гаусса–Ньютона приводит к тому, что техника псевдообращения или сингулярного разложения на каждом итерационном шаге отыскивает решение линейной задачи, ближайшее к заданному, но это условие не соблюдается для задачи в целом. При наличии малых сингулярных чисел процесс становится численно неустойчивым, в том числе и за счет линеаризации. Если имеется большой разброс в порядках величин минимальных и максимальных сингулярных чисел (квадраты сингулярных чисел равны длинам главных осей многомерного эллипсоида, отвечающего матрице нормальных уравнений), получаемые поправки к параметрам становятся некорректными и ведут к расходимости. Этого не происходит в методе БФГШ, так как параметры всегда варьируются в сторону минимизации целевой функции, а при плохой обусловленности процесс автоматически завершается в ближайшей точке минимума, как только вариация параметров перестает понижать величину $F(r_e)$.

Можно показать, что при нелинейной минимизации $F(r_e)$ в случае плохой обусловленности или неединственности решения введение дополнительного условия отыскания вектора поправок, ближайшего по норме к исходному приближению (регуляризация по А.Н. Тихонову [11]), делает решение однозначным и может быть строго формализовано. Реализация этого подхода легко достигается при использовании метода БФГШ.

С использованием метода регуляризации перепишем функционал (4) с добавлением второго слагаемого:

$$F(r_e, \lambda) = \sum_i \sum_\xi w_\xi^i (I_\xi^{iobs} - I_\xi^{icalc}(r_e)^2) + \\ + \lambda \sum_j ((g_j^{(0)} - g_j(r_e))/g_j^{(0)})^2 = \min, \quad (5)$$

где $\lambda$ – скалярный параметр, имеющий смысл параметра регуляризации, а $g_j^{(0)}$ и $g_j(r_e)$ – исходное приближение для геометрических параметров и их текущие значения соответственно. В случае, когда задача (4) плохо обусловлена или имеет бесконечное множество решений, добавление второго слагаемого в (5) означает, что среди всего множества решений отыскиваются те, которые минимизируют функционал (4) при условии их близости к исходно заданному.

В качестве исходного приближения для геометрии при решении задачи (5) целесообразно использовать не эффективные экспериментальные $r_0$- или $r_s$-структуры, а квантово-механические величины, вычисленные, например, в приближениях MP2 или B3LYP, характеризующихся однотипными систематическими ошибками.

В качестве примера была использована хорошо изученная молекула формальдегида ($CH_2$=O). Для сравнения с результатами [3, 4] был взят тот же набор вращательных постоянных [4], а начальная геометрия и поправки $\sum \alpha_r^B$ к вращательным постоянным были рассчитаны методом функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ. Расчеты показали, что оба метода (Гаусса–Ньютона и БФГШ) в пределах машинной точности дали одинаковые результаты для $r_e$ и статистических параметров. При использовании метода Гаусса-Ньютона для оценки общей обусловленности [7] задачи можно взять частное от деления экстремальных сингулярных чисел якобиана: $\sigma_{max}/\sigma_{min} = 15$. Наш опыт показывает, что существенное ухудшение стабильности решения возникает при $\sigma_{max}/\sigma_{min} \approx \approx 10^3$. Наибольший коэффициент корреляции для $r$(C=O) и $\angle$(H–C=O) равен 0.85, а стандартные от-

**Таблица 1.** Сравнение равновесных геометрических параметров ($r_e$) формальдегида, рассчитанных квантово-механически методом функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ (I), полученных экспериментально [12] (II) и с использованием комбинированного метода (III – CCSD(T)/cc–pVQZ [3], IV – настоящая работа)

| Параметр | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $r$(C=O) | 1.19904 | 1.2033 (10) | 1.2047 (17) | 1.2051 (1) |
| $r$(C–H) | 1.10679 | 1.1005 (20) | 1.1007 (17) | 1.1001 (1) |
| ∠(H–C=O) | 122.138 | 121.85 (25) | 121.63 (72) | 121.63 (1) |

Примечание. Доверительный интервал в [3] рассчитывался для всей совокупности молекул. В скобках указано стандартное отклонение.

**Таблица 2.** Сравнение геометрических параметров (Å, град) циклопропена, рассчитанных квантово-механически методом функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ (I), по экспериментальным данным (II – $r_s$-структура [15], III – $r_0$-структура, настоящая работа) и равновесная $r_e$-структура с использованием комбинированного метода (IV)

| Параметр | I | II | III | IV | $r_s - r_e$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $r$(C=C) | 1.28654 | 1.2959 (0.0004) | 1.3001 | 1.29372 | 0.00218 |
| $r$(C–C) | 1.50575 | 1.509 (0.001) | 1.5147 (0.0006) | 1.50663 (0.00013) | 0.00237 |
| $r$(H–C–) | 1.08811 | 1.088 (0.002) | 1.0844 (0.0013) | 1.08502 (0.00028) | 0.00298 |
| $r$(H–C=) | 1.07419 | 1.072 (0.001) | 1.0700 (0.0010) | 1.07227 (0.00023) | –0.00027 |
| ∠(C–C–C) | 50.581 | 50.84 (0.05) | 50.42 (0.01) | 50.852 (0.003) | –0.012 |
| ∠(H–C=C) | 149.744 | 149.85 (0.08) | 149.84 (0.09) | 149.892 (0.019) | –0.042 |
| ∠(H–C–H) | 113.650 | 114.57 (0.19) | 122.93 (0.10) | 114.572 (0.023) | –0.002 |

Примечание. Параметр $r$(C=C) является зависимым. В скобках указано стандартное отклонение.

клонения для длин связей и углов составляют ~0.0001 Å и ~0.01° (см. табл. 1). Поскольку решение получилось стабильным, метод регуляризации не использовался.

Параметры равновесной геометрии $CH_2$=O (табл. 1) находятся в пределах точности экспериментальных величин [12] и близки к полученным в работе [3] с использованием более трудоемкого теоретического метода CCSD(T)/cc–pVQZ. Эти факты, а также систематический характер и малые величины отклонений рассчитанных вращательных постоянных от скорректированных экспериментальных значений (ошибка не более 0.02%) для всех семи изотопомеров свидетельствуют в пользу того, что значения поправок на колебательно-вращательное взаимодействие в приближении метода функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ определяются с точностью, достаточной для достоверного расчета равновесной геометрии.

Представляет большой интерес исследовать применимость комбинированного метода (в работе [3] он назван "эмпирическим") расчета равновесной геометрии для более сложных молекул, содержащих ~5–10 атомов. В качестве объектов исследования были выбраны две органические молекулы: циклопропен и 3,3-дифторциклопропен. Выбор циклических молекул в качестве основных объектов исследования обусловлен тем, что наличие внутренних крутильных степеней свободы существенно усложняет задачу, поскольку имеются затруднения при определении экспериментальных вращательных постоянных, обусловленные взаимодействиями внутреннего вращения с вращением молекулы как целого.

Начнем рассмотрение с циклопропена ($C_3H_4$), поскольку для него получен наилучший результат, который далее можно использовать для сравнения с последующими. Во всех случаях расчеты проводились методом функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ, что является разумным компромиссом между точностью расчетов и требуемыми компьютерными ресурсами [13]. Вначале проводилась полная оптимизация геометрии, а затем рассчитывались поправки на колебательно-вращательное взаимодействие для каждого из изотопомеров.

*Циклопропен.* Молекула циклопропена имеет семь атомов и шесть независимых геометрических параметров. Микроволновые спектры ее шести изотопомеров $CH_2(CH)_2$, $^{13}CH_2(CH)_2$, $CH_2{}^{13}CHCH$, $CH_2(CD)_2$, $CDH(CH)_2$ и $CH_2CDCH$ изучались в рабо-

**Таблица 3.** Экспериментальные вращательные постоянные $B_0$ [15], рассчитанная теоретически разность $B_e - B_0$, скорректированные ($B_e^{exp}$) и рассчитанные ($B_e^{calc}$) вращательные постоянные (МГц) для пяти изотопомеров циклопропена

| $B_i$ | $B_0$ | $B_e - B_0$ | $B_e^{exp}$ | $B_e^{calc}$ | $B_e^{calc} - B_e^{exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CH_2(CH)_2$ | | |
| *A* | 30061.00 ± 0.13 | 166.0580 | 30227.0580 | 30228.2770 | 1.2190 |
| *B* | 21825.84 ± 0.06 | 200.5072 | 22026.3472 | 22026.9121 | 0.5649 |
| *C* | 13795.83 ± 0.07 | 125.5951 | 13921.4251 | 13921.2394 | –0.1857 |
| | | | $^{13}CH_2(CH)_2$ | | |
| *A* | 30062.00 ± 0.31 | 165.9561 | 30227.9561 | 30228.2770 | 0.3209 |
| *B* | 21129.22 ± 0.22 | 190.3742 | 21319.5942 | 21319.6028 | 0.0086 |
| *C* | 13513.62 ± 0.22 | 121.9676 | 13635.5876 | 13635.3353 | –0.2523 |
| | | | $CH_2{}^{13}CHCH$ | | |
| *A* | 29369.26 ± 0.24 | 160.6318 | 29529.8918 | 29531.6448 | 1.7530 |
| *B* | 21601.94 ± 0.18 | 196.9846 | 21798.9246 | 21799.2463 | 0.3216 |
| *C* | 13560.06 ± 0.18 | 122.4952 | 13682.5552 | 13682.2875 | –0.2677 |
| | | | $CH_2(CD)_2$ | | |
| *A* | 23178.01 ± 0.27 | 102.5170 | 23280.5270 | 23281.0835 | 0.5565 |
| *B* | 20102.21 ± 0.14 | 173.6278 | 20275.8378 | 20276.3277 | 0.4899 |
| *C* | 11585.57 ± 0.14 | 93.8980 | 11679.4680 | 11678.9699 | –0.4981 |
| | | | $CDH(CH)_2$ | | |
| *A* | 28792.96 ± 0.21 | 164.6250 | 28957.5850 | 28954.4898 | –3.0953 |
| *B* | 19356.66 ± 0.19 | 173.2920 | 19529.9520 | 19529.399 | –0.5530 |
| *C* | 13011.74 ± 0.19 | 114.1220 | 13125.8620 | 13126.2575 | 0.3955 |

тах [14, 15], где определены вращательные постоянные и на основе уточненных данных для пяти изотопомеров рассчитана $r_s$-структура [15].

Скорректированные с помощью теоретических поправок вращательные постоянные были использованы для получения параметров $r_e$ с помощью методов Гаусса–Ньютона и БФГШ. Для сравнения была также рассчитана геометрия $r_0$. Оба метода дали идентичные результаты. Величина числа обусловленности $\sigma_{max}/\sigma_{min}$ составила 75, а максимальный коэффициент корреляции равнялся 0.87. Эти параметры, а также малые стандартные отклонения для найденной структуры (см. табл. 2) указывают на устойчивость решения, а величины невязок между рассчитанными и скорректированными вращательными постоянными, близкие к экспериментальным ошибкам (см. табл. 3), свидетельствует в пользу того, что совокупность экспериментальных и теоретических параметров хорошо согласована, а следовательно, полученная структура молекулы имеет высокую степень достоверности. Было найдено, что невязки между экспериментальными и рассчитанными вращательными постоянными при переходе от использования экспериментальных величин к теоретически скорректированным существенно уменьшаются. Как легко видеть из табл. 3, поправки ($B_e - B_0$) имеют довольно близкие значения для всех изотопомеров, поэтому в принципе для сложных молекул поправки можно рассчитывать для основной молекулы, а затем их использовать для всех изотопомеров, что дает возможность получить оценку равновесной геометрии без громоздких расчетов.

Анализ табл. 2 позволяет сделать ряд выводов. Стандартные отклонения для связей и углов при переходе от $r_s$ или $r_0$ к $r_e$ значительно уменьшаются, а длины связей и углы определяются с точностью (при удвоенных доверительных интервалах) ~0.0005 Å и ~0.05°, что превышает обычную точность экспериментального определения геометрических параметров. Примечательно, что экспери-

**Таблица 4.** Сравнение геометрических параметров (Å, град) 3,3–дифторциклопропена, рассчитанных квантово-механически методом функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ (I), по экспериментальным данным (II – $r_s$-структура [16], III – $r_0$-структура, настоящая работа) и равновесная $r_e$-структура (для $\lambda = 3 \times 10^{-5}$) с использованием комбинированного метода (IV)

| Параметр | I | II | III | IV | $r_s - r_e$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $r$(C=C) | 1.33008 | 1.321 (0.001) | 1.3203 | 1.3191 | 0.002 |
| $r$(C–C) | 1.44274 | 1.438 (0.007) | 1.4424 (0.0061) | 1.4394 (0.0041) | –0.001 |
| $r$(F–C–) | 1.36505 | 1.365 (0.005) | 1.3623 (0.0041) | 1.3571 (0.0028) | 0.008 |
| $r$(H–C=) | 1.07609 | 1.075 (0.001) | 1.0755 (0.0006) | 1.0739 (0.0009) | 0.001 |
| ∠(C–C–C) | 54.1072 | 54.6 (0.4) | 54.57 (0.12) | 54.54 (0.08) | 0.06 |
| ∠(H–C=C) | 148.1711 | 148.4 (0.1) | 148.37 (0.06) | 148.33 (0.15) | 0.01 |
| ∠(F–C–F) | 105.9572 | 105.5 (0.5) | 105.79 (0.23) | 105.84 (0.08) | –0.34 |

Примечание. Параметр $r$(C=C) является зависимым. В скобках указано стандартное отклонение.

ментальная $r_s$-структура для длин связей C=C, C–C и C–H дает систематически завышенные значения (0.002–0.003 Å). Этот вывод согласуется с теоретическими представлениями о том, что определяемая по экспериментальным данным структура отвечает "растянутой" за счет центробежных эффектов в молекуле и несимметричности потенциальной функции за счет ангармоничности.

В целом результаты определения $r_e$ для циклопропена можно считать очень хорошими, что можно объяснить качественными экспериментальными данными и адекватностью использованной теоретической модели потенциальной функции и колебательно-вращательного взаимодействия для данной "жесткой" молекулы.

*3,3-Дифторциклопропен.* Молекула 3,3-дифторциклопропена интересна тем, что изотопическое замещение атомов фтора провести затруднительно (все изотопы, кроме $^{19}F$, радиоактивны), поэтому координаты атомов фтора в $r_s$-структуре методом Крейчмена не определяются. Вращательные постоянные для четырех изотопомеров ($d_0$, $^{13}C_1$, $d_2$, $d_2$-$^{13}C_1$) были взяты из работы [16]. Оптимизация геометрии по методу Гаусса–Ньютона показывает, что число обусловленности (см. выше) составляет ~900, а шесть коэффициентов корреляции из 15 близки к единице. Сомнение вызывает также то, что поправки к исходным квантово-механическим длинам связей C–C и C–F отличаются на два порядка (~0.0001 и ~0.01 Å соответственно), а доверительные интервалы по сравнению с циклопропеном возрастают более чем на порядок. Поэтому, несмотря на очень хорошее согласие между рассчитанными и скорректироваными экспериментальными вращательными постоянными (невязка не более 0.002%), полученные геометрические параметры нуждаются в проверке альтернативным подходом (методом БФГС с регуляризацией).

Очевидно, что в функционале (5) вклад от первого слагаемого должен быть того же порядка, что и второго слагаемого, в противном случае задача либо вырождается в (4) при малом λ, либо слишком сильно возрастают невязки (большое λ). Поэтому была проведена серия расчетов для различных значениий λ. Равенство слагаемых в функционале (5) достигается при $\lambda = 3 \times 10^{-5}$, а в диапазоне $\lambda = 10^{-4}$–$10^{-5}$ величина левой части в (5) по отношению к стабилизатору (правой части) меняется от 35 до 270%. При этом максимальная невязка не превышает 0.003%, а длины связей незначительно варьируют в диапазонах: $r$(C–C) = = 1.4392–1.4399 Å, $r$(C–F) = 1.3568–1.3572 Å и $r$(C–H) = 1.0739–1.0741 Å. Вариация в углах составляет ~0.02°. В табл. 4 суммированы литературные [16] и полученные в настоящей работе данные о геометрических параметрах 3,3-дифторциклопропена, в том числе $r_0$-структура. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных вращательных постоянных для всех изотопомеров приведено в табл. 5. Анализ результатов расчета позволяет сделать ряд выводов.

Во-первых, малость невязок сама по себе не может служить достаточным критерием достоверности геометрии. Далее при выборе параметра λ в достаточно широком диапазоне ($10^{-4}$–$10^{-5}$) вариация длин связей и углов составляет <0.001 Å и <0.03° соответственно. При использовании регуляризации разность между теоретическими и полученными, как указано выше, значениями длин связей становится близкой по знаку и порядку величины (в пределах от –0.002 до –0.008 Å). В целом полученная геометрия довольно близка (в пределах ~0.001 Å и ~0.05°) к $r_s$-структуре за исключением связи C–F, которая получается короче на 0.008 Å в широком диапазоне λ. Это, вероятно, можно объяснить тем, что параметризация метода функционала

**Таблица 5.** Экспериментальные вращательные постоянные $B_0$ [16], рассчитанная теоретически разность $B_e - B_0$, скорректированные ($B_e^{exp}$) и рассчитанные ($B_e^{calc}$) вращательные постоянные (МГц) для четырех изотопомеров 3,3-дифторциклопропена

| $B_i$ | $B_0$ | $B_e - B_0$ | $B_e^{exp}$ | $B_e^{calc}$ | $B_e^{calc} - B_e^{exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CF_2(CH)_2$ | | |
| *A* | 8379.008 ± 0.006 | 47.7569 | 8426.7649 | 8426.8494 | 0.0845 |
| *B* | 5786.382 ± 0.005 | 31.9069 | 5818.2889 | 5818.2089 | –0.0800 |
| *C* | 4329.415 ± 0.005 | 28.3754 | 4357.7904 | 4357.8365 | 0.0461 |
| | | | $CF_2(CD)_2$ | | |
| *A* | 8320.89 ± 0.02 | 47.4002 | 8368.2902 | 8368.3286 | 0.0384 |
| *B* | 5659.875 ± 0.009 | 31.0765 | 5690.9515 | 5690.9285 | –0.0230 |
| *C* | 4273.371 ± 0.008 | 27.8657 | 4301.2367 | 4301.3370 | 0.1003 |
| | | | $CF_2{}^{13}CHCH$ | | |
| *A* | 7737.97 ± 0.02 | 42.3097 | 7780.2797 | 7780.3270 | 0.0473 |
| *B* | 5119.340 ± 0.012 | 27.4160 | 5146.7560 | 5146.7528 | –0.0032 |
| *C* | 4105.390 ± 0.012 | 26.3757 | 4131.7657 | 4131.6553 | –0.1104 |
| | | | $CF_2{}^{13}CDCD$ | | |
| *A* | 7688.38 ± 0.05 | 42.0639 | 7730.4439 | 7730.2721 | –0.1718 |
| *B* | 5025.643 ± 0.007 | 26.7415 | 5052.3845 | 5052.4954 | 0.1109 |
| *C* | 4058.637 ± 0.006 | 25.9410 | 4084.5780 | 4084.5297 | –0.0483 |

плотности B3LYP и базисного набора лучше описывает связи C–C и C–H, чем C–F.

Таким образом, для расчета равновесных геометрических структур молекул, содержащих ≥10 атомов, предложенный ранее подход к определению равновесной геометрической структуры более простых молекул (см., например, [3, 4]) допускает усовершенствование за счет использования нелинейной минимизации соответствующего функционала и при необходимости метода регуляризации. Изучена применимость метода на примере двух молекул (циклопропен, 3,3-дифторциклопропен), при этом теоретические расчеты проводились с использованием экономичного метода функционала плотности B3LYP/cc–pVTZ без привлечения весьма трудоемких расчетов методом связанных кластеров CCSD(T)/cc–pVQZ, которые использовались в предшествующих работах для более простых или высокосимметричных молекул (см., например, [17–20]). При этом достигнута точность в определении длин связей и углов ~0.0005 Å и ~0.05° соответственно. Полученные результаты позволяют рассмотреть ряд эффектов и закономерностей в геометрии изученных молекул. Используя полученные надежные $r_e$-структуры, можно в частности оценивать точность квантово-механических расчетов и различных экспериментальных методов определения структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Mills I.M.* // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by K.N.Rao, C.W. Mattheus. N.Y.: Acad. Press, 1972.
2. Gaussian 03, Revision B.03, *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

3. *Bak K.L., Gauss J., Jorgensen P. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 6548.
4. *Pawlowski F., Jorgensen P., Olsen J. et al.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 6482.
5. *Larsen R.W., Pawlowski F., Hegelund F. et al.* // Ibid. 2003. V. 5. P. 5031.
6. *Aleksandrov A.P., Aliev M.R.* // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. P. 1.
7. *Гантмахер Ф.Р.* Теория матриц. 4-ое изд. М.: Наука, 1988.
8. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
9. *Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T.* Numerical Recipes. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
10. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
11. *Tikhonov A.N., Leonov A.S., Yagola A.G.* Nonlinear ill-posed problems. L.: Chapman & Hall, 1997.
12. *Duncan J.L.* // Mol. Phys. 1974, V. 28. P. 1177.
13. *Sinnokrot M.O., Sherrill C.D.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 2439.
14. *Kasai P.H., Myers R.J., Eggers D.F. (Jr.) et al.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 512.
15. *Stigliani W.M., Laurie V.W., Li J.C.* // Ibid. 1975. V. 62. P. 1890.
16. *Ramaprasad K.R., Laurie V.W., Craig N.C.* // Ibid. 1976. V. 64. P. 4832.
17. *Gottlieb C.A., Killian T.C., Thaddeus P. et al.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 4478.
18. *Stanton J.F., Lopreore C.L., Gauss J.* // Ibid. 1998. V. 108. P. 7190.
19. *Gauss J., Cremer D., Stanton J.F.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 1319.
20. *Gauss J., Cremer D., Stanton J.F.* // Ibid. 2000. V. 104. P. 2865.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1645–1649

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 538.9+538.953–405

# РЕШЕТОЧНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТРЕХМЕРНЫХ ДЕБАЕВСКИХ ПОДРЕШЕТОК

© 2006 г. В. В. Новиков

*Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского*

*E-mail: vvnovikov@ mail. ru*

Поступила в редакцию 10.11.2005 г.

Предложен подход аналитического описания температурной зависимости теплоемкости кристаллов в модели взаимодействующих трехмерных дебаевских подрешеток, параметрами которой являются характеристические температуры $\Theta_2$ и $\Theta_3$ подрешеток и температура $\Theta_1$, обусловленная взаимодействием между подрешетками. Удовлетворительная применимость модели подтверждена на примере рассмотрения температурных зависимостей теплоемкости твердых растворов арсенидов галлия и индия.

Полная теплоемкость кристаллов в общем случае включает вклады электронного газа, кристаллической решетки, магнитную составляющую, возможный вклад Шоттки и т.п. Выделение и анализ указанных составляющих часто представляет собой достаточно трудную задачу, в основе которой корректное определение решеточного (фононного) вклада в теплоемкость вещества. Эта задача упрощается, если вкладов в полную теплоемкость вещества сравнительно немного. Например, в случае немагнитных диэлектриков полная теплоемкость обусловлена практически только фононным вкладом. Теплоемкость немагнитных металлов и полупроводников включает, помимо решеточного, вклад свободных электронов. Вблизи гелиевых температур линейно зависящая от температуры величина электронной составляющей теплоемкости сравнима с решеточным вкладом и может быть достаточно просто выделена из полной теплоемкости в результате рассмотрения зависимости $C_v/T$ от $T^2$.

Температурная зависимость решеточной составляющей теплоемкости кристаллов определяется видом функции плотности фононных состояний (фононного спектра), зависящего, в свою очередь, от характера межатомных связей в кристалле. Теплоемкость изотропного континиума удовлетворительно описывается в трехмерном дебаевском приближении с параболическим фононным спектром. Это приближение оказывается приемлемым и для описания температурной зависимости теплоемкости простых кристаллических веществ в отсутствие явно выраженной анизотропии в пространственном размещении атомов. В сложных структурах кристаллических твердых тел часто могут быть выделены подрешетки, образованные группами атомов в виде цепей или слоев, в большей или меньшей степени взаимодействующие между собой. Наличие таких подструктур обусловливает мерность распространения упругих волн в кристалле и приводит к заметному отличию его фононного спектра от дебаевского [1–3]. Метод описания теплоемкости анизотропных структур, состоящих из взаимодействующих одинаковых атомных цепей или слоев в виде линейной комбинации одно-, двух- и трехмерных дебаевских функций, предложенный в работах [2, 3], позволил удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные температурные зависимости теплоемкости ряда веществ с цепочечным и слоистым размещением атомов:

$$C_{1\text{–}3}(T) = D_1(\Theta_1/T) - (\Theta_3/\Theta_1)(D_1(\Theta_3/T) - D_3(\Theta_3/T)), \quad (1)$$

$$C_{2\text{–}3}(T) = D_2(\Theta_2/T) - (\Theta_3/\Theta_2)^2(D_2(\Theta_3/T) - D_3(\Theta_3/T)). \quad (2)$$

Здесь $C_{1\text{–}3}(T)$ и $C_{2\text{–}3}(T)$ – теплоемкости систем из одинаковых взаимодействующих одно- и двумерных структур (цепей и слоев); $D_1(\Theta_i/T)$, $D_2(\Theta_i/T)$, $D_3(\Theta_i/T)$ – одно-, двух- и трехмерные дебаевские функции теплоемкости, $\Theta_1$ и $\Theta_2$ – характеристические температуры, соответствующие колебаниям в цепях и слоях, $\Theta_3$ – характеристическая температура колебаний между цепями или слоями. За пределами применимости соотношений (1) и (2) остаются системы взаимодействующих цепей и слоев, образованных из атомов разного сорта, с разными характеристическими температурами, а также взаимодействующих трехмерных подструктур.

Цель настоящей работы – попытка рассмотрения решеточной теплоемкости кристаллов, не имеющих в своей структуре явно выраженных цепей или слоев, в модели взаимодействующих трехмерных дебаевских подрешеток. Этот подход может быть применен, в частности, при изучении кристаллов бинарных соединений со структурами NaCl, ZsCl, сфалерита, вюрцита и т. п.

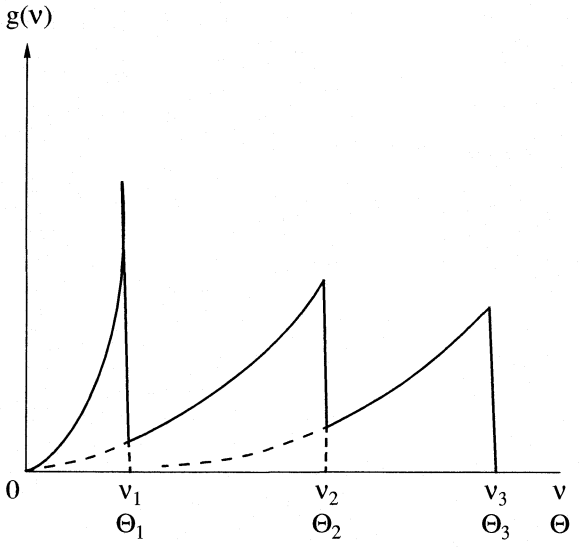



**Рис. 1.** Вид функции плотности фононных состояний (фононного спектра) в модели трехмерных взаимодействующих дебаевских подрешеток.

## ПРИБЛИЖЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДРЕШЕТОК

Рассмотрим кристаллическую решетку бинарного соединения AB в виде взаимодействующих подрешеток атомов A и B. Трехмерным колебаниям подрешеток атомов A и B в дебаевском приближении соответствуют максимальные частоты $\nu_2$ и $\nu_3$. Максимальную частоту колебаний на связях между подрешетками обозначим $\nu_1$. Если $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$, что соответствует случаю, когда взаимодействие между атомами A и B в соответствующих подрешетках сильнее, чем взаимодействие между подрешетками, то фононный спектр соединения имеет вид, схематически изображенный на рис. 1. Частотам $\nu_1$, $\nu_2$ и $\nu_3$ соответствуют характеристические температуры $\Theta_1$, $\Theta_2$ и $\Theta_3$.

В дебаевском приближении для системы $N$ трехмерных осцилляторов элементарному интервалу частот $d\nu$ соответствует $dS$ нормальных колебаний

$$dS = 9N\nu_{max}^{-3}\nu^2 d\nu, \qquad (3)$$

где $\nu_{max}$ – максимальная частота дебаевского спектра. Если на интервалы частот $[0, \nu_1]$, $[\nu_1, \nu_2]$, $[\nu_2, \nu_3]$ приходится $3N_1$, $3N_2$, $3N_3$ фононов соответственно, то для моля вещества

$$3N_1 + 3N_2 + 3N_3 = 3N_A, \qquad (4)$$

где $N_A$ – число Авогадро. Для указанных интервалов частот, аналогично [2, 3], соотношение (3) принимает следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} dS_3 &= 9N_A(\nu_3^3 - \nu_2^3)^{-1}\nu^2 d\nu, \\ dS_2 &= 9N_A(\nu_2^3 - \nu_1^3)^{-1}\nu^2 d\nu, \\ dS_1 &= 9N_A\nu_1^{-3}\nu^2 d\nu. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Для чисел фононов в указанных интервалах получаем

$$3N_3 = 3N_A - \int_0^{\nu_2} dS = 3N - 9N_A\nu_3^{-3}\int_0^{\nu_2}\nu^2 d\nu = 3N_A(1 - (\nu_2/\nu_3)^3), \qquad (6)$$

$$3N_2 = 3N_A - 3N_3 - \int_0^{\nu_1} dS = 3N_A - 3N_A(1 - (\nu_2/\nu_3)^3) - 9N_A\nu_2^{-3}\int_0^{\nu_1}\nu^2 d\nu = 3N_A((\nu_2/\nu_3)^3 - (\nu_1/\nu_2)^3), \qquad (7)$$

$$3N_1 = 3N_A - 3N_3 - 3N_2 = 3N_A(\nu_1/\nu_2)^3. \qquad (8)$$

Внутреннюю энергию моля кристалла определим как сумму энергий колебаний в указанных частотных интервалах:

$$U = \int_0^{\nu_1}\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT)-1}dS_1 + \int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT)-1}dS_2 + \int_{\nu_2}^{\nu_3}\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT)-1}dS_3. \qquad (9)$$

После подстановки соотношений (5)–(8) в (9) и дифференцирования по температуре, получаем для молярной решеточной теплоемкости:

$$C_{lat} = D(\Theta_3/T) + (D(\Theta_2/T) - D(\Theta_1/T))\times \times (\Theta_1/\Theta_3)^3((\Theta_2^3 - \Theta_3^3)/(\Theta_2^3 - \Theta_1^3)). \qquad (10)$$

В этом выражении $D(\Theta_i/T)$ – дебаевская функция теплоемкости трехмерного континуума:

$$D(\Theta_i/T) = 9R(T/\Theta_i)^3\left(4\int_0^{\Theta_i/T}(x^3/(e^x - 1))dx - (\Theta_i/T)/(e^{\Theta_i/T} - 1)\right). \qquad (11)$$

При повышенных температурах ($T > \Theta_3$) величины $D(\Theta_i/T)$ стремятся к значению $3R$, поэтому

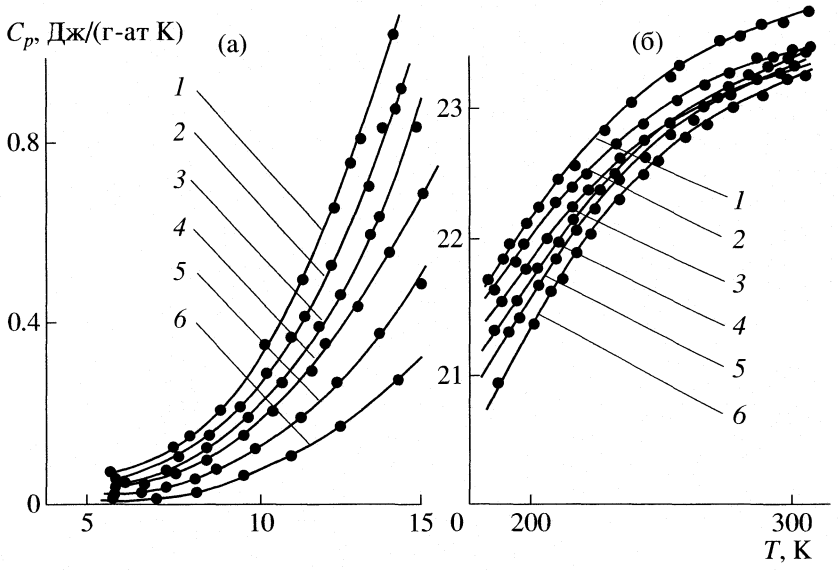



**Рис. 2.** Низкотемпературная (а) и высокотемпературная (б) части экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$; $x = 0$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), 0.6 (*4*), 0.8 (*5*) и 1 (*6*).

второе слагаемое в (10) стремится к нулю, и величина молярной теплоемкости кристалла приближается к дюлонговскому значению $3R$, как функция $D(\Theta_3/T)$.

При стремлении температуры к абсолютному нулю величины $D(\Theta_i/T)$ становятся пропорциональными кубу отношения $(T/\Theta_i)$. Это приводит к тому, что в области низких температур правая часть соотношения (10) стремится к $D(\Theta_2/T)$. Следовательно, калориметрическая величина характеристической температуры $\Theta_0$, которая определяется ходом решеточной теплоемкости вблизи абсолютного нуля, соответствует в принятом приближении характеристической температуре $\Theta_2$ подрешетки относительно более тяжелых и слабо связанных между собой атомов.

Компьютерный расчет решеточной теплоемкости вещества по соотношению (10) обнаруживает следующие закономерности влияния величин $\Theta_1$, $\Theta_2$, $\Theta_3$ на ход зависимости $C_{lat}(T)$:

а) как отмечено выше, при самых низких температурах ($T < \Theta_3/20$) характер зависимости $C_{lat}(T)$ определяется величиной $\Theta_2$;

б) в области умеренно низких температур ($\sim\Theta_3/10$) возрастает влияние величины $\Theta_1$;

в) при повышенных температурах ($T > \Theta_3/2$) определяющее влияние на ход кривой $C_{lat}(T)$ оказывает величина $\Theta_3$;

г) увеличение значений $\Theta_2$ и $\Theta_3$ приводит к снижению величин $C_{lat}(T)$ при низких и повышенных температурах соответственно, тогда как с ростом $\Theta_1$ величина $C_{lat}(T)$ в области умеренно низких температур увеличивается.

## СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Структура цинковой обманки (сфалерита), как известно, представляет собой две вставленные друг в друга кубические гранецентрированные подрешетки атомов A и B, смещенные одна относительно другой на четверть объемной диагонали элементарного куба [4]. Такой структурой обладают, в частности, хорошо известные полупроводниковые соединения элементов третьей и пятой групп Периодической системы [5]. Поэтому в настоящей работе на примере некоторых соединений $A^3B^5$, а также их взаимных твердых растворов, рассмотрена применимость принятой модели трехмерных взаимодействующих подрешеток для описания температурных зависимостей их теплоемкостей.

Величины изобарных грамм-атомных теплоемкостей твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ различных концентраций по данным наших работ [6, 7] приведены на рис. 2. Температурные изменения характеристических температур $\Theta(T)$ арсенидов галлия и индия (рис. 3), рассчитанные по экспериментальным зависимостям $C_V(T)$, имеют характерный для структуры сфалерита вид: глубокий минимум в области умеренно низких температур, выход на относительно пологий участок при повышенных температурах. Такое заметное отличие зависимости $\Theta(T)$ от горизонтальной прямой Дебая свидетельствует о неприменимости простого дебаевского подхода к описанию теплоемкости соединений $A^3B^5$.

Значения $\Theta_1$, $\Theta_2$, $\Theta_3$ для всех изученных составов сплавов, полученные из условия наилучшего соответствия экспериментальным данным величин теп-

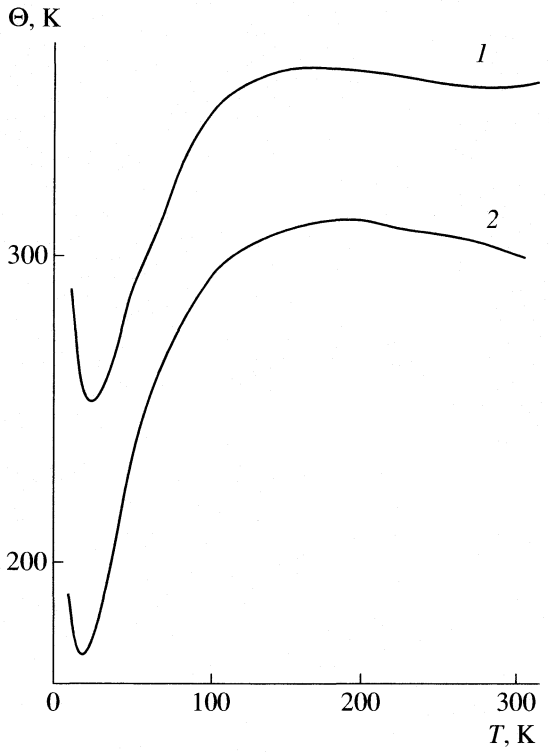



**Рис. 3.** Характеристические температуры Θ(*T*) арсенидов галлия (*1*) и индия (*2*).

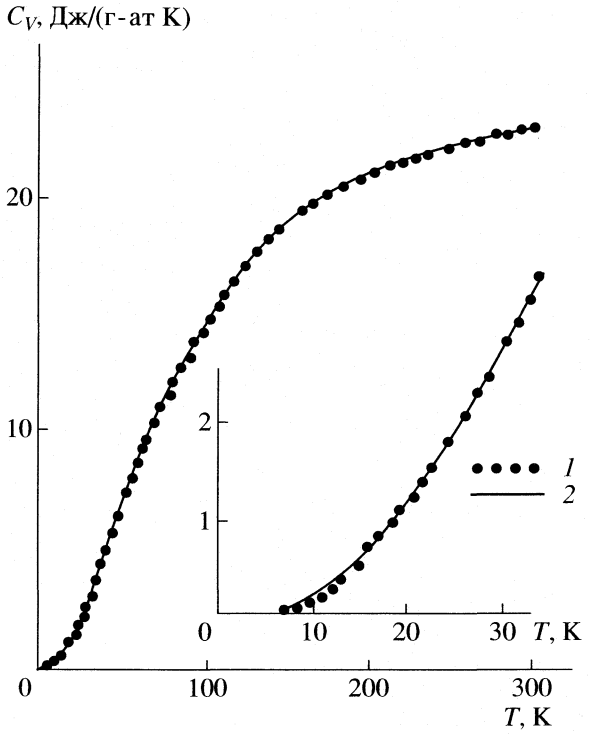



**Рис. 4.** Температурная зависимость решеточной теплоемкости арсенида галлия; *1* – эксперимент, *2* – расчет по соотношению (10).

лоемкости, рассчитанных по формуле (10), приведены в таблице. На рис. 4 приведена расчетная кривая теплоемкости $C_V(T)$ арсенида галлия, сопоставленная с данными эксперимента, а рис. 5 иллюстрирует относительные отклонения расчетных величин теплоемкости от экспериментальных. Как видно из рисунков, расчетные величины теплоемкости арсенида галлия лишь незначительно отличаются от экспериментальных во всем изученном интервале температур. Исключение составляет интервал шириной ~10 K выше температуры кипения гелия.

Частоты максимумов фононного спектра арсенида галлия, рассчитанные с учетом взаимодействия ближайших соседей [8], составляют для ТО-ветви 274 $см^{-1}$, для LA-ветви – 178 $см^{-1}$. Это достаточно хорошо соответствует величинам 273 и 168 $см^{-1}$, рассчитанным по значениям $\Theta_3$ и $\Theta_2$, полученным в настоящей работе.

Характеристические температуры ($\Theta_i$, K) твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ в модели трехмерных взаимодействующих подрешеток

| $x$ | $\Theta_1$ | $\Theta_2$ | $\Theta_3$ |
|---|---|---|---|
| 0.0 | 160 | 170 | 330 |
| 0.2 | 180 | 184 | 351 |
| 0.4 | 187 | 195 | 365 |
| 0.5 | 190 | 200 | 370 |
| 0.6 | 190 | 205 | 375 |
| 0.8 | 210 | 225 | 395 |
| 1.0 | 210 | 242 | 395 |

На рис. 6 приведены полученные в работе характеристические температуры твердых растворов в зависимости от состава сплава. Обращают на себя внимание небольшие, но закономерные отклонения величин Θ($x$) от аддитивных значений. Заметим, что величины характеристических температур подрешетки мышьяка $\Theta_3$ и характеристические температуры, обусловленные взаимодействием подрешеток $\Theta_1$, превышают аддитивные значения. Величины $\Theta_2$, отнесенные в принятом приближении к подрешетке элемента третьей группы, располагаются ниже аддитивной прямой. Причиной этих отклонений, очевидно, может быть неидеальность растворов.

В настоящей работе впервые показана возможность аппроксимации температурных зависимостей решеточной теплоемкости кристаллов в модели трехмерных взаимодействующих подрешеток. Величины характеристических температур, удовлетворяющих аппроксимирующему соотношению (10), близки к определенным из частот максимумов фононных спектров. Подход, аналогичный рассмотренному, очевидно, окажется полезным для анализа температурных зависи-

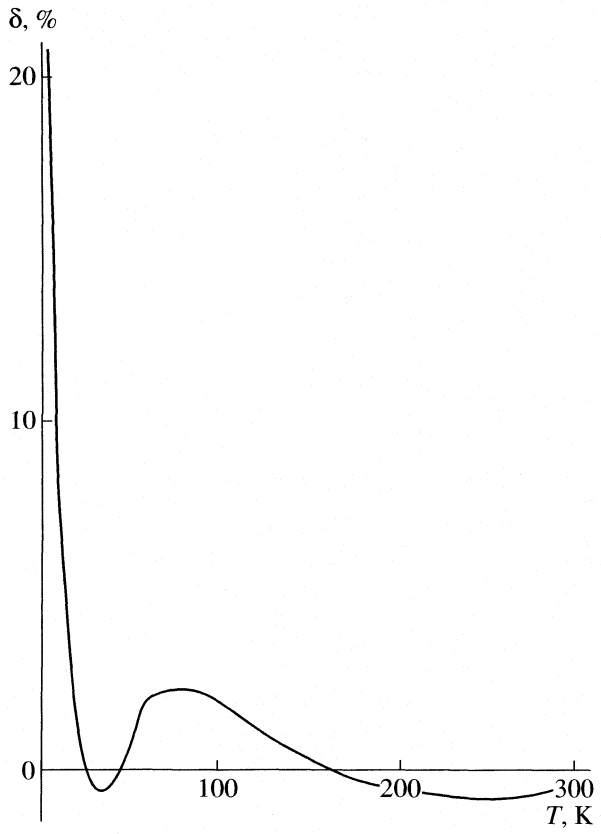



**Рис. 5.** Относительные отклонения расчетных и экспериментальных величин теплоемкости арсенида галлия: $\delta = ((C_{расч} - C_{эксп})/C_{эксп}) \times 100\%$.

мостей теплоемкостей веществ, кристаллические структуры которых могут быть представлены в виде цепей, слоев или трехмерных подструктур, состоящих из атомов различного типа. В зависимости от структуры кристалла плодотворным может оказаться рассмотрение фононного спектра, соответствующего моделям двух- и трехмерных или одно- и трехмерных взаимодействующих подрешеток.

Автор выражает глубокую признательность академику НАН Беларуси Н.Н. Сироте. Настоящая работа является продолжением многолетних

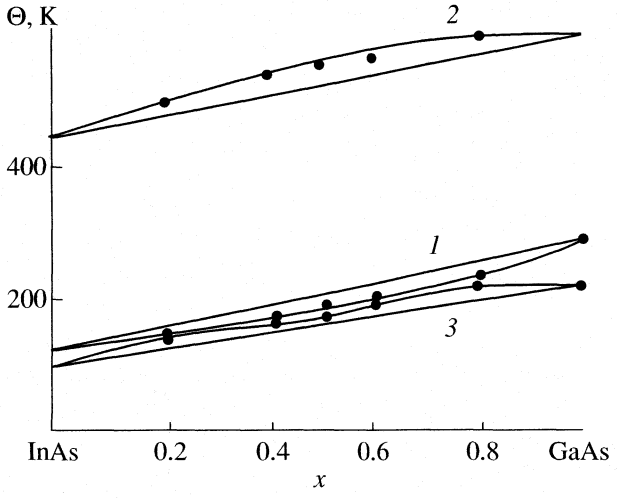



**Рис. 6.** Характеристические температуры подрешеток элемента третьей группы (*1*), мышьяка (*2*), колебаний между подрешетками (*3*) твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ в зависимости от состава.

совместных исследований и обсуждений проблемы анализа низкотемпературной теплоемкости веществ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сирота Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 1. С. 40.
2. *Tarasov V.V.* // Phys. Stat. Solidi. 1967. V. 20. P. 37.
3. *Тарасов В.В.* // Тр. Института кристаллографии. 1965. Вып. 10. С. 309.
4. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 863 с.
5. *Хилсум К., Роуз-Инс А.* Полупроводники $A^3B^5$. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 328 с.
6. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 96.
7. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 542.
8. *Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др.* Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М.: Мир, 1973. 284 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1650–1655

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.67

# МИКРОСТРУКТУРА И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ–ПОЛИМЕР

**© 2006 г. С. А. Завьялов*, Л. Ю. Куприянов*, А. Н. Пивкина**, Й. Схоунман*****

**ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я. Карпова", Москва, E-mail: zavyalov@cc.nifni.ac.ru*

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

****Технологический университет, Дельфт, Нидерланды*

Поступила в редакцию 23.11.2005 г.

Исследованы закономерности переноса заряда в наноструктурированных композитах металл – полимер. Получены частотные зависимости реальной и мнимой составляющих проводимости пленок в зависимости от концентрации металла. Показано, что для образцов, находящихся выше порога перколяции, мнимая составляющая проводимости пренебрежимо мала, что соответствует чисто металлическому типу проводимости. Для образцов, находящихся ниже порога перколяции, получены мнимая и реальная составляющие проводимости, сравнимые по порядку величины, что указывает на важную роль реактивных механизмов проводимости. Установлено, что в области низких частот образцы ведут себя как квазилинейная *RC*-цепь, причем и активная, и реактивная составляющие импеданса линейно растут с частотой. В области высоких частот выявлена дисперсия реактивной составляющей, уменьшающаяся обратно пропорционально частоте. Сделан вывод, что в пленках, находящихся ниже порога перколяции, имеет место прыжковый механизм проводимости через поверхностные состояния полимерной матрицы; в области высоких частот, когда период приложенного напряжения становится меньше характерного времени перезарядки поверхностных состояний, они начинают выбывать из процесса переноса заряда. Предположено, что уменьшение реактивной составляющей импеданса с ростом частоты может быть причиной наблюдаемой в эксперименте дисперсии.

Наноструктуры на основе металлов и полупроводников в настоящее время считаются наиболее перспективной базой для создания новых электронных приборов [1], высокоэффективных катализаторов и химических сенсоров [2, 3]. Известно, что такого рода объекты, как правило, обладают необычными адсорбционными, сенсорными и каталитическими свойствами. Эти особенности во многом зависят от механизмов переноса заряда в материале и перераспределения заряда между объемом и адсорбированным слоем. В настоящее время считается признанным, что в нанодисперсных системах могут реализовываться различные типы проводимости – термо- и авто–электронная эмиссия, прямое туннелирование между отдельными частицами ансамбля, прыжковая проводимость через поверхностные состояния подложки и др. [4]. Решение вопроса, какой из механизмов проводимости имеет место в каждом конкретном случае, требует самостоятельных исследований.

Задача данной работы – исследовать токоперенос в наноструктурированных композитных пленках, представляющих собой ансамбли наночастиц металла, стабилизированные в полимерные матрицы на основе поли-*n*-ксилилена. Такого рода образцы с успехом были испытаны в качестве высокочувствительных химических сенсоров и катализаторов парциального окисления углеводородов [5]. Однако систематических исследований переноса заряда в этих образцах до сих пор не проводилось. Поставленная задача актуальна для понимания физико-химических процессов на поверхности наноструктурированных систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

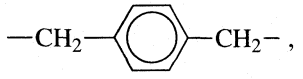
Тонкопленочные композиты металл – полимер приготавливали методом вакуумной соконденсации пучков металла и мономера на подложку, охлаждаемую жидким азотом. В качестве металлов для приготовления образцов использовали титан и палладий. Предварительно рабочую камеру экспериментальной установки откачивали адсорбционными и магниторазрядными насосами до остаточного давления $10^{-7}$ Торр. Пучок мономера создавали в источнике, состоящем из зоны испарения исходного вещества (циклофана) и зоны его пиролиза. В зоне испарения находился контейнер с циклофаном, который без разложения возгоняется при 350–400 K. Пары циклофана диффундировали в рабочую камеру, по пути проходя зону

Результаты измерений модуля импеданса (|Z|, кОм) и фазового угла (θ, град) образцов *N*-Ti-ППК при различных частотах (*F*)

| *F*, Гц | \|Z\| | –θ | \|Z\| × $10^{-3}$ | –θ | \|Z\| | –θ | \|Z\| | –θ | \|Z\| | \|Z\| |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *N* = 5; 300 K | | *N* = 5; 100 K | | *N* = 8; 300 K | | *N* = 8; 100 K | | *N* = 12; 300 K | *N* = 12; 100 K |
| 12 | 188.4 | 0.93 | 8.81 | 9.46 | 18.05 | 0.06 | 107.2 | 0.51 | 0.595 | 0.6628 |
| 100 | 182.5 | 5.9 | 7.32 | 7.03 | 18.02 | 0.4 | 105.4 | 2.63 | 0.595 | 0.6625 |
| 500 | 152.3 | 10.3 | 6.77 | 7.03 | 17.88 | 1.51 | 98.45 | 7.01 | 0.595 | 0.662 |
| $10^3$ | 142.8 | 9.15 | – | – | 17.7 | 2.53 | 92.33 | 9.08 | 0.595 | 0.6615 |
| $5 \times 10^3$ | 124.2 | 6.92 | – | – | 16.5 | 6.38 | 75.66 | 10.3 | 0.595 | 0.6607 |
| $10^4$ | 119.3 | 6.87 | 6.57 | 9.18 | 15.53 | 7.83 | 69.8 | 9.6 | 0.595 | 0.6595 |
| $3 \times 10^4$ | – | – | – | – | 13.96 | 8.38 | 63.12 | 8.53 | 0.595 | 0.6585 |
| $5 \times 10^4$ | 108.4 | 12.14 | 6.37 | 28.31 | 13.24 | 8.17 | 60.61 | 8.37 | 0.5947 | 0.6575 |
| $10^5$ | 100 | 18.49 | 4.122 | 80.8 | 12.4 | 7.7 | 57.91 | 9.35 | 0.5945 | 0.6565 |

Примечание. Во всем интервале частот для *N* = 12 и 14 значение θ = 0, для *N* = 14 при 100 и 300 K величина |Z| = 111 и 104 Ом соответственно.

пиролиза с температурой 930 K, где образовывался мономер



который потом конденсировался на охлаждаемой жидким азотом подложке. Одновременно с нанесением материала матрицы производили напыление металла методом электронно-лучевого испарения. Концентрацию металла, вводимого в пленку, задавали температурой испарителя. После окончания соконденсации мономера и металла при нагреве конденсата до комнатной температуры происходили полимеризация и формирование наноструктурированного композита, состоящего из пористой матрицы полимера с диспергированными в ней наночастицами металла. Микроструктуру пленок исследовали методами электронной и сканирующей атомно-силовой микроскопии, а также малоугловой дифракции рентгеновских лучей. Было показано, что наночастицы титана в полученных образцах имеют аморфную структуру, а размер кристаллитов, стабилизированных в матрице, может варьировать в пределах от единиц до десятков нанометров в зависимости от концентрации металла, введенного в матрицу. Образцы с разным содержанием металла будут обозначаться в тексте как *N*-Ti-ППК, где *N* – число, указывающее концентрацию титана в композите в массовых процентах.

Как правило, для исследования механизмов проводимости нанодисперных систем применяют методы, связанные с изучением температурной зависимости проводимости объектов [6, 7]. Тем не менее, такого рода исследования не всегда корректны, так как нанодисперсные структуры, как правило, метастабильны и меняют структуру при повышенных температурах. Измерения в области низких температур также требуют большой аккуратности, так как могут быть осложнены адсорбцией или конденсацией влаги либо других компонентов газовой фазы. Мы остановили свой выбор на методе измерения импеданса синтезированных образцов в широком диапазоне частот в условиях вакуума. Такой метод исследования позволяет получить достаточную информацию об электрических свойствах пленок, не изменяя существенным образом их микроструктуру.

Измерения проводимости на переменном токе проводили с помощью измерителя импеданса LCR-821 фирмы INSTEK (Тайвань). Погрешность измерений электрофизических параметров нанокомпозита (сопротивления и емкости) не превышала 0.05% в диапазоне частот 12 Гц–100 кГц. Амплитуда измерительного напряжения составляла 1 В.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений проводимости образцов на переменном токе приведены в таблице. Видно, что образцы можно разделить на две группы. Пленки, содержащие менее 10 мас. % металла, характеризуются низкой проводимостью, которая имеет активационный характер. У этих пленок наблюдается существенная реактивная составляющая проводимости, которая нелинейно зависит от частоты. При извлечении образцов на воздух в течение нескольких минут практически исчезает проводимость, как активная, так и реактивная. Это явление, очевидно, связано с окислением наночастиц металла.

Вторая группа образцов, которые содержат более 10 мас. % металла, характеризуется высокой проводимостью, которая слабо зависит от температуры. При этом реактивная составляю-

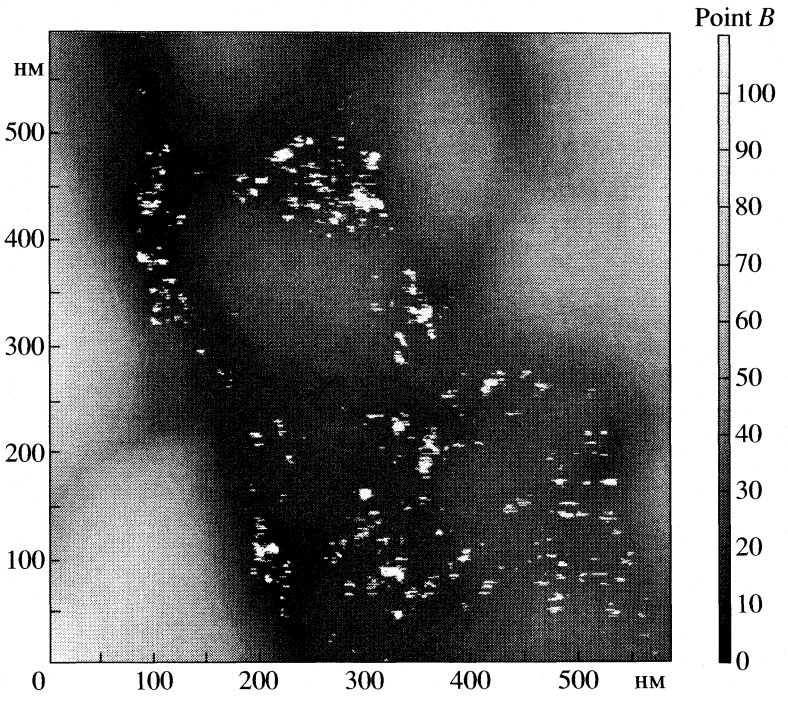



**Рис. 1.** Микроструктура нанокомпозита титан – поли-*n*-ксилилен.

щая проводимости ничтожно мала и не превышает величину реактивной составляющей проводимости, возникающей благодаря паразитной емкости измерительной цепи. При извлечении на воздух проводимость образцов падает примерно на порядок, и появляется реактивная составляющая импеданса.

Можно сделать вывод, что в обоих случаях проводимость осуществляется по ансамблю наночастиц, но микроструктура композита определяет различные механизмы токопереноса. В первом случае мы имеем дело с нанодисперсной системой металлических наночастиц, которая находится ниже порога перколяции. В ней отсутствует бесконечный кластер смыкающихся частиц металла, поэтому лимитирующей стадией переноса заряда является переход носителей заряда через промежутки, разделяющие отдельные наночастицы или их агрегаты. Понимание природы элементарного акта переноса заряда в этом процессе и составляет цель данной работы.

Во втором случае проводимость имеет практически металлический характер. Можно утверждать, что в этом случае ансамбль наночастиц в композите находится выше порога перколяции, и перенос заряда осуществляется по системе плотно контактирующих частиц металла. Окисление пленки атмосферным воздухом ухудшает качество контактов, и через некоторое время система оказывается ниже порога перколяции, что приводит к появлению реактивной составляющей проводимости.

С целью установления корреляций между микроструктурой и механизмами проводимости пленок были проведены исследования их строения методом атомно-силовой микроскопии с проводящим кантелевером. Результаты исследования пленки 5-Ti-ппк представлены на рис. 1. Видно, что полимерная матрица представляет собой агломерат глобул полимера средним размером ~200 нм. Частицы проводящей металлической фазы (они видны на рисунке как светлые пятна) имеют размер от 1 до 20 нм и располагаются преимущественно на границах контактирующих глобул полимера. Структура ансамбля наночастиц титана неупорядочена и пространственно неоднородна, причем расстояние между отдельными частицами достаточно велико и может достигать десятков нанометров. Как показано в [7], непосредственное туннелирование электронов через диэлектрические зазоры шириной более 3 нм маловероятно. В силу этого остается предположить, что проводимость в нашем случае осуществляется либо путем туннелирования через небольшое число частиц, соединяющих более или менее сплоченные ансамбли, либо в системе имеет место прыжковая проводимость между далеко разнесенными частицами металла через поверхностные состояния подложки. Такими поверхностными состояниями могут, в частности, быть отдельные атомы или кластеры металла, которые недоступны для непосредственного наблюдения с помощью атомно-силовой микроскопии.

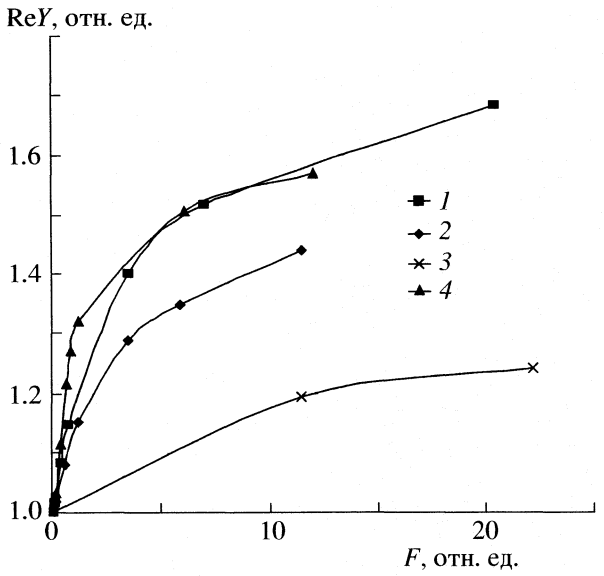



**Рис. 2.** Частотные зависимости реальной части относительной проводимости пленок *N*-Ti-ппк при 300 (*1*, *2*) и 100 K (*3*, *4*); *N* = 8 (*1*, *3*) и 5 (*2*, *4*).

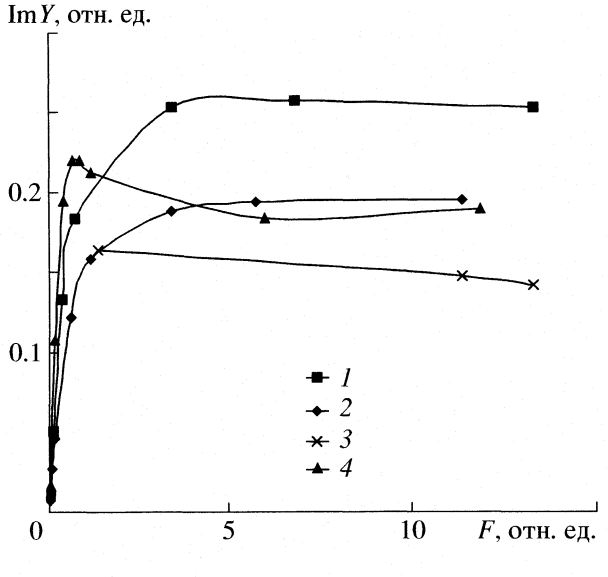
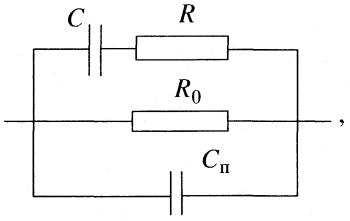



**Рис. 3.** Частотные зависимости мнимой части относительной проводимости пленок *N*-Ti-ппк; *N* = 8 (*1*, *2*) и 5 (*3*, *4*), *T* = 300 (*1*, *3*) и 100 K (*2*, *4*).

Таким образом, мы можем моделировать высокомные образцы *N*-Ti-ППК случайной сеткой активных сопротивлений, а также сеткой емкостей, соответствующих межгранульным контактам и емкостным связям между несоприкасающимися наночастицами металла в пленке. Импеданс такой системы эквивалентен импедансу эффективной *RC*-цепи:




,

где $R_0$ и $R$ – соответственно эквивалентные активные сопротивления сквозного токопереноса и заряда емкости, $C$ – эффективная емкость пленки и $C_п$ – паразитная емкость измерительной цепи. Как уже указывалось, паразитная емкость не превышает 1 пФ, однако ее влияние оказывается велико для высокоомных образцов, что мы и видим из табл. 1. Для образца 5-Ti-ППК в области частот 50–100 кГц наблюдается резкое увеличение фазового угла, связанное с ростом реактивной составляющей проводимости. С понижением температуры, когда возрастает активное сопротивление, этот эффект усиливается. Очевидно, он связан с влиянием паразитной емкости. В дальнейшем мы сосредоточимся на анализе частотных характеристик образцов в области средних и низких частот, когда влиянием паразитной емкости можно пренебречь.

Сравним полученные экспериментальные данные с частотными характеристиками линейной *RC*-цепи без учета паразитной емкости. В безразмерных координатах реальная и мнимая части комплексной проводимости линейной *RC*-цепи описываются следующими выражениями:

$$\mathrm{Re}\,Y = [1 + F^2\alpha^2\gamma(1 + \gamma)]/[1 + F^2\alpha^2\gamma^2],$$

$$\mathrm{Im}\,Y = \alpha F/[1 + F^2\alpha^2\gamma^2],$$

где $Y = \sigma/\sigma_0$ – относительная проводимость, $F = \omega R_0 C_0$ – безразмерная частота, $R_0$ – сопротивление цепи на постоянном токе, $C_0$ – оценочная величина емкости (она выбирается произвольно, так как мы не можем определить истинного значения емкости C из априорных соображений), $\alpha = C/C_0$, $\gamma = R/R_0$ – параметры. Из приведенных формул видно, что реальная часть проводимости в пределе малых частот ведет себя как квадратичная функция, а при больших частотах стремится к пределу, равному $1 + \gamma^{-1}$. Мнимая часть проводимости в пределе малых частот ведет себя как линейная функция, причем из коэффициента наклона этой прямой можно определить значение емкости *RC*-цепи. По мере возрастания частоты величина $\mathrm{Im}\,Y$ проходит через максимум и далее стремится к нулю по закону $F^{-1}$.

На рис. 2 и 3 представлены в безразмерных координатах экспериментальные данные реальной и мнимой частей проводимости образцов с *N* = 5 и 8. При переводе частоты к безразмерной величине мы брали значения $R_0$, соответствующие сопротивлению каждого из образцов на постоянном токе, параметр $C_0$ был принят равным 1000 пФ для всех образцов. Из рис. 2 видно, что реальная часть относительной проводимости при малых частотах

линейно растет, а при больших – стремится к насыщению. Мнимая часть относительной проводимости (рис. 3) при малых частотах также линейно растет, а при больших частотах не стремится к нулю, как соответствующая характеристика линейной *RC*-цепи, а выходит на насыщение. Таким образом, частотные характеристики наших образцов существенным образом отличаются от характеристик линейной *RC*-цепи. Особый интерес в этом плане представляет насыщение кривых мнимой части относительной проводимости в области высоких частот. Следовательно, в исследованных образцах имеет место дисперсия реактивной проводимости, т.е. при больших частотах эффективная емкость зависит от частоты, причем эта зависимость имеет характер $C \sim F^{-1}$.

Для понимания такого поведения частотных характеристик исследованных образцов следует обратиться к литературным данным. Известно, что наноструктурированные композиты металл – полимер являются пространственно-неоднородными системами, где перенос заряда связан с преодолением энергетических барьеров, разделяющих как наночастицы металла, так и поверхностные состояния матрицы, на которых могут быть локализованы носители заряда. В этом смысле для анализа переноса заряда в указанных материалах могут быть привлечены данные исследования переноса заряда в пространственно-неоднородных оксидных системах [8], а также в сильно легированных полупроводниках, где при низких температурах наблюдается прыжковая проводимость через примесные состояния в запрещенной зоне [9]. Так, в работе [10] показано, что отличительным признаком прыжковой проводимости в легированном кремнии служит одновременный линейный рост действительной и мнимой частей проводимости с увеличением частоты.

Похожую ситуацию мы наблюдаем для наших образцов. В области малых частот, где пленки ведут себя аналогично линейной *RC*-цепи, и действительная, и мнимая части проводимости линейно растут с частотой, так что можно сделать вывод о наличии прыжковой проводимости между удаленными наночастицами металла через поверхностные состояния матрицы. В отличие от сильно легированных полупроводников в случае нанокомпозитов металл – полимер указанный эффект проявляется уже при комнатной температуре. Это связано с тем, что концентрация и подвижность носителей заряда в полимерной матрице ничтожно малы, и процесс переноса заряда в пленке, по-видимому, происходит за счет переноса электронов с одной наночастицы на другую. В этих условиях эффекты прыжковой проводимости не маскируются шунтирующим влиянием матрицы, так как являются практически единственным механизмом переноса заряда.

С точки зрения концепции прыжковой проводимости находит объяснение и частотная зависимость эффективной емкости. Дело в том, что любое поверхностное состояние (или ловушка носителей заряда) характеризуется определенным временем захвата и освобождения электрона. Если частота изменения потенциала мала по сравнению с обратным временем процесса захвата, то соответствующее состояние "не чувствует" переменности напряжения, так как процессы захвата и освобождения электрона с ловушки происходят раньше изменения величины приложенного потенциала. Если частота изменения потенциала больше характерного обратного времени перезарядки ловушки, то она выбывает из процесса переноса заряда, так как за период изменения потенциала носитель не может быть локализован на данном состоянии. Таким образом, по мере увеличения частоты из процесса переноса заряда выбывает все большее и большее число поверхностных состояний, так что величина эффективной емкости падает.

Подробный анализ влияния емкости электронных ловушек на перенос заряда в структурах металл–диэлектрик и металл–диэлектрик–полупроводник является весьма сложной задачей, требующей применения очень громоздких эквивалентных схем. Такого рода анализ был проведен в работе [11], где было показано, что в пределе низких частот величина эффективной емкости определяется в основном суммарной емкостью ловушек. В пределе высоких частот ловушки не влияют на процесс переноса заряда, эффективная емкость определяется в основном областью пространственного заряда, создаваемого свободными электронами и дырками. В нашем случае, когда концентрация свободных носителей заряда в матрице весьма мала, эффективная емкость должна стремиться к нулю, что мы и видим в эксперименте. Полученная в наших экспериментах зависимость эффективной емкости от частоты в области высоких частот $C \sim F^{-1}$ соответствует равномерному распределению поверхностных состояний по временам релаксации, что согласуется с концепцией энергетически неоднородной поверхности, принятой при анализе ряда адсорбционных и каталитических гетерогенных процессов.

Косвенным подтверждением данной точки зрения может служить зависимость эффективной емкости от температуры. Процесс захвата и освобождения носителей заряда на поверхностных состояниях является как правило активационным процессом, т.е. с понижением температуры характерные времена релаксации должны увеличиваться. Соответственно должна понижаться эффективная емкость даже в интервале низких и средних частот. Ниже приведены значения эффективной емкости (пФ), вычисленные из наклонов начальных участков частотных характерис-

тик мнимой части проводимости для образцов с $N = 5$ и 8 при разных температурах:

| $T$, K | 300 | 100 |
|---|---|---|
| $N = 5$ | 830 | 400 |
| $N = 8$ | 430 | 200 |

Видно, что с понижением температуры величина эффективной емкости падает, в согласии с нашей точкой зрения.

Конкретная природа поверхностных состояний матрицы, участвующих в процессе переноса заряда, недостаточно ясна. Чистый поли-*n*-ксилилен – достаточно хороший диэлектрик, во всяком случае ни заметных концентраций свободных носителей заряда, ни заметных концентраций электронных ловушек в нем обнаружено не было [12]. Скорее всего, в нашем случае в качестве поверхностных состояний выступают отдельные атомы металла или их кластеры, локализованные на поверхности матрицы. Процесс формирования нанокомпозита металл – полимер носит неравновесный характер. На стадии первичного осаждения и мономер, и атомы (а также кластеры атомов) металла осаждаются на холодную подложку и пребывают в метастабильном состоянии. После осаждения подложку нагревают до комнатной температуры. При этом параллельно идут два процесса: 1) зародышеобразование и агрегация ансамбля наночастиц металла, 2) полимеризация, которая по мере образования полимерной матрицы тормозит формирование нанодисперсной пленки металла. В конце концов заметная часть металла в композите остается в виде отдельных атомов или кластеров, "пришитых" к полимеру. Именно с этими металлическими частицами и могут быть связаны поверхностные состояния, через которые осуществляется процесс переноса заряда.

Таким образом, эффективные параметры частотных характеристик композитов металл-полимер должны существенно зависеть от химической природы вводимого металла. Так, у благородных металлов поверхностная подвижность гораздо выше, чем у титана. Поэтому следует ожидать заметного изменения емкостных характеристик при замене в композите титана на какой-либо элемент платиновой группы.

Мы исследовали частотные характеристики образцов Pd-ППК в сравнимом интервале температур и концентраций вводимого металла. Оказалось, что для образца палладий содержащего нанокомпозита с объемной долей палладия 4% наблюдается линейный рост комплексной проводимости в зависимости от частоты при постоянном фазовом угле в диапазоне частот 0.6–100 кГц. При этом величина емкости нанокомпозита остается практически неизменной. Такой характер частотной зависимости импеданса этого образца может быть связан с преобладающим вкладом прыжковой проводимости в этом образце и малым временем релаксации заряда на поверхностных состояниях на границе наночастица палладия – полимерная матрица.

На основе анализа полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что тонкие пленки на основе нанокомпозитов металл – полимер ниже порога перколяции характеризуются прыжковым механизмом проводимости. Перенос заряда от одной наночастицы на другую осуществляется через поверхностные состояния матрицы, которые могут быть связаны с отдельными атомами или кластерами металла, стабилизированными в полимере. В области высоких частот, когда период приложенного напряжения становится меньше характерного времени перезарядки поверхностных состояний, они начинают выбывать из процесса переноса заряда. Таким образом, реактивная составляющая импеданса уменьшается с ростом частоты, что может быть причиной наблюдаемой в эксперименте дисперсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32162 и № 04-03-32405), а также Нидерландской организации научных исследований (NOW) (грант 047.011.2003.004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen R.H., Likharev K.K.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 61.
2. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н.и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
3. *Галямов Б.Ш.,Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 459.
4. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973.
5. *Завьялов С.А., Воронцов П.С., Григорьев Е.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 905.
6. *Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А.* //ЖЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 4(10). С. 954.
7. *Козуб В.И., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. Вып. 5. С. 287.
8. *Мясников И.А.,Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991.
9. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
10. *Pollak M., Geballe T.H.* // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1742.
11. *Нахимсон Р.С.* // ФТТ. 1964. Т. 6. № 4. С. 1115.
12. *Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н.*// Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 19. С. 66.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1656–1663

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.67

# THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF DOPAMINE AT GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED BY NAFION MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

© 2006 Yuanzhi Song*, Yang Song**, Wen Xie***, Deqing Shi****

*Chemistry Department, Huaiyin Teachers College, Jiangsu Province Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Huai An 223300, People's Republic of China

**College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Peking100029, People's Republic of China

***Medical College, Wuhan University, Wuhan430070, People's Republic of China

****Chemical College, Central Normal University, Wuhan430079, People's Republic of China

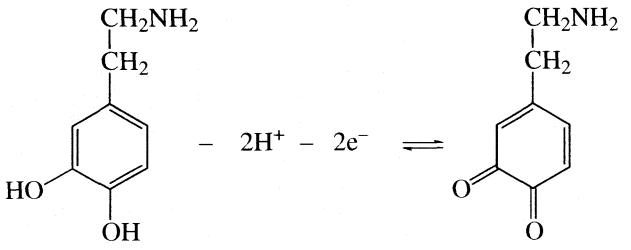
E-mail: songyuanzhi@sina.com

Received November 04, 2005

DFT (B3LY/6-31G (*d*, *p*) and B3LYP/cc-PVDZ) calculations are performed for deoxidized dopamine ($DA_{(R)}$) and its oxidized form ($DA_{(O)}$). The electrochemistry of dopamine (DA) was studied by cyclic voltammetry (CV) at a glassy carbon electrode modified by Nafion multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) in phosphate buffers at pH 5.4 showing that standard electrode potential of half reaction for $DA_{(O)}$,$H^+/DA_{(R)}$ is 0.74 V. This experimental standard electrode potential of half reaction is consistent with those of 0.65 and 0.69V calculated using the energies of solvation and sum of electronic and thermal free energies of $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$. The frontier orbital theory and Mülliken charges of molecules explain well the electrochemical behavior of CV at modified electrode. According to equilibrium theory the results of oxygen affecting on $DA_{(R)}$ in blood and drug are also discussed. The modified electrode was successful to determine the content of pharmaceutical DA.

## INTRODUCTION

Dopamine (DA) is one of the very important catecholamine neurotransmitters in the mammalian central nervous system, which are often monitored electrochemically in vivo with microfiber electrodes. The oxidation of these compounds is interesting, and this process occurs in the human body. Catecholamine drugs are also used to treat hypertension, bronchial asthma, organic heart disease, and are used in cardiac surgery and myocardial infarction [1, 2]. An understanding of the electrochemical reactions of dopamine is necessary to develop a method for studying their physiological function, and to aid diagnosis of some diseases, because in clinical medicine it is often desirable to develop an electroanalytical method to study electron transfer processes. Numerous observations on electrochemical behavior of dopamine and its analogs such as epinephrine have been made in many research groups [3–13]. Reaction scheme for the electrochemical oxidation of DA can be designed as




Theoretical study on the electrochemical behavior has not been reported. As are known, the electrochemical behavior of a reaction at electrode is written as: $O_1 + R_2 = O_2 + R_1$, which can be divided by two half reactions as below

$$O_1 + ne^- + mH^+ = R_1, \quad (1)$$

$$O_2 + ne^- = R_2. \quad (2)$$

The reaction (1) denotes a reaction of redox couple, and reaction (2) denotes a reaction of a reference electrode. The potential of a reference electrode is a constant at 298.15 K, 1 atm. Hence we only calculate the standard electrode potential of reaction (1), which reflects the electrochemical property.

The standard electrode potential ($E^\circ$) of half reaction for reversible redox couple with cyclic voltammetry (CV) is calculated as [14]

$$E^\circ = (E_{pa} + E_{pc})/2,$$

where $E_{pa}$ represents the potential of oxidized peak, $E_{pc}$ represents the potential of deoxidized peak.

The theoretical calculation of standard electrode potential for dopamine versus normal hydrogen electrode (NHE) can be designed as

$$DA_{(R),g} + 2e^- - 2H_g^+ = DA_{(O),g}, \quad (3)$$

$$2H_g^+ + 2e^- = H_{2,g}, \quad (4)$$

where $DA_{(O),g}$, $DA_{(R),g}$, $H^+_g$, $H_{2,g}$ represent oxidized DA, deoxidized DA, hydrogen ions and hydrogen in the gas state, respectively.

Then

$$DA_{(O),g} + H_{2,g} = DA_{(R),g}, \quad (5)$$

the transformed Gibbs energy of (5) is written as

$$\Delta_r G_1(298.15\ K) = G_{DA(R),g} - G_{DA(O),g} - G_{H2,g} =$$

$$= (\varepsilon_0 + G_{corr})_{DA(R),g} - (\varepsilon_0 + G_{corr})_{DA(O),g} - (\varepsilon_0 + G_{corr})_{H2,g},$$

where $(\varepsilon_0 + G_{corr})$ represents corrected Gibbs free energies($G$) at 298.15 K, 1 atm, which are calculated using the Gaussian 03 package.

The redox reaction in solution is designed as

$$\begin{array}{ccc} DA_{(O),g} + H_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta_r G_1} & DA_{(R),g} \\ \downarrow \Delta_r G_2 & & \downarrow \Delta_r G_3 \\ DA_{(O),solu} + H_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta_r G} & DA_{(R),solu} \end{array}$$

where $\Delta_r G_2$ and $\Delta_r G_3$ are the energies of solvation $DA_{(O)}$ of and $DA_{(R)}$ in water at 298.15 K, 1 atm, respectively.

So the standard transformed Gibbs energy of reaction in solution is written as

$$\Delta_r G(298.15\ K,\ 1\ atm) = \Delta_r G_1 - \Delta_r G_2 + \Delta_r G_3.$$

The standard electrode potential ($E^0$) of half reaction for $DA_{(O)},H^+/DA_{(R)}$ is calculated as

$$\Delta_r G(298.15\ K,\ 1\ atm) = -nFE^0,$$

where $F$ is the Faraday constant =96.485 C mol$^{-1}$, $n$ is the number of electrons transferred.

This article describes the CV at a glassy carbon electrode modified by Nafion multiwalled carbon nanotubes (Nafion-MWNTs), and discusses the electrochemical properties such as standard electrode potential.

DFT using hybrid functionals has emerged as very powerful theoretical method [15–16]. Hence, we select a B3LYP method using 6–31G ($d$, $p$) and cc-PVDZ levels to study the geometries of $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$.

## EXPERIMENTAL

*Chemicals and reagents.* Phosphate buffer solution was made up from 0.1 M $NaH_2PO_4$ and adjusted to the desired pH by adding 1 M NaOH or $HNO_3$ solution. DA and Nafion solution were from Aldrich. All solutions were prepared with twice distilled water. Multiwall carbon nanotubes (MWNTs) are from Central Normal University (China). MWNTs is depurated as it mentions in the literature [17]: MWNTs (50 mg) was dispersed in 50 cm$^3$ concentrated nitric acid (68%, analytical grade), heated for 24 h and left to stand further for 24 h at room temperature. Then the mixture solution was filtered with a PTFE membrane disc filter (1 Am pore size) under vacuum followed by washing several times with double-distilled water to neutralize. The MWNTs on membrane disc were dried in an oven at 60°C for 12 h. The sample prepared above is called acid-treated MWNTs. The peaks of 1735 and 1690 cm$^{-1}$ of the sample in the FTIR spectrum revealed that the carboxylic acid groups were present on the surface of acid-treated MWNTs.

*Electrode preparation.* A cylindrical glassy carbon electrodes (GCE), 3 mm in diameter and 50 mm in length, were used for the preparation of the modified electrodes as follows. The GCE were prepared for the experiments by polishing to gain a mirror-like appearance, first with fine wet emery papers (grain size 4000) and then with 1.0 mm and 0.3 mm alumina slurry on micro cloth pads (Buehler, USA). After the initial polishing, the GCEs were resurfaced using 0.05 mm alumina slurry. First, the GCEs were sonicated in the water twice then in 1 : 1 (v/v) isopropyl alcohol and acetonitrile (IPA + MeCN) mixture for 10 min each. A polished and cleaned GCE surface was modified by 10 ml of solution of mixture 1 mg multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) + 5 ml 1% Nafion in ethanol. For comparison with the CV of MWNTs modified electrode, a polished and cleaned GCE surface was also modified by 10 ml of solution of Nafion (5 ml 1% Nafion).

*Instrumentation.* A polarograph (Jiangsu Electrochemistry Analysis Instrument corp., China) with a MEC – 12B analytiacal software is performed for testing the electrochemical behavior. A conventional three-electrode cell. A silver chloride in 3 M KCl solution electrode, a platinum wire and the multi-walled carbon nanotubes modified GCE were used as the reference, auxiliary and working electrodes, respectively. All CV experiments were carried out at a temperature of 25°C.

## CALCULATION METHODS

All the calculations were performed by using the DFT (B3LYP) [18] with the split-polarised 6–31 ($d$, $p$) and cc-PVDZ basis sets, by using the GAUSSIAN 03 suite of programs [19]. Optimized geometries $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$ were calculated with no geometrical restriction. All optimized geometries were further examined through vibrational frequency analysis. The energies of solvation of $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$ at 298.15 K, 1 atm were calculated by the Polarized Continuum (overlapping spheres) model (PCM) of Tomasi and coworkers for analytic energies at the same levels [20–22].

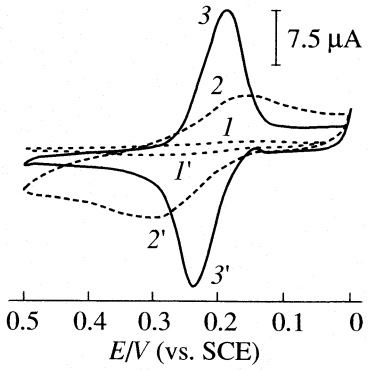



**Fig. 1.** The cyclic voltammogramms of $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L dopamine in pH 5.4 phosphate buffer; *1,1'*, at bare GCE; *2,2'*, at Nafion modified GCE(Nafion-GCE); *3,3'* at 3 Nafion multiwalled carbon nanotubes modified GCE (Nafion-MWNTs-GCE). Scanning rate: 50 mV/s.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Electrochemical investigation of dopamine at the modified GCE*

As shown in Fig. 1, in the 0.1 M phosphate buffer (pH 5.4), no redox peak appears for the bare GCE. When $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L $DA_{(R)}$ was added into the solution and the first CV scan toward positive direction was performed, a pair of redox peaks appeared at about 0.200 V ($E_{pc}$) and 0.245 V ($E_{pa}$) at the Nafion multiwalled carbon nanotubes modified GCE (Nafion-MWNTs-GCE) as well as 0.161 V ($E_{pc}$) and 0.300 V ($E_{pa}$) at Nafion modified GCE (Nafion-GCE), respectively. In comparison, the peak currents at the modified electrode are much larger than those at the bare GCE. It means the electrochemical behavior of DA can be improved by this modified electrode. Moreover, this electrochemical response has good stability, as the peaks remain unchanged after consecutive 10 CV scans. The conditional potential of $DA_{(O)}$,$H^+$/$DA_{(R)}$ estimated from the average value of anodic and cathodic peak potentials ($E$) [14], $(E_{pa} + E_{pc})/2$, were 0.222 V and 0.230 V versus Ag/AgCl corresponding to the Nafion-MWNTs-GCE electrode and the Nafion-GCE, respectively. DA is undergoing two-electron oxidation during the two processes occurring at the modified electrode.

So standard electrode potential ($E_1^\circ$) versus Ag/AgCl is written as

$$E = E_1^\circ + 0.059 \lg[H^+] \quad (25°C),$$

then

$$pH = 5.5, \quad E_1^\circ = 0.551 \text{ V (1 atm, 25°C)}$$

at (Nafion–MWNTs–GCE),

$$pH = 5.5, \quad E_1^\circ = 0.549 \text{ V (1 atm, 25°C)}$$

at (Nafion–GCE).

The standard electrode potential ($E_2^\circ$) versus normal hydrogen electrode (NHE) is given as

$$E_2^\circ = E_1^\circ + E_{Ag/AgCl(3\ M\ KCl)},$$

$$E_{Ag/AgCl(3\ M\ KCl)} = E^\circ_{AgCl/Ag} - 0.059 \lg[Cl^-] =$$

$$= 0.222 \text{ V} - 0.059 \lg 3 = 0.194 \text{ V (1 atm, 25°C)},$$

where $E^\circ_{AgCl/Ag}$ represents standard electrode potential for Ag/AgCl [23], therefore, $E_2^\circ$ is calculated as below

$$E_2^\circ = 0.517 \text{ V} + 0.194 \text{ V} = 0.74 \text{ V (1 atm, 25°C)}$$

at (Nafion–MWNTs–GCE),

$$E_2^\circ = 0.525 \text{ V} + 0.194 \text{ V} = 0.74 \text{ V (1 atm, 25°C)}$$

at (Nafion–GCE).

For compared with results of literatures, Table 1 shows the standard electrode potential calculated with

**Table 1.** Comparison of experimental standard electrode potentials taken from the literature

| Electrode | CAW-GCE [3] | $(PDDA/MWNT)_5$-GCE [4] | N-acetylcysteine SAM electrode [5] | This work | |
|---|---|---|---|---|---|
| $E_{pa}$, V | 0.44 | 0.28 | 0.31 | 0.245 | 0.300 |
| $E_{pc}$, V | 0.06 | 0.14 | 0.22 | 0.220 | 0.161 |
| pH | 6.0 | 7.0 | 5.7 | 5.5 | 5.5 |
| Reference electrode | SCE | SCE | Ag/AgCl | Ag/AgCl | Ag/AgCl |
| $(E_{pa} + E_{pc})/2$ | 0.25 | 0.21 | 0.26 | 0.232 | 0.230 |
| $E_1^0$, V | 0.60 | 0.62 | 0.60 | 0.551 | 0.549 |
| $E_2^0$, V | 0.82 | 0.84 | 0.79 | 0.74 | 0.74 |

Notes: SCE – saturated calomel electrode, CAW-GCE – GCE modifed by carbon atom wires; PDDA – diallyldimethylammonium chloride; N-acetylcysteine SAM electrode – gold electrode modified with N-acetylcysteine self-assembled monolayer.

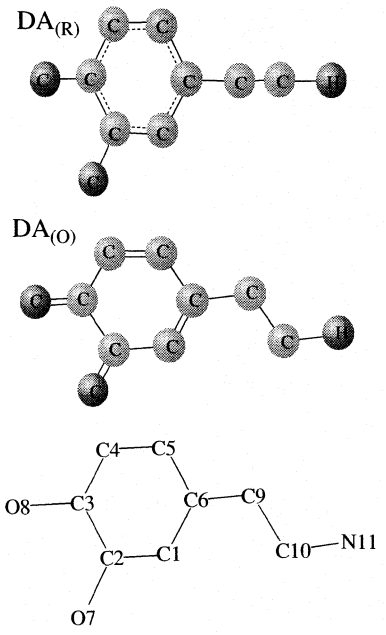



**Fig. 2.** $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$ and geometries optimized at B3LYP/6-31 G(*d*, *p*) level.

the above method, indicating that the standard electrode potential for reversible redox couple of DA at Nafion-GCE) and Nafion- MWNTs-GCE with cyclic voltammetry is in agreement with that at different modified electrodes, and the error of standard electrode potential is due to irreversible reaction with CV.

### *Geometry of DA*

The geometries and numeration of atoms in both $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$ are shown in Fig. 2. All atoms of the benzene ring with OH and O atoms in both $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$ are about in plane.

The bond lengths and bond angles of both $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$ optimized at the BLYP/6–31G (*d*, *p*) and B3PW91/cc-PVDZ levels are listed in Table 2. It can be seen from Table 2 that the bond lengths and bond angles of the same molecule at BLYP/6–31G (*d*, *p*) level are in a good agreement with those at B3PYW91/cc-PVDZ level. As follows from Table 2 the bond lengths of $C_1C_2$, $C_2C_3$, $C_3C_4$ and $C_5C_6$ in $DA_{(R)}$ are shorter than that in $DA_{(O)}$ because of the presence of two carbonyls, however, the bond lengths of $C_1C_6$, $C_2O_7$ , $C_3O_8$ and $C_4C_5$ in $DA_{(R)}$ are longer than that in $DA_{(O)}$. So the bond angles of $C_1C_2C_3$, $C_1C_2O_7$, $C_2C_3C_4$, $C_2C_3O_8$, $C_4C_3O_8$, $C_1C_6C_5$, $C_1C_6C_9$, $C_5C_6C_9$ and $C_6C_9C_{10}$ as well as the dihedral angles of $C_1C_6C_9C_{10}$ and $C_5C_6C_9C_{10}$ also change markedly with the changes of bond lengths. It is noticed that the dihedral angles of $C_1C_6C_9C_{10}$ and $C_5C_6C_9C_{10}$ in $DA_{(O)}$ are planar but close to vertical in $DA_{(R)}$, indicating that the geometry of $DA_{(O)}$ may change the active site of $DA_{(R)}$.

### *Calculated standard electrode potential*

Calculated thermochemistry values obtain with Gaussian 03 for reaction (5) are shown in Table 3, the $\Delta_r G$(298.15 K) for reaction (5) and standard electrode potential ($E°$) of half reaction for $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$ are also calculated. From Table 3 the transformed Gibbs energy of reaction (5) and standard potential calculated at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level are in agreement with obtain with calculated at B3LYP/cc-PVDZ level. The predicted standard electrode potentials of 0.65 V at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level and 0.69 V at B3LYP/cc-PVDZ level is close to the experimental values of 0.74 at pH 5.4.

### *The eigenvalues of LUMO and HOMO*

The eigenvalues of LUMO and HOMO and their energies gap reflect the chemical activity of molecule. The highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and energies gap of HOMO and LUMO for $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$ calculated at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) and at B3LYP/cc-PVDZ level are shown in Table 4 and Fig. 3.

From Table 4 and Fig. 5 the results show that the energies of LUMO of $DA_{(O)}$ are lower than that of $DA_{(R)}$

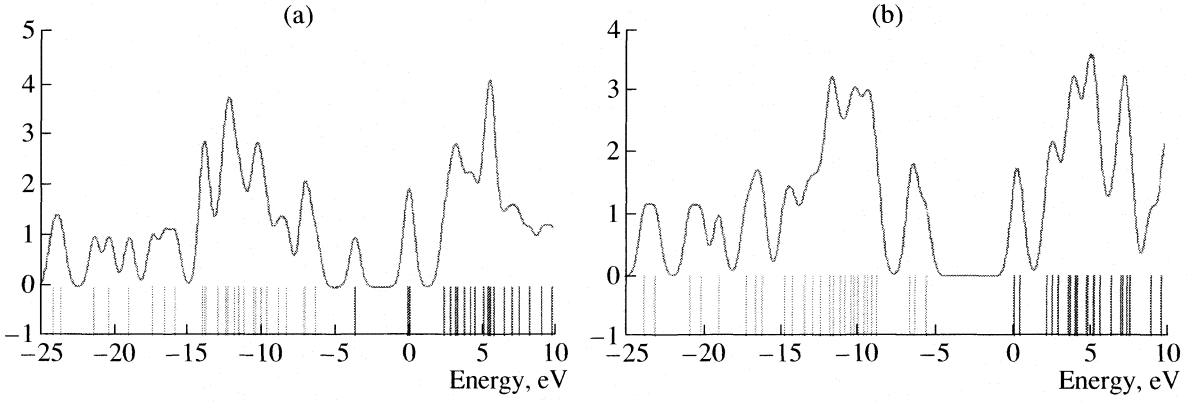



**Fig. 3.** The eigenvalues of LUMO and HOMO of $DA_{(O)}$ (a) and $DA_{(R)}$ (b) in water at B3LYP/6-31 G(*d*, *p*) level.

**Table 2.** The geometry parameter of $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$

| Compound | $DA_{(R)}$ | | $DA_{(O)}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Basis set | 6-31G(*d*, *p*) | cc-PVDZ | 6-31G(*d*, *p*) | cc-PVDZ |
| Bond length (Å) | | | | |
| R(1,2) | 1.391 | 1.393 | 1.470 | 1.472 |
| R(1,6) | 1.403 | 1.406 | 1.355 | 1.357 |
| R(2,3) | 1.406 | 1.408 | 1.557 | 1.557 |
| R(2,7) | 1.364 | 1.363 | 1.220 | 1.218 |
| R(3,4) | 1.389 | 1.391 | 1.474 | 1.476 |
| R(3,8) | 1.379 | 1.379 | 1.218 | 1.216 |
| R(4,5) | 1.398 | 1.401 | 1.348 | 1.350 |
| R(5,6) | 1.399 | 1.401 | 1.474 | 1.476 |
| R(6,9) | 1.512 | 1.512 | 1.510 | 1.510 |
| R(9,10) | 1.548 | 1.547 | 1.538 | 1.536 |
| R(10,11) | 1.463 | 1.462 | 1.461 | 1.461 |
| Angle (°) | | | | |
| A(2,1,6) | 121.1 | 121.2 | 121.7 | 121.9 |
| A(1,2,3) | 119.5 | 119.5 | 117.5 | 117.5 |
| A(1,2,7) | 120.1 | 120.2 | 122.8 | 122.8 |
| A(3,2,7) | 120.4 | 120.3 | 119.7 | 119.7 |
| A(2,3,4) | 120.1 | 120.0 | 116.7 | 116.6 |
| A(2,3,8) | 115.0 | 115.0 | 120.4 | 120.4 |
| A(4,3,8) | 124.9 | 125.0 | 123.0 | 123.0 |
| A(3,4,5) | 119.9 | 120.0 | 120.5 | 120.6 |
| A(4,5,6) | 120.8 | 120.8 | 123.6 | 123.5 |
| A(1,6,5) | 118.6 | 118.5 | 120.0 | 119.9 |
| A(1,6,9) | 120.3 | 120.3 | 123.9 | 123.9 |
| A(5,6,9) | 121.0 | 121.1 | 116.0 | 116.1 |
| A(6,9,10) | 113.1 | 113.3 | 117.0 | 117.3 |
| A(9,10,11) | 115.9 | 115.9 | 115.3 | 115.3 |
| D(6,1,2,3) | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| D(6,1,2,7) | –179.7 | –179.7 | 180.0 | 180.0 |
| D(2,1,6,5) | –0.1 | –0.0 | 0.0 | 0.0 |
| D(2,1,6,9) | –177.4 | –177.5 | 180.0 | 180.0 |
| D(1,2,3,4) | –0.1 | –0.1 | 0.0 | 0.0 |
| D(1,2,3,8) | –179.8 | –179.8 | –180.0 | –180.0 |
| D(7,2,3,4) | 179.7 | 179.7 | 180.0 | 180.0 |
| D(7,2,3,8) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| D(2,3,4,5) | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| D(8,3,4,5) | 179.8 | 179.8 | 180.0 | 180.0 |
| D(3,4,5,6) | –0.1 | –0.1 | 0.0 | 0.0 |
| D(4,5,6,1) | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| D(4,5,6,9) | 177.4 | 177.5 | 180.0 | –180.0 |
| D(1,6,9,10) | 84.9 | 84.6 | 0.0 | 0.0 |
| D(5,6,9,10) | –92.4 | –92.8 | 180.0 | 180.0 |
| D(6,9,10,11) | –179.9 | –179.9 | –180.0 | –180.0 |

and the energy gap of $DA_{(O)}$ is smaller than that of $DA_{(A)}$, therefore, the transfer of the electrons from HOMO to LUMO in $DA_{(O)}$ are easier than that in $DA_{(R)}$, the HOMO in $DA_{(R)}$ donates electrons easily, and the LUMO in $DA_{(O)}$ accepts electrons easily. As a result, the oxidation reaction occurs in $DA_{(R)}$ and reduction reaction occurs in $DA_{(O)}$. Compared with energies of HOMO and LUMO and energy gaps of both $DA_{(R)}$ and $DA_{(O)}$ in gas and water, the energy of HOMO of $DA_{(O)}$ increase and energy gap of HOMO and LUMO of $DA_{(O)}$ decreases in water, indicating that $DA_{(O)}$ in water is more active than in gas. However, the result for $DA_{(R)}$ in water is similar to that in gas.

### *Distribution of Mulliken charges*

Distribution of Mulliken charges of molecules is shown in Table 5. It is clear from Table 5 that the distribution of Mulliken charges at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level is different from that at B3LYP/cc-PVDZ level because of using different basis set (cc-PVDZ with (3*s*, 2*p*, 1*d*) orbitals and 6–31G (*d*, *p*) with (*d*, *p*) orbitals for C, O and N atoms). However, it is noticed that the Mulliken charges of N11 and C6 atoms at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level is more reliable than that at B3LYP/cc-PVDZ level, because the electronegativity of N11 atom is less than that of C6 but the Mulliken charges of N11 atom is more than that of C6. Therefore, we only discuss distribution of Mulliken charges of molecules at 6–31G (*d*, *p*) level. From Table 5 the Mulliken charges of C2 and C3 in $DA_{(O)}$ are more positive than those of C2 and C3 in $DA_{(R)}$ at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level, however, the Mulliken charges of electron-withdrawing O7 and O8 in $DA_{(O)}$ are markedly more negative than those of O7 and O8 in $DA_{(R)}$ at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) level. Furthermore, the Mulliken charges of C2, C3, O7 and O8 in water change markedly, O7 and O8 attract hydrogen ions in water; therefore, DA, as positive ion, exists in water. Hence the redox reaction of DA depends on the chares of surface of modified electrode. Compared with bare GCE, because the $-SO_3^-$ in Nafion and $-COO^-$ in MWNTs [24] attract DA the current of DA increases markedly. Thus, Nafion and MWNTs can catalyze DA.

### *Oxygen in blood and water affects on DA*

As is known, oxygen exists in our body throughout and the standard electrode potential for $O_2/H_2O$ in biological oxidation is the highest value. The free oxygen contents in human blood and water are about from 3.1 ml/L to 1.1 ml/L and 8 mg/L (1 atm), respectively [25], and the content of DA(R) in human blood is from 0 to 1 μmol/L [26]. If a couple cell of $O_2/H_2O$ and $DA_{(O)}$,$H^+/DA_{(R)}$ exist in human blood what will happen?

**Table 3.** Calculated thermochemistry values, the $\Delta_r G$ (298.15 K, 1 atm) and standard electrode potential ($E^0$)

| Compound | $DA_{(R)}$ | | $DA_{(O)}$ | | $H_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Basis set | 6-31G(*d*, *p*) | cc-PVDZ | 6-31G(*d*, *p*) | cc-PVDZ | 6-31G(*d*, *p*) | cc-PVDZ |
| $\varepsilon_0 + G_{corr}$ (Hartree) | –516.535827 | –516.551336 | –515.307719 | –515.326576 | –1.179854 | –1.175187 |
| $\Delta_r G_2$, kJ/mol | | | –41.72 | –34.61 | | |
| $\Delta_r G_3$, kJ/mol | –41.25 | –37.45 | | | | |
| $\Delta_r G_1$, kJ/mol | –126.69 | –130.15 | | | | |
| $\Delta_r G$, kJ/mol | –126.22 | –132.99 | | | | |
| $E^0$, V | 0.65 | 0.69 | | | | |

**Table 4.** The eigenvalues of LUMO and HOMO and energy gap of HOMO and LUMO

| Basis set | 6-31G(*d*, *p*) | | | | cc-PVDZ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Compound | $DA_{(O)}$ | | $DA_{(R)}$ | | $DA_{(O)}$ | | $DA_{(R)}$ | |
| State | In gas | In water | In gas | In water | In gas | In water | In gas | In water |
| $E_{HOMO}$, eV | –6.63 | –6.22 | –5.52 | –5.45 | –6.67 | –6.43 | –5.45 | –5.54 |
| $E_{LUMO}$, eV | –3.41 | –3.45 | 0.17 | 0.23 | –3.47 | –3.45 | 0.23 | 0.12 |
| $E_{LUMO} - E_{HOMO}$, eV | 3.22 | 2.77 | 5.69 | 5.68 | 3.20 | 2.98 | 5.68 | 5.66 |

The redox reaction is shown as below

$$O_2 + DA_{(R)} = H_2O + DA_{(O)},$$

the standard equilibrium constant ($K°$) of above reaction is calculated as

$$\lg K° = n(E°_{O_2/H_2O} - E°_{DA(O),\,H+/DA(R)})/0.059(25°C,\ 1\ atm,\ [H^+] = 1\ mol/L) =$$
$$= 2(1.229\ V - 0.74\ V)/0.059\ V = 16.58.$$

Thus

$$K° = 3.8 \times 10^{16},$$

this result shows that equilibrium constant of the reaction is very large.

According to equation

$$K° = \frac{([DA_{(O)}]/C°)}{(P_{O_2}/P°)([DA_{(R)}]/C°)},$$

where $C°$ of 1 mol/L and $P°$ of 1 atm represent standard content and standard pressure and $P_{O_2}$ is the part of oxygen pressure. $P_{O_2}$ is calculated as

$$P_{O_2} = nRT/V\ (1\ atm,\ 298.15\ K),$$

where $n$ is the mole number, $V$ is the volume, $T$ is the temperature and $R$ is the gas constant of 0.082 atm l $mol^{-1}$ $K^{-1}$. So the $P_{O_2}$ in human blood at 1 atm, 37°C and in water at 1 atm, 25°C is $4.00 \times 10^{-3}$ and $6.11 \times 10^{-3}$ atm. If we take the highest content of free oxygen in human blood the rate of $[DA_{(O)}]/[DA_{(R)}]$ in human blood and water is about $1.5 \times 10^{14}$ and $2.3 \times 10^{14}$, respectively.

As is known, $H_2O_2$ exists in higher pH solutions of DA, the electrode potential for $O_2/H_2O_2$ ($E°_{H_2O_2/H_2O}$ of 1.77 V more than $E°_{O_2/H_2O}$ of 1.229 V) depends on $H^+$ in solution, if DA in solution is at lower pH, the equilibrium constant ($K$) increases. Thus the stable $DA_{(R)}$ must be in neutral solution.

Although the value of $[DA_{(O)}]/[DA_{(R)}]$ is very large, $DA_{(R)}$ still exerts physiological function since many substances such as glutathione (GSH) protect $DA_{(R)}$. However, as a drug, nothing does it. So $DA_{(R)}$, as a drug, must be in pure water at lower temperature.

*Determination of DA drug*

Taking 20.0 μl (labeled 1.0 mg/ml) pharmaceutical from Tianjing Jinghui corp.(China) into 10 ml 0.1 M phosphate buffer (pH 5.4), the CV of $DA_{(R)}$ drug is similar to that as in Fig. 1. The Nafion multiwalled carbon nanotubes modified GCE presented a wide linear re-

**Table 5.** Distribution of Mulliken charge

| Basis set | 6–31G(*d*,*p*) | | | | cc-PVDZ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Compound | $DA_{(O)}$ | | $DA_{(R)}$ | | $DA_{(O)}$ | | $DA_{(R)}$ | |
| State | In gas | In water | In gas | In water | In gas | In water | In gas | In water |
| C1 | –0.0571 | –0.0520 | –0.0599 | –0.0732 | –0.0235 | –0.0118 | –0.0001 | –0.0085 |
| C2 | 0.3677 | 0.3871 | 0.3156 | 0.2960 | 0.0839 | 0.0954 | 0.04651 | 0.0267 |
| C3 | 0.3696 | 0.3982 | 0.2836 | 0.2749 | 0.0819 | 0.0943 | 0.04421 | 0.0315 |
| C4 | 0.0038 | 0.0041 | –0.0518 | –0.0326 | 0.0255 | 0.0330 | –0.0111 | 0.0105 |
| C5 | 0.0119 | 0.0675 | –0.0631 | –0.0645 | 0.0437 | 0.0848 | –0.0330 | –0.0341 |
| C6 | 0.1251 | 0.1336 | 0.1169 | 0.0991 | –0.0236 | –0.0376 | –0.0422 | –0.0676 |
| O7 | –0.4284 | –0.5047 | –0.2352 | –0.2375 | –0.1747 | –0.2282 | –0.0289 | –0.0298 |
| O8 | –0.4227 | –0.4957 | –0.2710 | –0.2397 | –0.1705 | –0.2210 | –0.0633 | –0.0311 |
| C9 | –0.0241 | 0.0199 | –0.0747 | –0.0525 | 0.0743 | 0.1061 | 0.0356 | 0.0598 |
| C10 | 0.1716 | 0.1571 | 0.1650 | 0.1552 | 0.0888 | 0.1021 | 0.087257 | 0.0748 |
| N11 | –0.1174 | –0.1150 | –0.1254 | –0.1252 | –0.0058 | –0.0171 | –0.0351 | –0.0322 |

sponse range for $DA_{(R)}$ from 0.1 up to 150 μmol/L by CV with a detection limit of 5.0 μmol/L. The repeatability of the proposed sensor evaluated in term of relative standard deviation was 3.2% for $n = 20$, and the average recovery for these samples was 105.9 (±0.1)%. The concentration of DA is 0.95 mg/ml.

## CONCLUSION

The geometries of $DA_{(O)}$ and $DA_{(R)}$ are optimized at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) and B3LYP/cc-PDVZ level. The predicted standard electrode potentials of 0.65 V at B3LYP/6–31G (*d*, *p*) and 0.69 V at B3LYP/cc-PVDZ level) are in agreement with experimental date (0.74 V at pH 5.4). The errors may be from the experimental result and the calculational methods. However, this method is a very useful to predict unknown standard potential of compounds because theoretical method is very simple and cheap. The front orbit theory and Mulliken charges of moleculer explain well on the electrochemical behavior of CV at modified electrode. According to equilibrium theory the results of oxygen affecting on $DA_{(R)}$ in blood and drug are also discussed. The Nafion multiwalled carbon nanotubes modified GCE was successful to determine the content of pharmaceutical DA.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by National Youthful Sciences Foundation of China (Grant No. 20405011) and Science Foundation of education department of Jiangsu province of China (Grant No. 04KJD150038).

## REFERENCES

1. *M.E. El-Kommos, F.A. Mohamed, A.S.K. Khedr, J. Assoc.* Anal. Chem. 73 (1990) 516.
2. *M.H. Sorouraddin, J.L. Manzoori, E. Kargarzadeh, A.M. Haji Shabani, J. Pharm.* Biomed. Anal. 18 (1998) 877.
3. *K. H. Xue, F.F. Tao, W. Xu, S.Y. Yin, J.M. Liu.* J. of Electroanal. Chem. 578 (2005) 323.
4. *M. Zhang, K. P. Gong, H.W. Zhang, L.Q. Mao.* Biosens. Bioelectron. 20 (2005) 1270.
5. *T. Liu, M.X. Li, Q.Y. Li.* Talanta 63 (2004) 1053.
6. *K.H. Xue , F.F.Tao, S.Y. Yin, W. Shen, W. Xu. Chem.* Phys. Lett. 391 (2004) 243.
7. *H. Razmi, M. Agazadeh, B. Habibi-A, J. Electroanal.* Chem. 547(2003) 25.
8. *J.M. Zen, I.L. Chen,* Electroanalysis 9 (1997) 537.
9. *C.X. Cai, K.H. Xue, Microchem.* J. 61 (1999) 183.
10. *Z.H. Wang, Q.L. Liang, Y.M. Liang, G.A. Luo,* J. Electroanal.Chem. 540 (2003) 129.
11. *A. Dalmia, C.C. Liu, R.F. Savinell, J. Electroanal.* Chem. 430(1997) 205.
12. *Z.H. Wang, J. Liu, Q.L. Liang, Y.M. Wang, G. Luo,* Analyst 127(2002) 653.
13. *C.R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Electroanal.* Chem. 543(2003) 127.
14. *J. Wang.* Analytical Electrochemistry (Second edition). A John Wiley & Sons, INC., Publication, New York. 2000. Chapter 2.
15. *G. Cottone, R. Notob, G. L. Manna.* Chem. Phys. Lett. 388 (2004) 218.
16. *Y.Z. Song, J.F. Zhou, S.J. Zi, J.M. Xie, Y.Ye. Bioorg.* & Medic. Chem.13 (2005) 3169
17. *P. Zhang, F.H. Wu, G.C. Zhao, X.W. Wei.* Bioelectrochem. 67 (2005) 109.
18. *Becke, A.D. J. Chem.* Phys.98 (1993) 5648.
19. *M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Na-*

*katsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P.Y. Ayala, K.Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

20. *R. Bonaccorsi, R. Cimiraglia, J. Tomasi.* Comput. Chem. 4(1983).
21. *J.L. Pascualahuir, E. Silla, J. Tomasi, R.J. Bonaccorsi.* Comput. Chem. 8 (1987) 778.
22. *S. Miertus, E. Scrocco, Tomasi.* Chem. phys. 55(1981) 117.
23. *D. Dobos.* Electrochemical Data, New York, 1975.
24. *P. Zhang, F.H. Wu, G.C. Zhao, X.W. Wei.* Bioelectrochem. 67 (2005) 109.
25. *T.Yao.* Physiology.Beijing(China), 2002.
26. *A.J. Downard, A.D. Roddick, A.K.M. Bond, Anal.* Chim. Acta 317 (1995) 303.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1664–1670

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.124

# КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

© 2006 г. П. А. Чернавский*, Г. В. Панкина*, А. П. Чернавский*, Н. В. Песков**, П. В. Афанасьев****, Н. С. Перов***, В. А. Теннов***, В. В. Лунин*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

**Химический факультет*

*E-mail: chern@kgemsu.ru*

***Факультет вычислительной математики и кибернетики*

****Физический факультет*

*****Institut de Recherche sur la Catalyse, Villeurbanne, France*

Поступила в редакцию 14.12.2005 г.

Установлено, что в процессе низкотемпературного окисления наночастиц Co проявляются размерные эффекты обусловленные, по-видимому, преимущественным образованием зародышей оксидной фазы на реберных и вершинных атомах нанокристаллов Co. Обнаружено, что начальная скорость окисления пропорциональна степени покрытия поверхности наночастиц атомарным кислородом. Показано, что результаты магнитного метода определения размеров наночастиц Co хорошо согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование кинетики низкотемпературного окисления металлов – необходимое условие прогресса в таких современных технологиях как порошковая металлургия, топливные элементы, композиционные материалы, гетерогенный катализ и т. д. Образование тонких оксидных пленок на поверхности металлов давно служит предметом исследования [1–3], однако, из-за сложности протекающих при этом процессов механизм и кинетика роста пленок остаются во многом неясными [2].

В общем виде процесс образования тонких оксидных пленок на поверхности металла можно представить как последовательность стадий адсорбции кислорода и роста зародышей оксидной фазы. Росту трехмерных зародышей предшествует диссоциативная адсорбция кислорода с последующим образованием двумерных зародышей оксидной фазы. Затем следует коалесценция двумерных зародышей с образованием двумерных островков оксида. Образование трехмерных зародышей, в конечном счете, лимитируется транспортом ионов через слой оксида под действием электрического поля, как это предполагается в теории Кабрера–Мотта (КМ). В теории КМ за быстрым нелинейным процессом диффузии ионов следует медленный процесс туннелирования электронов [1].

Справедливость этой модели, однако, ограничена толщиной пленки, равной эффективной длине туннелирования электронов, т.е. порядка нескольких нанометров. Позже в теорию КМ было включено дополнение, учитывающее термоионную эмиссию, увеличивающую толщину пленки до 10 нм [3]. Позднее теория была усовершенствована Фромхольдом до толщин пленки более 20 нм [4]. За последние годы умножились доказательства того, что скорость окисления лимитируется процессами, происходящими на поверхности раздела оксид – кислород. Например, в [5] показано, что изменения работы выхода электрона при низкотемпературном окислении меди можно объяснить поверхностной реакцией типа диссоциативной адсорбции.

Экспериментальная проверка теоретических моделей затруднена отсутствием достаточно чувствительных методов исследования кинетики низкотемпературного окисления наночастиц металлов. Большинство используемых методов исследования поверхности и, в частности, кинетики низкотемпературного окисления, требуют пониженного давления, при котором эффективная толщина оксида составляет 2–3 атомных слоя. Авторами [6] применен метод кварцевого микробаланса, в котором рабочим элементом служит пластина пьезоэлектрика с нанесенной пленкой металла. При помощи этого метода можно исследовать кинетику образования тонких пленок оксидов на плоской поверхности металла. Для исследования процесса образования тонких пленок $Cu_2O$ в работе [7] был использован метод эллипсометрии. Однако перечисленные методы неприменимы в случае наночастиц металла, расположенных в матрице пористого носителя. Для экспериментального исследования кинетики формирования тонких оксидных слоев на поверхности наночастиц Ni в

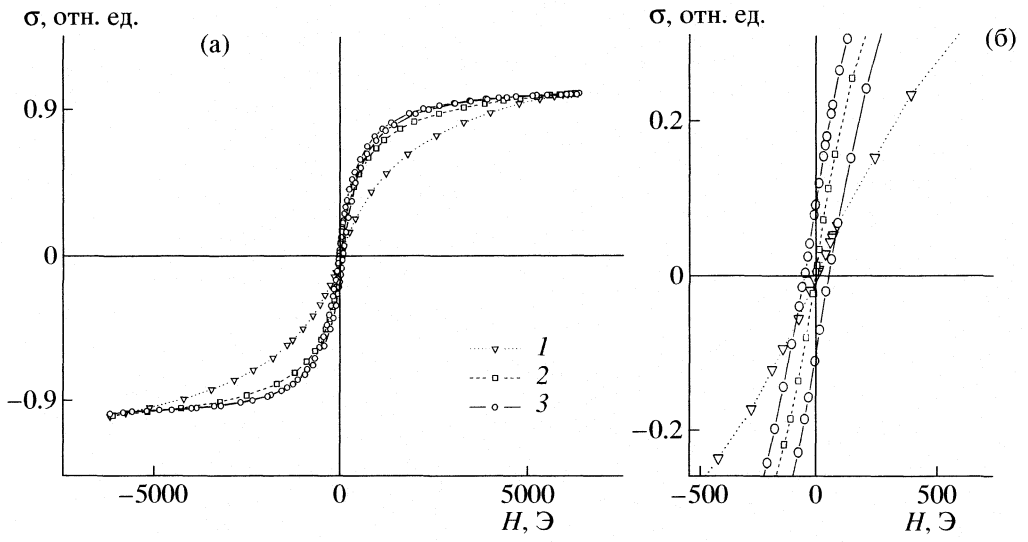



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности от внешнего поля для образцов 4С (*1*), 7С (*2*) и 14С (*3*) после восстановления при 973 K.

работе [8] был использован метод термогравиметрии, который, однако, обладает ограниченной точностью в области низких температур. В настоящей работе для исследования кинетики окисления наночастиц Co использован метод непрерывного измерения намагниченности непосредственно в процессе изотермического окисления в диапазоне температур от 283 до 373 K.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты для исследования получали традиционным методом пропитки носителя раствором нитрата Co заданной концентрации. В качестве носителей использовали активированный уголь марки БАУ с удельной поверхностью ~$10^3$ $м^2/г$. После пропитки препараты сушили в токе воздуха при 353 K в течение 4 ч. Таким образом были приготовлены образцы, содержащие 3.7, 6.6 и 14.3 мас. % Co, ниже обозначаемые как 4С, 7С и 14С. Концентрацию Co в образцах определяли спектрофотометрическим методом.

Непосредственно перед экспериментом образцы восстанавливали в токе водорода. В качестве реактора использовали измерительную ячейку вибрационного магнитометра, представляющую собой проточный микрореактор объемом 0.5 мл. Масса исследуемого образца составляла $2.6 \times 10^{-2}$ г. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co. Восстановление проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 9 K/мин до 973 K при скорости потока водорода 60 $см^3$/мин. Полноту восстановления контролировали по изменению намагниченности. Для всех исследованных образцов степень восстановления была не ниже 0.95. После достижения постоянного значения намагниченности исследуемый образец охлаждали до 283 K в токе Ar особой чистоты.

Окисление проводили в смеси $O_2$ + He при атмосферном давлении в изотермическом режиме. Парциальное давление кислорода варьировали, изменяя отношение $O_2$/He. Скорость потока смеси $O_2$ + He составляла 100 $см^3$/мин.

Измерения коэрцитивной силы $H_c$ и остаточной намагниченности проводили при 283 K. Намагниченность насыщения $\sigma_s$ определяли методом экстраполяции к бесконечному полю в координатах $1/H$–$\sigma_s$. Максимальная напряженность поля составляла 6.3 кЭ. Напряженность магнитного поля определяли при помощи измерителя магнитной индукции РШ1-10.

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили после окисления частиц металлического кобальта до $Co_3O_4$ (при 673 K) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследуемый образец в виде суспензии в этаноле наносили на углеродную пленку, расположенную на медной микросетке. Обработку электронно-микроскопических снимков для получения функций распределения частиц Co по размерам проводили при помощи специально разработанной для этой цели программы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Определение размера частиц Co*

Размеры частиц Co определяли двумя независимыми методами – просвечивающей электронной микроскопии и магнитной гранулометрии [9]. Метод магнитной гранулометрии основан на измерении зависимости намагниченности от вели-

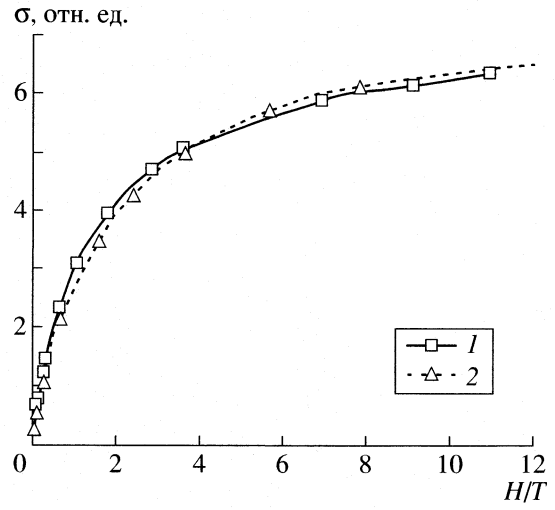



**Рис. 2.** Зависимости намагниченности от отношения *H/T* для образца 7С при 283 (*1*) и 573 K (*2*).

чины поля. На рис. 1 приведены зависимости намагниченности от внешнего поля для образцов 4С, 7С и 14С после восстановления при 973 K. На рис. 2 приведена зависимость намагниченности от отношения *H/T* для 7С. Совпадение кривых намагничивания, полученных при двух различных температурах свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии частиц кобальта в образце 7С. Аналогичную зависимость намагниченности от отношения *H/T* обнаруживает также образец 4С. Из рис. 1 видно, что в образцах 4С и 7С коэрцитивная сила и остаточная намагниченность равны нулю, а для образца 14С коэрцитивная сила $H_c \approx 50$ Э. Это также указывает на суперпарамагнитное состояние частиц Со в образцах 4С и 7С.

Поведение суперпарамагнитных частиц в магнитном поле описывается уравнением Ланжевена [10]:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_\infty} = \mathrm{cth}\left(\frac{I_s H_i V}{3kT}\right) - \frac{3kT}{I_s H_i V}, \qquad (1)$$

где $\sigma_i$ – намагниченность, соответствующая величине магнитного поля $H_i$, $\sigma_\infty$ – намагниченность насыщения, $I_s$ – удельная намагниченность насыщения металлического Со, $V$ – средний объем частицы. Расчет параметров $\sigma_\infty$ и $V$ был проведен методом нелинейной регрессии с использованием стандартных программных средств. Получены следующие значения средних размеров частиц: 4 нм для 4С и 6 нм для 7С. Что касается образца 14С, то, как следует из данных рис. 1, в этом случае остаточная намагниченность и коэрцитивная сила не равны нулю, и, следовательно, в системе присутствуют ферромагнитные частицы. Наличие гистерезиса может свидетельствовать о присутствии в системе как однодоменных, так и многодоменных ферромагнитных частиц.

Для ответа на вопрос, какой именно тип частиц преобладает в исследуемых системах, мы воспользовались следующим методическим приемом. Известно [11], что зависимость коэрцитивной силы $H_c$ от размера частиц ферромагнетика имеет вид кривой с максимумом. Для Со максимум $H_c$ соответствует размеру ~20 нм (однодоменные частицы) [12]. При уменьшении размера частиц от 20 нм наблюдается резкое уменьшение $H_c$. При переходе в суперпарамагнитное состояние величина $H_c$ обращается в ноль. Для частиц, размер которых $\geqslant$20 нм (многодоменные частицы), с увеличением размера частиц также наблюдается уменьшение $H_c$, но до некоторого предела, соответствующего массивному металлу. С другой стороны, при низкотемпературном окислении ($T_{ox} <$ 600 K) наблюдается уменьшение размера металлического ядра частицы за счет образования оксидной пленки. Таким образом, в исследуемой системе в результате окисления происходит уменьшение максимального размера частиц Со.

В соответствии с изложенным, коэрцитивная сила в результате окисления частиц Со будет увеличиваться в случае, если система содержит частицы, размер которых $\gtrsim$20 нм, или уменьшаться, если система состоит из частиц размерами $\leqslant$20 нм.

После восстановления образец 14С подвергли окислению так, что намагниченность уменьшилась на ~20%. Измерение показало, что окисление привело к заметному уменьшению коэрцитивной силы, и, следовательно, можно допустить, что в исследуемой системе не содержится многодоменных частиц. В этом случае для анализа распределения частиц по размерам можно воспользоваться уравнением [13]

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r/\sigma_s, \qquad (2)$$

где $\gamma$ – доля суперпарамагнитных частиц, $\sigma_r$ – остаточная намагниченность, $\sigma_s$ – намагниченность насыщения. Расчет показал, что для восстановленного образца 14С доля суперпарамагнитных частиц составляет 0.83.

Оценка верхней границы размеров суперпарамгнитных частиц при 283 K может быть проведена с использованием уравнения:

$$KV = 30kT, \qquad (3)$$

где $K$ – константа анизотропии для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки Со, равная $5 \times 10^6$ эрг/см$^3$ [14], а $V$ – объем частицы. Наибольший диаметр суперпарамагнитных частиц, удовлетворяющий уравнению (3) при 283 K (температура, при которой проводились измерения), составляет ~7.6 нм. Измерения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности показали, что 83 мас. % частиц в образце 14С суперпарамагнитны, а остальные 17 мас. % имеют размер

от ~7.6 до ~20 нм и представляют собой однодоменные ферромагнитные частицы. Средний размер частиц в данном случае определить не представляется возможным, однако, можно утверждать, что размер частиц, по крайней мере, больше 6 нм. Для оценки среднего размера мы предположили, что размер частиц пропорционален концентрации металла [13], и в таком случае, зная средний размер частиц Co в образцах 4C и 7C, можно оценить размер частиц в 14C. Расчет показал, что для 14C он составляет ~10 нм.

Распределение частиц Co по размерам, с учетом отношения мольных объемов $Co_3O_4$ и Co ($d_{Co} = 0.75 d_{Co_3O_4}$), находили из анализа электронно-микроскопических фотографий. На рис. 3 приведены распределения по размерам частиц Co для образцов 7C и 14C. Видно, что средние размеры частиц (6.4 и 12.5 нм соответственно), определенные из магнитных измерений, находятся в удовлетворительном согласии с данными электронной микроскопии. Для образца 4C из электронно-микроскопических данных следует, что средний размер частиц составляет 5 нм, что также согласуется с магнитными измерениями (4 нм). Незначительное превышение средних размеров, полученных из данных микроскопии, над результатами магнитных измерений можно отнести на счет образования агрегатов из более мелких частиц, которые на микрофотографиях выглядят как одна частица.

### *Окисление наночастиц Co*

При 283 K на поверхности Co образуется сравнительно хорошо упорядоченная пленка оксида с кристаллической структурой, близкой к кубической (ГЦК) фазе CoO [15]. CoO – антиферромагнетик, поэтому в процессе окисления наблюдается уменьшение намагниченности. На рис. 4 приведена зависимость доли (от общего количества металлического Co в образце) окисленного Co от времени при 283 K и $p_{O_2}$ = 7.5 Торр, для образцов 4C, 7C и 14C. Наблюдаются два различающихся по скорости временных этапа процесса окисления. Первый быстрый этап завершается приблизительно на десятой секунде, а затем процесс замедляется. Из экспериментальных данных следует, что начальная скорость окисления уменьшается с ростом размера частиц Co. Уменьшение скорости можно было бы отнести к уменьшению удельной поверхности частиц с ростом диаметра, однако, элементарный расчет показывает, что с учетом степени восстановления Co до металла, концентрации Co и размера частиц удельная поверхность незначительно увеличивается в ряду 4C, 7C и 14C от 6.2 м$^2$/г для 4C до 9 м$^2$/г для 14C.

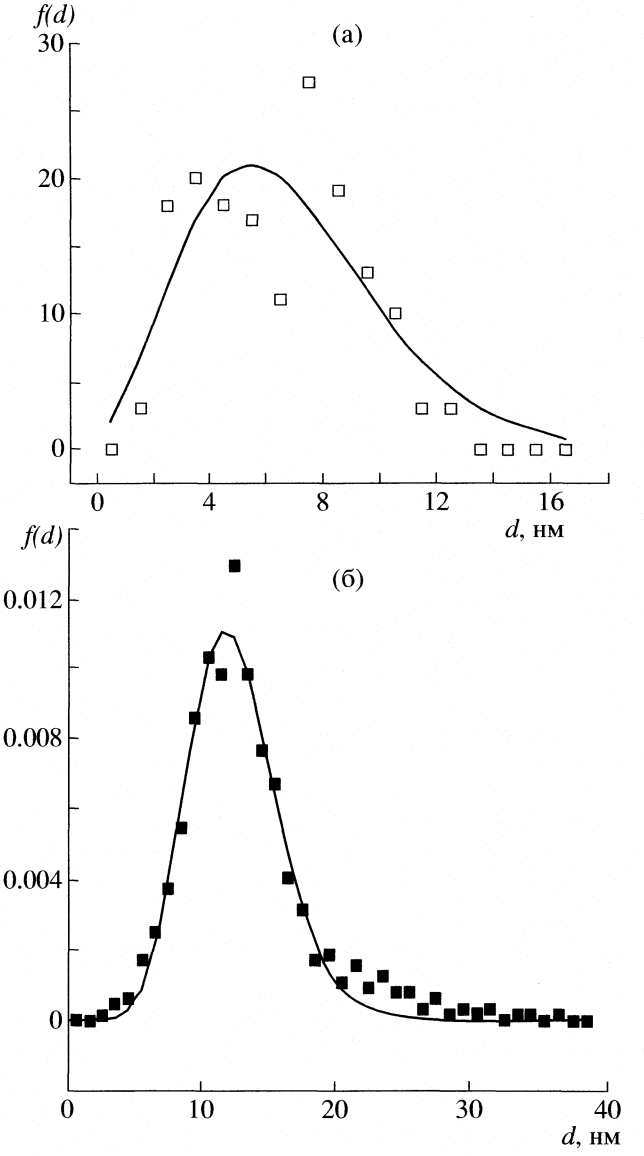



**Рис. 3.** Распределения по размерам частиц Co для образцов 7C (а) и 14C (б).

Начальная скорость топохимической реакции определяется скоростью образования зародышей новой фазы (оксида в нашем случае), которая, в свою очередь, пропорциональна количеству потенциальных центров зародышеобразования. Запишем выражение для начальной скорости в виде произведения:

$$W(d, t) = z_0 s f(k_i, p_{O_2}, T, dN/dt, w), \qquad (4)$$

где $d$ – диаметр частиц, $t$ – время, $z_0$ – число потенциальных центров зародышеобразования, $s$ – удельная поверхность частиц Co, $f$ – функция параметров и переменных топохимического процесса, не зависящая от размера частиц, $k_i$ – константы скорости адсорбции и десорбции кислорода, $p_{O_2}$ – парциальное давление кислорода, $T$ – температура,

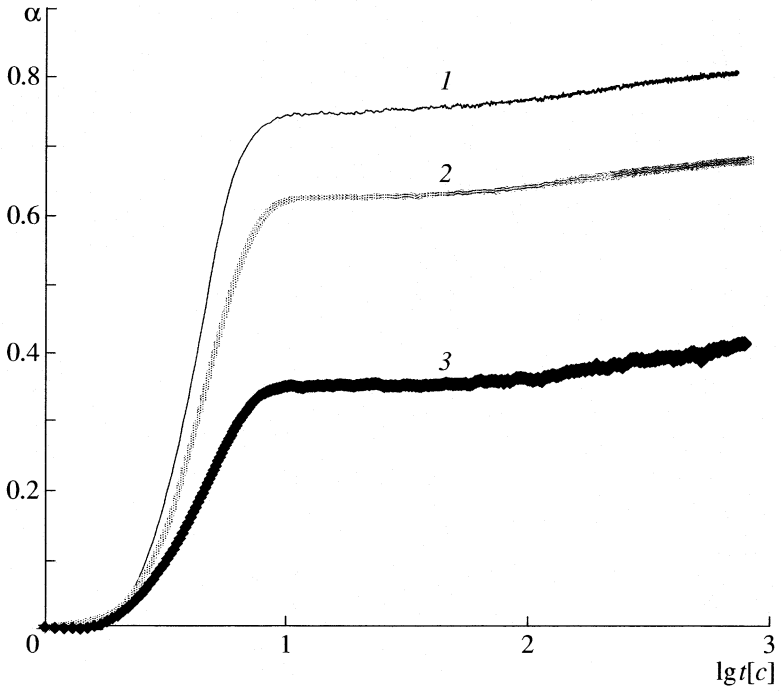



**Рис. 4.** Зависимости доли окисленного Co(α) от времени при 283 K и $p_{O_2}$ = 7.5 Торр для образцов 4C (*1*), 7C (*2*) и 14C (*3*).

$dN/dt$ – скорость зародышеобразования, $w$ – скорость роста зародышей. Мы предполагаем, что перечисленные параметры и переменные не зависят от размера частиц, по крайней мере, до момента перекрывания растущих зародышей оксидной фазы.

На основании многочисленных экспериментальных данных [16] можно предположить, что потенциальными центрами зародышеобразования служат атомы, расположенные на вершинах и ребрах кристаллита. Если допустить, что концентрация центров зародышеобразования пропорциональна отношению количества атомов на ребрах наночастицы к общему количеству атомов на поверхности частицы, то с уменьшением размера частиц будет наблюдаться рост концентрации потенциальных центров зародышеобразования. Согласно данным [17], наночастицы Co имеют ГЦК-структуру и представляют собой кубооктаэдры с диаметром эквивалентной сферы $d_э = 1.105\, d_{ат} N_T^{1/3}$, где $d_{ат} = 0.25$ нм – эффективный диаметр атома Co, а $N_T$ – количество атомов в частице [18]. Количество атомов на ребрах, а также общее число поверхностных атомов как функция размера частицы могут быть определены при помощи алгоритмов, предложенных в работе [18].

Ниже приведена зависимость начальной скорости окисления ($W$, отн. ед.) от произведения $z_0 s$, отн. ед. ($s$ – удельная поверхность для частиц данного размера, а $z_0$ – концентрация "реберных" атомов для этих частиц, которая определяется как отношение количества "реберных" атомов к общему количеству поверхностных атомов в кубооктаэдре с заданным диаметром эквивалентной сферы):

| $z_0 s$ | 0.8 | 0.96 | 1.2 |
|---|---|---|---|
| $W$ | 0.07 | 0.13 | 0.18 |

Из приведенных данных следует, что начальная скорость окисления увеличивается с ростом концентрации "реберных" атомов.

Скорость зародышеобразования при окислении металла, очевидно, должна зависеть от парциального давления кислорода. На рис. 5 приведены зависимости степени превращения в процессе окисления Co в образце 7C от времени при 283 K для различных парциальных давлений кислорода. Видно, что скорость окисления существенно зависит от давления кислорода. Зависимость начальной скорости окисления от $p_{O_2}$ приведена на рис. 6. Пунктиром на рис. 6 обозначена эмпирическая функция $f(p_{O_2})$, наилучшим образом отражающая зависимость начальной скорости окисления от давления кислорода. Проведенный анализ показал, что $f(p_{O_2})$ имеет вид

$$f(p_{O_2}) = p_{O_2}^{1/2}/(a + p_{O_2}^{1/2}),$$

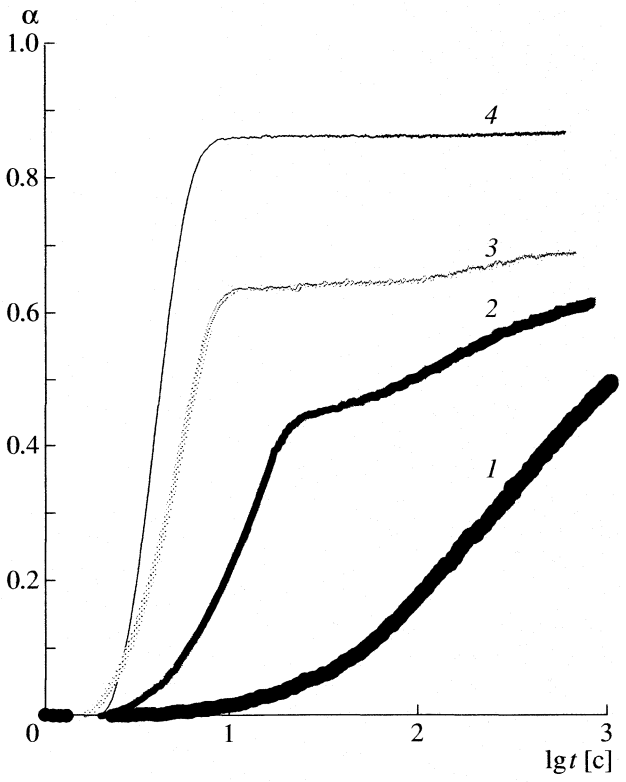



**Рис. 5.** Зависимости степени превращения в процессе окисления Co в образце 7C от времени при 283 K для различных парциальных давлений кислорода: *1* – 0.045, *2* – 0.75, *3* – 7.5, *4* – 75 Торр.

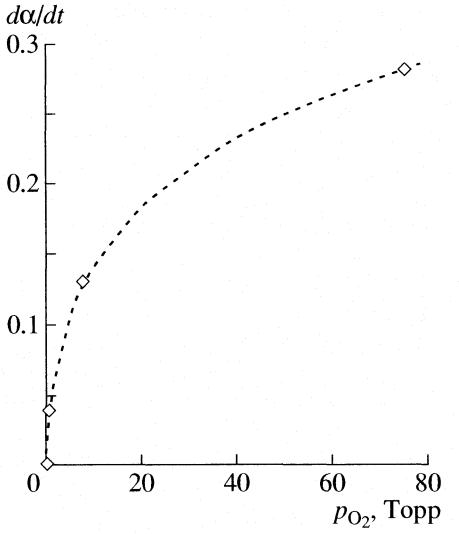



**Рис. 6.** Зависимость начальной скорости окисления Co от $p_{O_2}$, пунктир – эмпирическая функция $f(p_{O_2})$.

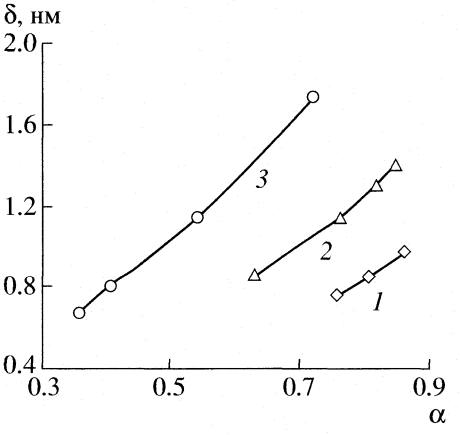



**Рис. 7.** Зависимости толщины оксидного слоя от степени превращения для образцов 4C (*1*), 7C (*2*) и 14C (*3*) для момента времени, соответствующего переходу от "быстрой" стадии процесса к "медленной".

т.е. представляет собой изотерму диссоциативной адсорбции кислорода. Таким образом, начальная скорость окисления пропорциональна степени покрытия поверхности металла атомарным кислородом. При малых парциальных давлениях кислорода ($p_{O_2} < 0.75$ Торр) с ростом температуры наблюдается незначительное уменьшение начальной скорости, что также подтверждает "ленгмюровский" характер адсорбции [19].

При давлениях кислорода выше 0.75 Торр начальная скорость окисления практически не зависит от температуры, однако, степень превращения, при которой наблюдается переход от "быстрой" стадии к "медленной", увеличивается с ростом температуры. Другими словами, с повышением температуры растет толщина оксидной пленки, формирующейся в процессе "быстрой" стадии окисления. Если допустить, что в процессе окисления образуется сферический слой оксида, то можно показать (модель сжимающейся сферы), что толщина оксидного слоя δ может быть выражена как функция радиуса частицы $r$ и степени превращения α в виде:

$$\delta = r[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]. \qquad (5)$$

С учетом изменения объема в результате образования слоя оксида CoO выражение (5) необходимо переписать в виде:

$$\delta = r\left(1 - \left[1.48\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + 1\right]^{-1/3}\right), \qquad (6)$$

где 1.48 – отношение плотностей Co и CoO.

На рис. 7 приведена зависимость толщины оксидного слоя от степени превращения для образцов 4C, 7C и 14C для момента времени, соответствующего переходу от "быстрой" стадии процесса к "медленной". Обращает на себя внимание тот факт, что толщина оксидного слоя в момент перехода зависит от парциального давления кислорода, как это следует из данных, приведенных на

рис. 5. Аналогичные результаты были получены в работе [20] на примере образования тонких пленок оксида на никеле при 308 K.

Обнаруженная зависимость толщины оксидного слоя от давления кислорода на "медленной" стадии развития процесса подтверждает правомочность теоретической модели, предложенной Фроммом и Мартином [6], в которой предполагается, что туннельный электронный ток, а также ионный поток возрастают с ростом парциального давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП, шифр 2005 РИ-25.0/001/025 и РИ-112/001/056.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mott N.F.* // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 472.
2. *Martin M., Fromm E.* // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 258. P. 7.
3. *Cabrera N., Mott N. F.* // Rep. Prog. Phys. 1948. V. 12. P. 163.
4. *Fromhold A.T., Cook E.L.* // Phys. Rev. 1967. V. 163. P. 650.
5. *Boggio J.E.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 4738.
6. *Martin M., Mader W., Fromm E.* // Thin Solid Films, 1994. V. 250. P. 61.
7. *Rauh M., Wibmann P.* // Ibid. 1993. V. 228. P. 121.
8. *Karmhag R., Niklasson G.A.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 1186.
9. *Bean C.P., Jacobs I.S.* // Ibid. 1956. v. 27. P. 1448.
10. *Ивановский В.И., Черникова Л.А.* Физика магнитных явлений. М.: Изд-во, МГУ. 1981. С. 220.
11. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.
12. *Sort J., Surinach S., Munoz J. S. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 68. P. 014421.
13. *Barbier A., Tuel A., Arcon I. et al.* // J. Catal. 2001. V. 200. p. 106.
14. *Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 11527.
15. *Bodker F., Morup S., Charles S.W., Linderoth S.* // J. Magnetism and Magnetic Mater., 1999. V. 196-197. P. 18.
16. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир.1972. С. 554.
17. *Gong W., Li H., Zhao Z., Chen J.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 5119.
18. *Van Hardeveld R., Van Montvoort A.* // Surf. Sci. 1969. V. 15. P. 189.
19. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 1148.
20. *Cichy H., Fromm E.* // Thin Solid Films, 1991. V. 195. P. 147.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1671–1673*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 547.26:[544.723.2:542.92'43]*

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ХЕМОСОРБЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА РАСТВОРОМ ДИТИОНИТА НАТРИЯ

**© 2006 г. С. В. Алеева*, Г. В. Чистякова*, С. А. Кокшаров*, Ю. В. Поленов****

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

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: sva@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2005 г.

С помощью анализа свойств раствора едкого натра (0.0316 моль/л) и реакционной способности реагентов при аэробном окислении дитионита натрия в температурном диапазоне 283–353 K произведена оценка изменения движущих сил многостадийного межфазного переноса атмосферного кислорода, лимитирующего кинетику превращений. Установлено, что нагрев ускоряет адсорбцию газа поверхностью жидкости в 18 раз, в 2 раза снижает растворимость кислорода и в 5 раз повышает скорость диффузии его молекул, что в совокупности интенсифицирует поглощение окислителя из воздуха в 8 раз.

Аэробное окисление растворов восстановителей, в частности, дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ (ДТН) представляет собой сложный процесс, включающий протекание ряда последовательных стадий:

$$(O_2)_{atm} \xrightarrow{k_l^0} (O_2)_{ads} \xrightarrow{c_{K(s)}} (O_2)_{solv} \xrightarrow{D_K} \longrightarrow (O_2)_{abs} \xrightarrow{k} (O_2)_{ox} \qquad (1)$$

– проникновение атмосферного кислорода в раствор через границу раздела фаз (адсорбция), чему препятствует поверхностное сопротивление жидкости;

– сольватация молекул газа в поверхностном слое жидкости, регулируемая уровнем его растворимости при определенных условиях;

– перенос растворенного кислорода в зону химической реакции, определяемый диффузионной проницаемостью системы (абсорбция);

– окислительно-восстановительная реакция между реагентами.

Для описания кинетики поглощения окислителя раствором может быть применена пленочная модель массообмена на границе раздела фаз, модифицированная с учетом протекания бимолекулярной химической реакции [1, 2]. Интенсификация межфазного переноса кислорода под влиянием взаимодействия реагентов, осуществляемого в тонком приповерхностном слое, учитывается в модели введением коэффициента ускорения φ, величина которого зависит от реакционной способности восстановителя и содержания его в растворе:

$$\varphi = W_s^{red}/W_s^0 = f(k, c_{red}),$$

где $W_s^{red}$ и $W_s^0$ – скорость поверхностного поглощения кислорода соответственно раствором восстановителя и растворителем в отсутствие химической реакции (т.е. при концентрации восстановителя $c_{red} = 0$), моль/(м$^2$ с), $k$ – константа скорости реакции восстановителя с кислородом, л/(моль с).

Вместе с тем коэффициент ускорения φ определяется структурными свойствами жидкости, что позволяет связать его с характеристиками движущих сил каждой из стадий хемосорбционного процесса:

$$\varphi = f(k_l^0, c_{K(s)}, D_K, k),$$

$$k_l^0 = W_s^0/(c_{K(s)} - c_{K(V)}),$$

$$Y^0 = D_K c_{K(s)} (W_s^0)^{-1},$$

где $k_l^0$ – коэффициент массоотдачи на границе раздела фаз, м/с, $c_{K(s)}$ и $c_{K(V)}$ – концентрация кислорода соответственно в поверхностном слое и в объеме раствора, моль/л, $c_{K(V)} = 0$, $D_K$ – коэффициент диффузии кислорода в растворе, м$^2$/с; $Y^0$ – толщина реакционного слоя, м.

С помощью аналитических решений модели возможно проведение оценки влияния внешних факторов или изменения внутреннего состояния системы на динамику процесса в целом и отдельных его стадий. В частности, в работе [3] дифференцирован вклад изменения растворимости кислорода при окислении ДТН в водно-спиртовых растворах. Нагрев растворов ДТН оказывает разнонаправленное влияние на характеристики отдельных стадий межфазного переноса кислорода,

Экспериментальные данные и результаты расчета кинетических характеристик изотермического поглощения атмосферного кислорода раствором NaOH (pH 12.5)

| $T$, K | $c_{K(s)} \times 10^3$, моль/л | η, сП | $D_K \times 10^9$, м$^2$/с | $W_s^0 \times 10^6$, моль/(м$^2$ с) | $k_1^0 \times 10^6$, м/с | $Y^0 \times 10^4$, м |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 283 | 1.674 | 1.470 | 1.392 | 1.1 | 0.657 | 21.2 |
| 288 | 1.510 | 1.264 | 1.648 | – | – | – |
| 293 | 1.353 | 1.089 | 1.947 | 2.1 | 1.552 | 12.6 |
| 298 | 1.250 | 0.938 | 2.298 | – | – | – |
| 303 | 1.138 | 0.835 | 2.626 | 3.2 | 2.812 | 9.3 |
| 313 | 1.004 | 0.675 | 3.355 | 4.2 | 4.183 | 8.0 |
| 323 | 0.868 | 0.561 | 4.165 | 5.3 | 6.106 | 6.9 |
| 333 | 0.823 | 0.477 | 5.050 | 6.5 | 7.898 | 6.4 |
| 343 | 0.788 | 0.411 | 6.037 | – | – | – |
| 353 | 0.759 | 0.360 | 7.094 | 8.9 | 11.726 | 6.1 |

что обуславливает высокую научно-практическую значимость вычленения их вклада в суммарные кинетические показатели хемосорбционного процесса при варьировании температуры системы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику взаимодействия ДТН с кислородом в водно-щелочном растворе (0.0316 моль/л) изучали спектрофотометрическим методом по изменению поглощения дитионит-иона $S_2O_4^{2-}$ ($\lambda_{max}$ 315.5 нм, $\varepsilon = 10^4$ л/(моль см)) [2]. Скорость химической реакции с растворенным $O_2$ оценивали при смешивании растворов едкого натра и ДТН в кювете спектрофотометра Specord M40 с использованием программы анализа кинетики быстрых реакций (шаг регистрации 0.2 с), которая обеспечивает автоматизированное определение порядка и константы скорости окисления ДТН. Оценку скорости поглощения атмосферного кислорода проводили для растворов с концентрацией $c_{red} = (0.5–7.5) \times 10^{-4}$ моль/л по изменению количества ДТН в термостатируемых (±0.1 K) пробирках с учетом их объема и площади контакта раствора с атмосферой. Значение $W_s^0$ определяли экстраполяцией концентрационной зависимости $W_s^{red} = f(c_{red})$ на $c_{red} = 0$.

Анализ изменения содержания растворенного кислорода в растворе едкого натра осуществляли с помощью метода Винклера [4]. Коэффициенты диффузии кислорода определены с учетом рекомендаций [5] по экспериментальным данным изменения вязкости растворителя из соотношения

$$D_K = [7.4 \times 10^{-8}(Am)^{0.5}T]/(V_0^{0.6}\eta),$$

где $A$ – параметр ассоциации растворителя (для воды $A = 2.6$), $m = 18$ – молекулярная масса воды, $T$ – температура, K, $V_0 = 25.6$ см$^3$/моль – мольный объем раствора при нормальной температуре кипения [5], η – динамическая вязкость растворителя, сП.

Вискозиметрические исследования выполнены на установке с капиллярным вискозиметром Оствальда. Системы ультратермостатирования и автоматического отсчета времени истечения жидкости обеспечили измерение кинематической вязкости со средней квадратичной погрешностью для десяти параллельных опытов не более $0.1 \times 10^{-5}$ м$^2$/с. Для расчета динамической вязкости плотность растворов определяли пикнометрическим методом.

Итоговые результаты анализа объединены в таблице.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическое взаимодействие ДТН и растворенного кислорода в интервале температур 283–333 K описывается кинетическим уравнением первого порядка по обоим реагентам

$$W_R = dc_{red}/d\tau = kc_Kc_{red}. \quad (2)$$

Кинетические характеристики Red–Ox-процесса представлены на рисунке. Нарастание значения $k$ в указанном температурном интервале более чем в 400 раз позволяет утверждать, что заключительная стадия хемосорбции по схеме (1) является наиболее активируемым этапом при нагревании системы. Несмотря на иллюстрируемое в таблице двухкратное уменьшение равновесного кислородосодержания растворителя, скорость химической реакции $W_R$ значительно превосходит интенсивность межфазного массопереноса окислителя, лимитирующего процесс.

В интегральной форме уравнение (2) принимает следующий вид [6, с. 19]:

$$X^{-1} - 1 = kc_Ku\tau$$

– для стехиометрических концентраций,

$$\ln\{(X + \beta)X^{-1}(1 + \beta)^{-1}\} = kc_Ku\tau$$

– для нестехиометрических концентраций,

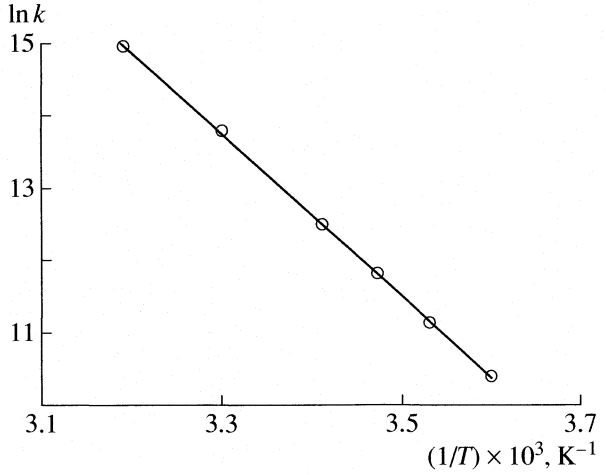
где $\beta = [(c^0_{red}\nu_K)/c^0_K\nu_{red}] - 1$, $X = c_K/c^0_K$, $u = \nu_{red}/\nu_K$, $c^0_K$ и $c^0_{red}$ – начальные концентрации реагентов, $\nu_K$ и $\nu_{red}$ – стехиометрические коэффициенты, $\tau$ – продолжительность окисления.

По приведенным уравнениям нетрудно определить, что при 293 K и эквимолекулярных исходных концентрациях ДТН и кислорода, равных растворимости последнего ($1.353 \times 10^{-3}$ моль/л), содержание реагентов меняется в 1000 раз в течение 2.79 с после начала реакции, а при 333 K – по истечении $4.34 \times 10^{-2}$ с. Эквивалентное ускорение процесса при температуре 293 K обеспечивает 100-кратное повышение содержания ДТН. Столь быстро расходование восстановителя при окислении кислородом, сорбируемым из воздуха, не происходит лишь потому, что взаимодействие протекает только в объеме тонкого приповерхностного слоя, подпитываемого снизу новыми порциями ДТН.

Приведенные в таблице данные вискозиметрического эксперимента свидетельствуют о четырехкратном снижении динамической вязкости системы при нагревании от 283 до 353 K, что обеспечивает ускорение стадии диффузионного переноса окислителя в растворе в 5.1 раза. Следовательно, темпы роста движущих сил третьей стадии хемосорбционного процесса под влиянием температурного фактора на два десятичных порядка уступают динамике изменения константы химической реакции.

Примерно такой же порядок имеет соотношение температурного нарастания скорости поверхностного поглощения атмосферного кислорода раствором щелочи $W^0_s$ и ускорения окислительно-восстановительной реакции, которое в интервале 283–333 K составляет 6 : 400. Величина $W^0_s$ представляет собой брутто-характеристику среды в процессе межфазного переноса окислителя, изменение хода отдельных стадий которого может оказывать нивелирующее или усиливающее влияние на результирующий эффект.

В анализируемой системе снижение растворимости $O_2$ при нагревании, безусловно, является фактором, оказывающим негативное влияние на поглотительную способность растворителя. Вместе с тем ускорение диффузионного перераспределения кислорода способствует обеднению поверхностного слоя и нарушению равновесного состояния на границе раздела фаз. Очевидно, именно это обстоятельство обусловливает наблюдаемый значительный прирост коэффициента массоотдачи на границе раздела фаз. В интервале температур 283–333 K величина $k^0_l$ нарастает почти в 18 раз, что на порядок превышает возможный вклад снижения поверхностного натяжения жидкости при нагревании [7].




Температурная зависимость константы скорости реакции ДТН с растворенным кислородом при pH 12.5; $\ln k = 50.89 - 11262T^{-1}$, $E_a = 95.4 \pm 3.5$ кДж/моль.

Таким образом, наиболее подверженной термической активации стадией межфазного переноса атмосферного кислорода в водно-щелочные растворы является процесс адсорбции газа на границе раздела фаз, связанный с преодолением поверхностного сопротивления жидкости. При этом целесообразно учитывать, что снижение степени насыщения поверхности растворенным кислородом приводит к сокращению толщины реакционного слоя, несмотря на увеличение скорости диффузии молекул окислителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа фундаментальных исследований № 1 Отделения химии и наук о материалах РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов") и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-96408 цчр).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М.: Химия, 1982. 696 с.
2. *Иванов В.В., Кокшаров С.А., Мельников Б.Н.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 3. С. 756.
3. *Кокшаров С.А., Чистякова Г.В., Алеева С.В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 3. С. 50.
4. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 176.
5. *Перри Д.* Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. С. 403.
6. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1978. 367 с.
7. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1674–1679

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541:183.2

# ВЗАИМОСВЯЗЬ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП

**© 2006 г. А. А. Демин*, А. Т. Меленевский*, О. В. Очкур*, Е. И. Школьников**, Е. В. Сидорова***, А. А. Сидоров***, И. Громадкова******

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

***Российская академия наук, Научно-технологический центр энергосберегающих процессов и установок Объединенного института высоких температур, Москва*

****Московский инженерно-физический институт*

*****Чешская академия наук, Институт макромолекулярной химии, Прага*

*E-mail: demin@imc.macro.ru*

Поступила в редакцию 01.11.2005 г.

На серии сополимеров N-метакрилоилаланина, N-(2-гидроксипропил) метакриламида и N,N'-этилендиметакриламида с различным содержанием ионогенных мономеров по данным электронной микроскопии, динамической десорбции паров воды и изучения кинетики сорбции инсулина проведена оценка влияния соотношения между ионогенным и неионогенным мономером при постоянном содержании сшивающего агента на проницаемость и сорбционную емкость полимерных сеток.

Ионообменная хроматография низкого давления – широко используемый метод для выделения и очистки биологически активных веществ, в частности белков. Содержание ионогенных групп в сорбенте оказывает большое влияние на процессы сорбции–десорбции белков. Показано, что использование сорбентов с уменьшенным содержанием ионогенных групп облегчает процессы десорбции [1], но этим не исчерпываются их преимущества. Дело в том, что на ионообменных сорбентах с большой концентрацией ионогенных групп в условиях, близких к условиям максимального связывания белков, в ходе последовательной или совместной их сорбции наблюдаются синергетические эффекты, когда взаимодействие белка с сорбентом увеличивается в присутствии другого белка [2–6]. Белок связывается с сорбентом настолько прочно, что макромолекула другого белка не может вытеснить его, и в случае, если все сорбционные центры заняты, дальнейший процесс идет за счет межбелковых взаимодействий. При этом в динамических условиях при последовательном нанесении белков на колонку вытеснения одного белка другим не происходит. При ослаблении взаимодействия белок–сорбент, которого можно добиться уменьшением степени ионизации ионогенных групп сорбента [7] или уменьшением концентрации ионогенных групп, наблюдается переход от синергизма к конкуренции. При реализации конкурентного механизма сорбции повышается эффективность разделения белковых смесей в хроматографических процессах [8].

В [9] уменьшения концентрации ионогенных групп сорбента достигали за счет изменения соотношения между звеньями ионогенного мономера и сшивающего агента. Увеличение содержания сшивающего агента приводило к существенным изменениям в структуре полиэлектролитных сеток и к необратимой сорбции белка.

С целью сохранения структурных особенностей полиэлектролитных сеток, обеспечивающих достаточную проницаемость для макромолекул белков и высокую скорость массообмена, при снижении общей и локальной концентрации ионогенных групп была синтезирована серия сетчатых полиэлектролитов с различным содержанием карбоксильных групп, что достигалось введением в полимерную сетку неионогенного мономера: N-(2-гидроксипропил)метакриламида (ГПМА) при постоянном содержании сшивающего агента – N,N'-этилендиметакриламида (ЭДМА) [10]. Равномерное распределение ионогенных групп в полимерной сетке достигается при использовании в качестве карбоксилсодержащего мономера N-метакрилоилаланина (МАА) близкого по структуре к ГПМА. Задачей данной работы являлось исследование влияния соотношения ГПМА и МАА на структуру полимерных сеток и их проницаемость по отношению к инсулину.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы три образца сорбентов, свойства которых приведены в таблице.

Некоторые характеристики сополимеров МАА, ГПМА и ЭДМА

| Образец | МАА : ГПМА | $V_t$, см$^3$/г | $V_s$, см$^3$/г | $V_s'$, см$^3$/г | $E_{Na^+}$, мг-экв/г | $E_{max}$, мг/г | $t_{ср}$, с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 : 0 | 4.2 | 5.5 | 5.3 | 4.62 | 370 | 10000 |
| 2 | 1 : 1 | 2.1 | 3.4 | 3.3 | 2.40 | 250 | 2200 |
| 3 | 1 : 5 | 3.4 | 4.7 | 4.8 | 0.92 | 140 | 1200 |

Обозначения: МАА : ГПМА – мольное соотношение МАА и ГПМА, $V_t$ – общий удельный объем адсорбированной воды, $V_s$ – суммарный удельный объем набухшего адсорбента (по данным ДДП), $V_s'$ – удельный объем набухшего адсорбента (прямое измерение), $E_{Na^+}$ – емкость по $Na^+$, $E_{max}$ – максимальная емкость по инсулину при pH 2.5, $t_{ср}$ – среднее время сорбции. Содержание ЭДМА – 20 мол. %.

Потенциометрическое титрование сорбентов осуществляли методом отдельных навесок 0.1 н. раствором NaOH в 0.1 н. NaCl [11]. Навески воздушно-сухого сорбента (100 мг) помещали во флаконы и заливали различным количеством раствора щелочи, доводя объем раствора до 10 мл 0.1 н. раствором NaCl. Периодически измеряли pH раствора до тех пор, пока значения не достигали постоянных величин.

Для определения удельного объема набухшего сорбента ($V_s'$) по 1 г воздушно-сухих образцов помещали во взвешенный бюкс и сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 35°C. Затем бюксы с образцами в эксикаторе охлаждали до температуры ~20°C и взвешивали, определяя вес сорбента, взятого для набухания. Далее образцы переносили в калиброванные цилиндры с притертой пробкой и заливали дистиллированной водой, перемешивали содержимое и через сутки измеряли объем набухшего сорбента. Удельный объем набухшего сорбента определяли как отношение объема набухшего сорбента к его весу в сухом состоянии.

Срезы образцов сорбентов были покрыты платиновым слоем толщиной в 4 нм, используя оборудование SCD 050, BalTec, фотографии этих образцов были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6400 (JEOL).

Метод динамической десорбции паров (ДДП) воды [12–15] основан на анализе кинетики сушки образца в квазиравновесных условиях. Данные условия обеспечиваются ограничением скорости испарения адсорбата из ячейки с образцом. Ячейка размещена на чашке термостатируемых весов и обдувается сухим газом, чтобы обеспечить надежное удаление паров адсорбата от ячейки. Компьютеризированная экспериментальная установка выполнена на базе электронных аналитических весов и не использует специализированного дорогостоящего оборудования и приспособлений. ДДП является самокалибрующимся равновесным методом по типу получаемой информации и динамическим по способу ее получения. Результатом измерения методом ДДП являются изотермы десорбции разных адсорбатов при атмосферном давлении и температуре немногим выше комнатной. Из них с помощью стандартных методик [16] можно рассчитать распределения объемов пор по размерам или другие распределения объема жидкости по потенциалам ее связывания с материалом образца. Для этого используется уравнение Кельвина, связывающее радиус мениска ($r_k$) с относительным давлением паров ($p/p_0$) в следующей форме:

$$r_k = -\frac{2\sigma V_m}{RT\ln(p/p_0)},$$

где $\sigma$ – поверхностное натяжение, $V_m$ – молярный объем, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – температура. В нашем случае с большой точностью можно считать, что радиус мениска равен радиусу пор. Общий диапазон определяемых с помощью ДДП радиусов пор составляет от 1 до 300 нм.

Препарат свиного инсулина с содержанием основного компонента >93% был предоставлен Институтом гормональных препаратов (г. Москва).

Для построения изотерм сорбции в стеклянные флаконы заливали по 10 мл раствора инсулина с различными концентрациями в 0.1 М уксусной кислоте (pH 2.5), затем во флаконы добавляли навески сорбента определенной влажности. После установления равновесия определяли концентрацию белка в растворе и рассчитывали концентрацию белка в фазе сорбента.

Кинетические эксперименты проводили в ячейке, снабженной термостатической рубашкой и стеклянной мешалкой. В ячейку заливали 75 мл раствора инсулина в 0.1 М буфере при pH 2.5 и добавляли 0.1 г сорбента. Перистальтический насос прокачивал раствор через стеклянный фильтр в стенке ячейки в проточную кювету спектрофотометра и далее обратно в ячейку. На табло цифрового вольтметра были выведены показания спектрофотометра, соответствующие величине пропускания ($T$). Концентрации индивидуальных растворов определяли по

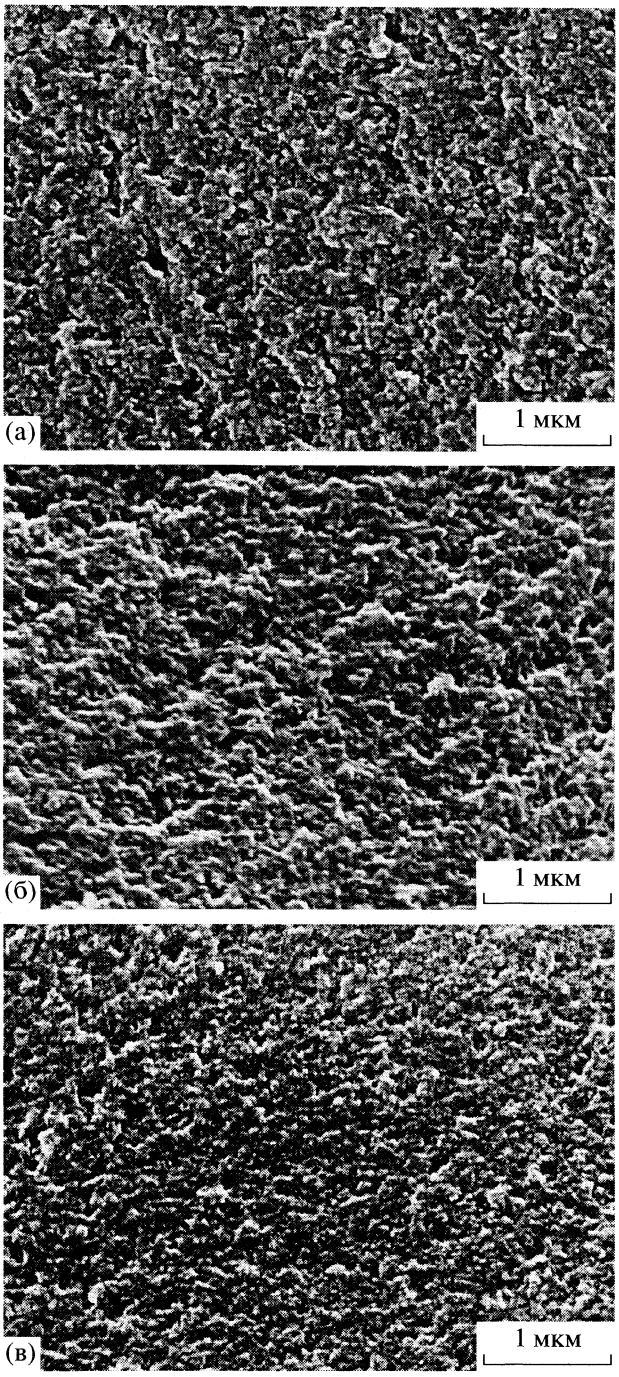



**Рис. 1.** Электронные фотографии образцов сорбентов. Мольное соотношение МАА : ГПМА: а – 1 : 0, б – 1 : 1, в – 1 : 5.

градуировочному графику зависимости концентрации от оптической плотности $c = f(D)$, где оптическая плотность $D$ определяется как $1/\lg T$.

Среднее время сорбции ($t_{ср}$) определяли по первому моменту кинетической кривой. Эта величина была определена графически как площадь над кинетической кривой в координатах $F$(степень заполнения сорбента)–$t$(время).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены электронные фотографии всех трех образцов сорбентов. Из полученных фотографий можно сделать вывод, что различия между образцами незначительны.

Изученные образцы сорбентов имеют гетерогенную структуру и обладают пористостью в сухом состоянии. Структурные размеры оценены из фотографий образца 2. Его гетерогенная структура построена из полимерных микрочастиц с размерами 30–60 нм, образующих агломераты с размерами 1–2 мкм. Размер пор между агломератами не превышает 200 нм.

На рис. 2 приведены изотермы десорбции воды для трех образцов. Обращает на себя внимание, что все они имеют основную ступень десорбции вблизи единицы. Это обстоятельство практически полностью исключает возможность получения подобных изотерм стандартными адсорбционными методами из-за больших ошибок определения относительных давлений паров адсорбата $p/p_0$ вблизи единицы.

Важной особенностью измерений данных полимеров является эффект, который проявляется почти для всех сильно набухающих материалов, независимо от адсорбата, при измерении десорбционных изотерм методом ДДП. Основной особенностью ДДП является то, что он, являясь динамическим, определяет $p/p_0$ по скорости отвода паров адсорбата, которая в свою очередь зависит от состава пара внутри ячейки. В нормальной ситуации состав пара в ячейке определяется испарением с поверхности жидкости или из пор. В случае набухающих полимеров до тех пор, пока в ячейке находится свободная жидкость, состав пара отвечает ей и относительное давление равно $p/p_0 = 1$. После того, как свободная жидкость полностью испарится, начинает высыхать полимер и здесь начинаются особенности.

Для образца 1 (рис. 2) эти особенности заключаются в том, что вода не только испаряется, но и частично "выдавливается" из полимера (например, за счет упругих сил, возникающих при набухании, сопровождающемся растяжением полимерных цепей). В результате состав пара отвечает пересыщенному состоянию, а поскольку метод динамический, он имеет возможность уловить это пересыщение. Из рис. 2 видно, что речь идет о пересыщении, которое в пересчете на $p/p_0$ составляет величину порядка 1%. В статическом методе, в котором величина $p/p_0$ измеряется непосредственно, пересыщенный пар сконденсировался бы на стенках ячейки, коммуникаций и т.п., и весь объем десорбированной воды – примерно от 4.2 до 1.6 $см^3/г$ относился бы к $p/p_0 = 1$. В этом случае, как видно из рис. 2, основная информация об особенностях

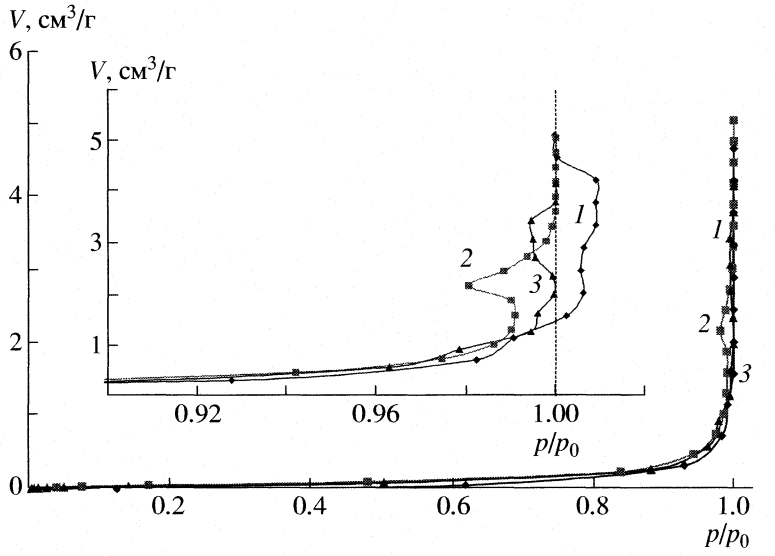



**Рис. 2.** Изотермы десорбции паров воды. Номера образцов см. в таблице.

десорбции воды из полимера 1 осталась бы недоступной.

Такого же рода релаксационные явления присущи и другим образцам (рис. 2). В этом случае они приводят к тому, что изотермы имеют форму, которой отвечает активационный процесс десорбции: для того, чтобы началась десорбция давление должно упасть ниже того значения, при котором происходит десорбция основного объема воды. По-видимому, здесь также имеет место упругое "выдавливание" воды из полимера или какой-либо другой процесс, приводящий к увеличению скорости (давления паров) десорбции.

Как следует из рис. 2 и таблицы, общий удельный объем адсорбированной воды $V_t$ и рассчитанный из него суммарный удельный объем сорбента $V_s = V_t + V_d$, где $V_d$ – удельный объем сухого адсорбента (~1.3 см$^3$/г), довольно хорошо коррелирует с независимо измеренной величиной удельного объема набухшего адсорбента $V_s'$.

Поскольку полученная немонотонность изотерм десорбции небольшая (~1%), и лишь немного превосходит фоновый шум, изотермы можно отфильтровать по обычной процедуре. В этом случае величина $p/p_0$, при которой проходит основная ступень десорбции, усредняется в пределах этой ступени. Зато это дает возможность сопоставить кривые для разных образцов и определить их относительные параметры.

На рис. 3 приведены условные кумулятивные распределения объема воды по радиусам Кельвина, построенные из "сглаженных" изотерм десорбции для образцов 1, 2 и 3. Как следует из рис. 3, промежуточный по составу образец 2 оказался наиболее мелкопористым. Наиболее крупнопористым является образец 1, но определить его размер "пор" невозможно, так как он выходит за пределы применимости метода ДДП. На рис. 3 приведена только левая мелкопористая часть кумулятивной кривой для образца 1.

Оперировать термином "пора" в случае набухших образцов можно лишь условно, имея в виду только наглядность кривых при сравнении образцов между собой. Правильнее говорить о размерах ячеек полимерной сетки. В принципе вместо распределения пор или ячеек по размерам можно использовать распределения по энергии связи воды с материалом $RT\ln(p_0/p)$ (введенной Ребиндером) [17]. Такие энергетические распределения, приведенные на рис. 3, более чувствительны, и правильнее характеризуют соотношение свойств материалов.

Сорбция инсулина была исследована в 0.1 М уксусной кислоте. В этих условиях набухание полиэлектролитных сеток то же, что и в воде. Из данных таблицы видно, что падение максимальной емкости по инсулину не пропорционально уменьшению емкости по иону $Na^+$, следовательно, при большой концентрации МАА происходит связывание белковой макромолекулы с несколькими ионогенными группами.

Исследования кинетики сорбции инсулина при pH 2.5 на этих образцах сорбентов показали, что среднее время сорбционного процесса пропорционально содержанию ионогенных групп. Для объяснения полученных закономерностей необходимо учесть влияние химической реакции связывания белка в фазе сорбента. Все три использованных образца обладают в набухшем состоянии порами с

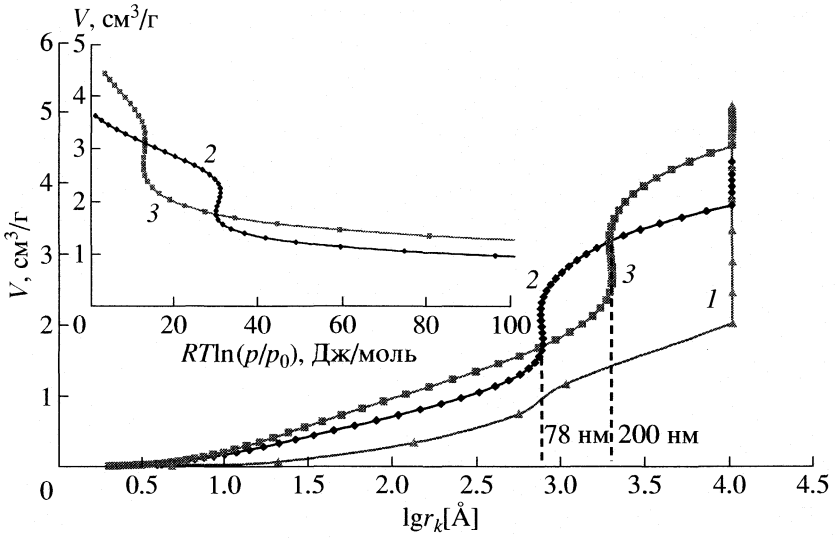



**Рис. 3.** Кумулятивные распределения объемов пор по радиусам и по энергиям связи воды с материалом ($RT\ln(p_0/p)$). Номера образцов как в таблице.

радиусами до сотен нм, что значительно превосходит размеры димера инсулина – 4 × 2 × 2 нм.

Образец 1 обладает наибольшим количеством ионогенных групп. Сорбция инсулина на нем "необратима" в условиях эксперимента, благодаря многоточечному связыванию белка с сорбентом, что и приводит к синергетическим эффектам при сорбции смеси белков [10]. Скорее всего, белок, проникнувший в поверхностный слой сорбента, связывается с несколькими ионогенными группами полимерной сетки и остается на этом месте в течение всего эксперимента. Такое прочное связывание приводит к тому, что проницаемость поверхностного слоя уменьшается. Фактически, при сорбции белка происходит модификация катионита, приводящая к заметному ухудшению его диффузионных характеристик, среднее время сорбции составляет 10000 с.

Образец 2 обладает в два раза меньшей обменной емкостью, и хотя он является наиболее мелкопористым по данным ДДП, среднее время сорбции инсулина уменьшается почти в 5 раз и составляет 2200 с. Поскольку при этом средняя плотность ионогенных групп уменьшилась в два раза, то число связей на одну молекулу белка также уменьшается, и падает общее количество поглощенного сорбентом белка. Это приводит к уменьшению влияния собственно процесса сорбции на диффузионные характеристики сорбента.

При переходе к образцу 3 полная обменная емкость сорбента уменьшается в 5 раз по сравнению с образцом 1, среднее время сорбции уменьшается до 1200 с. Количество связей на одну молекулу белка заметно падает, что облегчает диссоциацию пары белок – ионогенная группа. На этом сорбенте в случае сорбции из смеси белков имеет место конкурентный механизм сорбции, что и означает, что энергия связывания белок – сорбент сильно уменьшилась. Естественно, что влияние сорбции на структуру сорбента в этом случае еще меньше, кинетика сорбции улучшается.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что проницаемость полученных полимерных сеток по отношению к белкам зависит не столько от размеров ячеек полимерной сетки, сколько от содержания ионогенных звеньев в сополимере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32710).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pessela B.C.C., Munilla R., Betancor L. et al.* // J. Chromatography A. 2004. V. 1034. P. 155.
2. *Демин А.А., Дынкина И.М.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
3. *Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 760. P. 105.
4. *Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1693.
5. *Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П.* // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1454.
6. *Demin A.A., Melenevsky A.T., Papukova K.P.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1006. P. 185.
7. *Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1118.

8. *Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 625.
9. *Hanter A.K., Carta G.J.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 897. P. 65.
10. *Папукова К.П., Никифорова Е.С., Демин А.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1488.
11. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 86.
12. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Пат. РФ № 2141642. 1998.
13. *Школьников Е.И., Волков В.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
14. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Магсумов М.И. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 25.
15. *Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. № 5. С. 943.
16. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
17. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды АН СССР. М.: Наука, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1680–1688

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 538.971.184.2

# "ЛЕВИТАЦИЯ" АТОМОВ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

© 2006 г. Д. И. Жуховицкий

*Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва*

*E-mail:dmrzhu@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

С помощью решения двумерного уравнения Шредингера вычислен потенциал взаимодействия атома щелочного металла с плоской металлической поверхностью. Потенциальная энергия валентного электрона записана с помощью модельного псевдопотенциала, основанного на потенциале сил электростатического изображения. Показано, что при взаимодействии атома с поверхностью более тяжелого щелочного металла на некотором расстоянии от поверхности возникает минимум потенциальной энергии, означающий возможность существования равновесных состояний "левитирующих" атомов.

Одной из важнейших задач физики поверхности является описание взаимодействия между поверхностью и атомами. Это взаимодействие определяет работу выхода электрона из металла, покрытого слоем адатомов, характер осаждения (рассеяния) молекулярных пучков на поверхности и др.

Адсорбция атомов металла на металлической поверхности может быть описана в рамках модели Андерсона [1] с учетом взаимодействия ионного остатка и валентного электрона адатома с поверхностными плазмонами металла [2, 3]. Эти взаимодействия хорошо аппроксимируются потенциалом сил электростатического изображения вплоть до расстояний от поверхности металла порядка периода кристаллической решетки [4, 5]. К выводу о хорошей применимости потенциала сил изображения для взаимодействия электрон–металл приводит как аналитическое решение задачи, полученное в приближении высокой плотности [6], так и вычисления, выполненные методом функционала плотности [7–9]. Энергии электронных конфигураций вычисляются в [2, 3] на основе вариационного метода. Для расчетов адсорбции атомов металла на поверхности твердого тела также широко применяются стандартные методы квантовой химии (ЛКАО с гауссовыми пробными функциями в сочетании с дополнительными модельными предположениями; см. например [10]). В результате расчетов, в частности, получается зависимость работы выхода от толщины покрытия поверхности атомами щелочного металла [11, 12].

В рамках вариационного метода невозможно оценить точность результата, особенно в условиях, когда система не обладает сферической симметрией. Кроме того, используемые модели применяются, как правило, лишь для описания состояний адатомов непосредственно на поверхности твердого тела и не позволяют рассчитать всю потенциальную кривую взаимодействия атом–металл.

В данной работе решается задача о взаимодействии атома щелочного металла с металлической поверхностью. Исследуемая система представляется в виде единственного валентного электрона щелочного металла, взаимодействующего с ионным остатком атома и металлом. Оба эти взаимодействия моделируются псевдопотенциалами, что позволяет свести задачу к одноэлектронной с цилиндрической симметрией. В работе [13] с помощью разложения волновой функции электрона по полиномам Лежандра было построено асимптотически точное решение уравнения Шредингера с цилиндрической симметрией, и было показано, что учет несферичности волновой функции электрона приводит к весьма значительным поправкам к энергии уровня его стационарного состояния, которые невозможно вычислить с использованием теории возмущений или вариационного метода. В [14] для простейшего потенциала взаимодействия электрон–твердое тело в виде прямоугольной потенциальной ямы была продемонстрирована быстрая сходимость решения к точному при увеличении числа членов разложения до пяти.

Учитывая дополнительно взаимодействие между ионным остатком и поверхностью металла, можно получить потенциальную кривую взаимодействия атом–поверхность для произвольного расстояния, соответствующего, в частности, состоянию атома, адсорбированного на поверхности. В настоящее время с высокой точностью измерены теплоты сублимации щелочных металлов, которые близки к теплотам адсорбции. В то же время надежные и достаточно точные данные о теплотах адсорбции индивидуальных атомов щелочных металлов на поверхности не щелочных металлов отсутствуют. Поэтому имеет смысл рассматривать взаимодействие атома щелочного

металла и поверхности щелочного металла. Подобные системы в литературе не анализировались.

Взаимодействие атом–поверхность определяется двумя конкурирующими эффектами: притяжением к поверхности поляризованного атома и паулевским отталкиванием валентного электрона атома от электронов металла. Оказывается, что потенциальная кривая атома легкого щелочного металла имеет второй минимум, дополнительный по отношению к минимуму адсорбированного состояния, вблизи поверхности металла, характеризуемого малой работой выхода электрона, т.е. возможно существование атомов, левитирующих над поверхностью. В пользу того, что данная особенность не является следствием только упрощающих предположений, свидетельствуют корреляция данных расчета с измеренными теплотами сублимации, достижение атомом щелочного металла порога ионизации на поверхности того же металла, а также слабая зависимость результатов от параметров модели.

Далее вводятся модельные псевдопотенциалы валентный электрон–ионный остаток и электрон–металл, а также вычисляются матричные элементы, необходимые для нахождения волновой функции электрона и энергии его уровня; потенциальная кривая атом–металл записывается в различных приближениях; анализируются полученные результаты.

## МОДЕЛЬНЫЙ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Рассмотрим атом щелочного металла в вакууме на некотором расстоянии от плоской бесконечной металлической поверхности. Считаем, что система состоит из валентного электрона атома, ионного остатка и металла. Будем рассматривать лишь основное состояние электрона, локализованного на ионном остатке. Поместим начало сферической системы координат в центр ионного остатка; ее полярная ось направлена в сторону поверхности металла и перпендикулярна ей. Введем следующие обозначения: $r$ – длина радиус-вектора валентного электрона, $\xi = \cos\theta$, $\theta$ – угол между радиус-вектором и полярной осью, $z_0$ – расстояние от центра атома до поверхности. Запишем потенциальную энергию электрона в виде $U(r, \xi) = U_{ei}(r) + U_{es}(r, \xi)$, где $U_{ei}(r)$ – потенциальная энергия его взаимодействия с ионным остатком, $U_{es}(r, \xi)$ – с поверхностью металла.

Известно, что метод псевдопотенциала дает хорошие результаты при описании как конденсированного состояния [15], так и основных и возбужденных состояний атомов, молекул и кластеров щелочных металлов. В данной работе взаимодействие электрон – ионный остаток будем характеризовать псевдопотенциалом Ашкрофта [16]:

$$U_{ei}(r) = \begin{cases} 0, & r \le r_c, \\ -2/r, & r > r_c, \end{cases} \qquad (1)$$

где $r_c$ – радиус обрезания. В данной работе используются те же единицы, что и в работе [13]: длина выражается в боровских радиусах $a_0$, энергия – в ридбергах Ry. На больших расстояниях от ионного остатка (1) совпадает с истинным (кулоновским) потенциалом.

Ограничиваясь решением одноэлектронной задачи, введем для описания взаимодействия электрон – металл модельный потенциал, который построим аналогично псевдопотенциалу. Электрон взаимодействует с поверхностными плазмонами металла. Если характерное время изменения расстояния между ним и металлом достаточно велико по сравнению с обратной частотой поверхностных плазмонов $\omega_p^{-1}$, то пространственное распределение электронов металла мало отличается от статического, определяемого с помощью метода электростатического изображения. Условие применимости этого метода можно записать в виде [5]: $T/m\omega_p^2 z_0^2 \simeq I/2m\omega_p^2 z_0^2 \ll 1$, где $T$ – кинетическая энергия электрона, $m$ – его масса, $I$ – потенциал ионизации атома. В обычных (размерных) единицах это неравенство можно представить в виде

$$\frac{a_0^2}{z_0^2}\frac{I\mathrm{Ry}}{E_p^2} \ll 1, \qquad (2)$$

где $E_p = \hbar\omega_p$ – энергия поверхностного плазмона. Поскольку для металлов характерно значение $E_p$ порядка нескольких эВ, приходим к выводу о том, что для щелочных металлов условие (2) можно считать выполненным вплоть до расстояний электрона или атома от поверхности $z_0 \sim a_0$. Такой же вывод следует из расчетов методом функционала плотности [8]. Таким образом, на достаточно большом расстоянии от поверхности потенциал взаимодействия электрон – поверхность имеет вид $1/2(r\xi - z_0)$, а потенциал взаимодействия электрон–изображение ионного остатка записывается в виде $2/(r^2 + 4z_0^2 - 4rz_0\xi)^{1/2}$.

По аналогии с атомным псевдопотенциалом будем считать, что на большом расстоянии от поверхности модельный псевдопотенциал совпадает с истинным, определяемым электростатическими изображениями. Предполагаем также, что на расстоянии, меньшем некоторой длины $d$, потенциал равен константе. Определим ее, исходя из следующих соображений. Ионизация атома (делокализация электрона) происходит, когда его потенциал ионизации, зависящий от расстояния до поверхности, равен изменению энергии электронной подсистемы металла при удалении из нее одного электрона, т.е. работе выхода $W$. Поэтому

потенциал внутри металла следует положить равным константе $-W$. Поскольку вне металла локализованный на атоме электрон не испытывает паулевского отталкивания от электронов проводимости металла, предполагаем, что глубина потенциала при $z_0 = d + r\xi$ равна глубине потенциальной ямы для электронов внутри металла $W_0 = 1/2d$. В модели свободных электронов $W_0 = W + \varepsilon_f$, где $\varepsilon_f$ – энергия Ферми. Поэтому $d = 1/2(W + \varepsilon_f)$. Таким образом, потенциал скачком понижается от $-W$ внутри металла до $-W_0$ вне его. Согласно (2) потенциал сил электростатического изображения можно использовать, если $d^2 \gg a_0^2 I\mathrm{Ry}/E_p^2$.

Выбранная форма модельного псевдопотенциала не учитывает динамические эффекты при взаимодействии электрона с плазмонами и структуру ионной решетки металла. Однако, как показано в [14], если характерная ширина волновой функции электрона, по крайней мере, в несколько раз превышает $d$, что предполагается и в данной задаче, решение уравнения Шредингера практически не зависит от деталей поведения потенциала на расстояниях порядка $d$. Поскольку внутри металла внешние поля, в том числе и поле ионного остатка, экранируются, будем считать, что и полная потенциальная энергия валентного электрона $U(r, \xi)$ равна $-W$ всюду внутри металла. Окончательно запишем эту энергию в виде

$$U(r,\xi) = \begin{cases} U_{ei}(r) + \dfrac{1}{2(r\xi - z_0)} + \dfrac{2}{(r^2 + 4z_0^2 - 4rz_0\xi)^{1/2}}, & r\xi \le z_0 - d, \\ -W, \quad r\xi > z_0 - d. \end{cases} \tag{3}$$

Видно, что потенциал (3) обладает цилиндрической симметрией, поэтому уравнение Шредингера для электрона записывается в виде

$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\left[(1-\xi^2)\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} - 2\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right] + \\ + [U(r,\xi) - E_s]\psi = 0, \tag{4}$$

где $\psi = \psi(r, \xi)$ – волновая функция, $E_s$ – энергия уровня электрона, являющаяся функцией $z_0$ ($-E_s$ – потенциал ионизации атома). Уравнение (4) следует решать с граничным условием $\psi(\infty, \xi) = 0$ и условием нормировки $2\pi\int_0^\infty r^2 dr\int_{-1}^1 \psi^2(r,\xi)d\xi = 1$, которые выражают собой условие локализации электрона на атоме.

Следуя [13], запишем решение (4) в виде разложения по полиномам Лежандра $P_l(\xi)$:

$$\psi(r,\xi) = \frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\varphi_l(r)P_l(\xi), \tag{5}$$

где коэффициенты разложения $\varphi_l(r)$ удовлетворяют граничным условиям $\varphi_l(\infty) = 0$ и условию нормировки

$$4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\left[\frac{1}{2l+1}\int_0^\infty \varphi_l^2(r)dr\right] = 1. \tag{6}$$

Разложение (5) является суперпозицией состояний с различными значениями орбитального момента $l$. Для коэффициентов $\varphi_l(r)$ получим бесконечную систему уравнений [13]

$$\frac{d^2\varphi_l}{dr^2} + \left[E_s - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\varphi_l - \sum_{k=0}^{\infty}V_{lk}\varphi_k = 0 \tag{7}$$

с матричными элементами

$$V_{lk}(r) = \left(l+\frac{1}{2}\right)\int_{-1}^{1}U(r,\xi)P_l(\xi)P_k(\xi)d\xi, \\ V_{lk} = \frac{2l+1}{2k+1}V_{kl}. \tag{8}$$

Предполагая, что $\psi(r, \xi)$ не имеет особенности при $r = 0$, получаем из (7), как и для центрального потенциала, асимптотику $\varphi_l(r) \sim r^{l+1}$ при $r \longrightarrow 0$.

Подставляя (1), (3) в (8), получим

$$V_{lk}(r) = \begin{cases} \delta_{lk}U_{ei}(r) - \left(l+\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{1}{2r}w_{lk}^{<}\left(\dfrac{z_1}{r}\right), & r \le z_1, \\ \left(l+\dfrac{1}{2}\right)\left\{[U_{ei}(r) - W]v_{lk}\left(\dfrac{z_1}{r}\right) - \dfrac{1}{2r}w_{lk}^{>}\left(\dfrac{z_1}{r}\right)\right\} + \delta_{lk}W, & r > z_1, \end{cases} \tag{9}$$

где $z_1 = z_0 - d$,

$$v_{lk}\left(\frac{z_1}{r}\right) = \int_{-1}^{z_1/r} P_l(\xi)P_k(\xi)d\xi,$$

$$w_{lk}^{<}\left(\frac{z_1}{r}\right) = \int_{-1}^{1} \frac{P_l(\xi)P_k(\xi)}{z_1/r + d/r - \xi}d\xi -$$

$$-2\int_{-1}^{1} \frac{P_l(\xi)P_k(\xi)}{(1/4 + \zeta_0^2 - \zeta\xi)^{1/2}}d\xi, \qquad (10)$$

$$w_{lk}^{>}\left(\frac{z_1}{r}\right) = \int_{-1}^{z_1/r} \frac{P_l(\xi)P_k(\xi)}{z_1/r + d/r - \xi}d\xi -$$

$$-2\int_{-1}^{z_1/r} \frac{P_l(\xi)P_k(\xi)}{(1/4 + \zeta_0^2 - \zeta\xi)^{1/2}}d\xi,$$

$\delta_{lk}$ – символ Кронекера, $\zeta_0 = \zeta + \delta = z_0/r$, $\zeta = z_1/r$, $\delta = d/r$.

Предполагая, что ряд (5) быстро сходится, ограничимся первыми тремя членами с $l \le l_{max} = 2$. Тогда (4) сводится к системе трех уравнений (7), для решения которой необходимы матричные элементы с индексами $l, k \le 2$. При этом интегралы (10) вычисляются в элементарных функциях. В табл. 1 и 2 даны выражения для функций $v_{lk}$, $w_{lk}^{<}$ и $w_{lk}^{>}$ при $l, k \le 1$. При $l = 2$ или $k = 2$ матричные элементы имеют слишком громоздкий вид и здесь не приводятся. Решая систему (7), можно найти волновую функцию электрона и энергию его основного уровня.

## ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ КРИВАЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМ–ПОВЕРХНОСТЬ

Для нахождения потенциальной энергии взаимодействия атома с поверхностью (потенциальной кривой) $Q(z_0)$ рассмотрим борновский цикл: перемещение атома на бесконечное расстояние от поверхности, его ионизация, перемещение иона из бесконечности на расстояние $z_0$ от поверхности, рекомбинация этого иона. Для данного цикла $Q(z_0) - I - U_{im}(z_0) - E_s(z_0) = 0$, где $U_{im}(z_0)$ – энергия взаимодействия иона с металлом. Отсюда

$$Q(z_0) = U_{im}(z_0) + E_s(z_0) + I. \qquad (11)$$

Для $U_{im}(z_0)$ также будем использовать потенциал сил электростатического изображения. Поскольку для щелочных металлов параметр обрезания $r_c$ в (1) близок к радиусу жесткой сердцевины иона

**Таблица 1.** Функции $v_{lk}$

| $lk$ | 00 | 01 | 11 |
|---|---|---|---|
| $v_{lk}$ | $\zeta + 1$ | $\frac{1}{2}\zeta^2 - \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}\zeta^3 + \frac{1}{3}$ |

[16], следует положить $U_{im}(z_0) = +\infty$ при $z_0 < r_c$. Таким образом,

$$U_{im}(z_0) = \begin{cases} +\infty, & z_0 < r_c, \\ -\dfrac{1}{2z_0}, & z_0 \ge r_c, \end{cases} \qquad (12)$$

откуда следует, что атом может быть расположен не ближе, чем на расстоянии $r_c$ от поверхности. Из (12) следует, что теплота адсорбции иона равна $1/2r_c$. Для систем, содержащих атом одного металла вблизи поверхности другого металла, под $r_c$ в (12) будем подразумевать полусумму соответствующих радиусов.

Из (11) следует, что решение (7) определяет потенциальную кривую $Q(z_0)$. Найдем ее асимптотику при $z_0 \longrightarrow \infty$, когда можно считать, что диполь, образуемый валентным электроном и атомом, взаимодействует со своим отражением в металле. Сила притяжения атома к металлу равна сумме сил взаимодействия электрона со своим электростатическим изображением и изображением иона, а также иона со своим изображением и изображением электрона (предполагается, что ось $z_0$ направлена от поверхности в вакуум):

$$F(z_0) = -\frac{1}{2(z_0 - r\xi)^2} - \frac{1}{2z_0^2} + \frac{4}{r^2 + 4z_0^2 - 4z_0 r\xi}.$$

При $r \ll z_0$ найдем в дипольном приближении $F(z_0) \simeq -\dfrac{r^2}{2z_0^4}\left(\dfrac{1}{2} + \xi^2\right)$, откуда получим потенциальную энергию взаимодействия атома с поверхностью

$$-\int_{-\infty}^{z} F(y)dy = -\frac{r^2}{6z_0^3}\left(\frac{1}{2} + \xi^2\right).$$

Усредняя по величине и ориентации диполя, определяемым волновой функцией валентного электрона изолированного атома $\varphi_\infty(r)/r$ и углом $\theta$, получим

$$Q(z_0) \simeq -\frac{\langle r^2\rangle}{6z_0^3}, \quad \langle r^2\rangle = \frac{\int_0^\infty \varphi_\infty^2(r)r^2dr}{\int_0^\infty \varphi_\infty^2(r)dr}. \qquad (13)$$

**Таблица 2.** Функции $w_{lk}^{<}$ и $w_{lk}^{>}$; $\beta = 1/4\zeta_0 + \zeta_0$

| $lk$ | $w_{lk}^{<}$ | $w_{lk}^{>}$ |
|---|---|---|
| 00 | $\ln\left(1+\frac{2}{\zeta+\delta-1}\right)-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-1)^{1/2}]$ | $\ln\frac{1+\zeta_0}{\delta}-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-\zeta)^{1/2}]$ |
| 01 | $\zeta_0\ln\left(1+\frac{2}{\zeta-1}\right)-2-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}\left\{\beta[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-1)^{1/2}]-\right.$ $\left.-\frac{1}{3}[(\beta+1)^{3/2}-(\beta-1)^{3/2}]\right\}$ | $\zeta_0\left(\ln\frac{1+\zeta_0}{\delta}-1\right)-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}\left\{\beta[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-\zeta)^{1/2}]-\right.$ $\left.-\frac{1}{3}[(\beta+1)^{3/2}-(\beta-\zeta)^{3/2}]\right\}$ |
| 11 | $\zeta_0^2\ln\left(1+\frac{2}{\zeta_0-1}\right)-2\zeta_0-$ $-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}\left\{\beta^2[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-1)^{1/2}]-\right.$ $\left.-\frac{2}{3}\beta[(\beta+1)^{3/2}-(\beta-1)^{3/2}]+\frac{1}{5}[(\beta+1)^{5/2}-(\beta-1)^{5/2}]\right\}$ | $-\frac{3}{2}\zeta^2-\zeta\delta+\frac{1}{2}+\zeta_0\left[\zeta_0\ln\frac{1+\zeta_0}{\delta}-1\right]-$ $-\frac{4}{\sqrt{\zeta_0}}\left\{\beta^2[(\beta+1)^{1/2}-(\beta-\zeta)^{1/2}]-\right.$ $\left.-\frac{2}{3}\beta[(\beta+1)^{3/2}-(\beta-\zeta)^{3/2}]+\frac{1}{5}[(\beta+1)^{5/2}-(\beta-\zeta)^{5/2}]\right\}$ |

Для щелочных металлов $\sqrt{\langle r^2\rangle}/a_0 \sim 10$. Видно, что асимптотика (13) является монотонно возрастающей.

Для сравнения с (11) рассмотрим также потенциальную кривую $Q_{pt}(z_0)$, которую найдем в первом порядке теории возмущений для используемых потенциалов сил электростатического изображения:

$$Q_{pt}(z_0) = U_{im}(z_0) + 2\pi\int_0^\infty dr\varphi_\infty^2(r)\int_{-1}^{1} U_s(r,\xi)d\xi, \quad (14)$$

где оператор возмущения (потенциал взаимодействия атом – поверхность) имеет вид

$$U_s(r,\xi) = \begin{cases} -\dfrac{1}{2(z_0-\xi r)} + \dfrac{2}{(r^2+4z_0^2-4rz_0\xi)^{1/2}}, & \xi r \le z_1, \\ -W, & \xi r > z_1. \end{cases} \quad (15)$$

Производя в (14) интегрирование по $\xi$, получим

$$Q_{pt}(z_0) = U_{im}(z_0) - \begin{cases} \pi\int_0^\infty \dfrac{\varphi_\infty^2(r)}{r} w_{00}^{<}\left(\dfrac{z_1}{r}\right)dr, & r \le z_1, \\ \pi\int_0^\infty \left\{\dfrac{1}{r}w_{00}^{>}\left(\dfrac{z_1}{r}\right) + 2W\left[2 - v_{00}\left(\dfrac{z_1}{r}\right)\right]\right\}\varphi_\infty^2(r)dr, & r > z_1. \end{cases} \quad (16)$$

Можно показать, что $Q_{pt}(z_0)$ также имеет при $z_0 \longrightarrow \infty$ асимптотику (13).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система уравнений (7) решалась численно для пяти щелочных металлов. Число уравнений ограничивалось тремя, т.е. предполагалось, что $\varphi_l(r) \equiv 0$ при $l > 2$ ($l_{max} = 2$). Для решения применялась итерационная процедура [13, 14], существенно ускоряющая сходимость разностной схемы. Величины констант, характеризующих поверхность металла и атом, заимствованы из [17, 18]. Величина $d$ вычислялась из соотношения $d = 1/2(W + \varepsilon_f)$, где

$\varepsilon_f = (\pi^{4/3}\hbar^2/2m)(3n_e)^{2/3}$, $\hbar$ – постоянная Планка, $n_e$ – концентрация электронов проводимости в металле. Радиус обрезания потенциала Ашкрофта $r_c$ выбирался таким образом, чтобы при решении уравнения Шредингера для валентного электрона изолированного атома ($z_0 = \infty$) воспроизводилось экспериментальное значение потенциала ионизации $I$. При этом получаются значения $r_c$, отличающиеся от приведенных в [16], поскольку там строилось аналитическое приближение волновой функции электрона. Величины использованных в расчетах параметров представлены в табл. 3. Отметим, что полученные в данной работе значения $r_c$ ближе к экспериментальным ионным радиусам [16], чем теоретические значения, приводимые в этой работе. Значения параметра $d$ для лития и натрия, в соответствии с условием (2), находятся на границе области применимости модели, поэтому для этих металлов можно ожидать большей погрешности расчетов.

Результаты расчета энергии электронного уровня как функции расстояния от поверхности для однородной по составу системы, т.е. атома металла, взаимодействующего с поверхностью того же металла, показаны на рис. 1. В грубом приближении $E_s(z_0) \approx \dfrac{1}{2z_0} - I$. При приближении к поверхности потенциал ионизации атома падает. На рис. 1 показана линия $E_s = -W(r_c)$, соединяющая точки с координатами ($r_c$; $W$) для различных щелочных металлов. При пересечении зависимости $E_s(z_0)$ с этой линией уровень электрона оказывается выше энергии электрона в металле, т.е. происходит переход электрона из атома в металл, или ионизация атома. Из рис. 1 следует, что для калия, рубидия и цезия порог ионизации достигается, когда атом оказывается на поверхности ($z_0 = r_c$). Это вполне согласуется с моделью [19], предполагающей, что делокализация электронов в металле (ионизация) происходит при перекрытии классически доступных областей валентных электронов атомов. Для лития и натрия при принятых значениях параметров электроны остаются локализованными, хотя отличие порога ионизации от энергии уровня (0.36 эВ для лития и 0.21 эВ для натрия) существенно меньше абсолютной величины энергии уровня. По-видимому, это является следствием отмеченной выше плохой применимости статического приближения, приводящего к потенциалу сил электростатического изображения. Если $z_0 \sim d \sim a_0$, то взаимодействие электрон–его изображение слабее, чем в электростатике, за счет запаздывания распределения электронов в металле при изменении положения электрона в атоме.

В табл. 4 для однородных систем теплоты адсорбции атома $-Q(r_c)$, рассчитанные с помощью (11), сравниваются с экспериментальными значениями теплоты сублимации $q_{subl}$ [17]. Видна удовлетворительная корреляция этих величин. Величина $q_{subl}$ систематически превышает $-Q(r_c)$ (погрешность измерения $q_{subl}$ в [17] мала). Это неудивительно, поскольку $q_{subl}$ включает в себя добавку – дополнительную работу по перемещению атома с поверхности внутрь металла. По-видимому, данное расхождение того же порядка величины, что и погрешность расчета, связанная с введением модельного псевдопотенциала (3). В табл. 4 для сравнения приведены также теплоты адсорбции $-Q_{pt}(z_0)$ (16), вычисленные с помощью теории возмущений. Видно, что для $-Q_{pt}(z_0)$ отсутствует даже каче-

**Таблица 3.** Параметры щелочных металлов

| Элемент | $W$, эВ | $W_0$, эВ | $d$, $a_0$ | $I$, эВ | $r_c$, $a_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Li | 2.38 | 7.09 | 0.9596 | 5.39 | 1.73 |
| Na | 2.35 | 5.50 | 1.237 | 5.14 | 1.86 |
| K | 2.22 | 4.27 | 1.593 | 4.34 | 2.39 |
| Rb | 2.16 | 3.94 | 1.727 | 4.19 | 2.52 |
| Cs | 1.81 | 3.33 | 2.043 | 3.89 | 2.79 |

**Таблица 4.** Теплоты адсорбции и сублимации щелочных металлов

| Элемент | $-Q(r_c)$, эВ | $q_{subl}$, эВ | $-Q_{pt}(r_c)$, эВ |
|---|---|---|---|
| Li | 1.29 | 1.65 | 3.49 |
| Na | 1.09 | 1.11 | 3.35 |
| K | 0.83 | 0.92 | 2.71 |
| Rb | 0.76 | 0.83 | 2.60 |
| Cs | 0.58 | 0.79 | 2.31 |

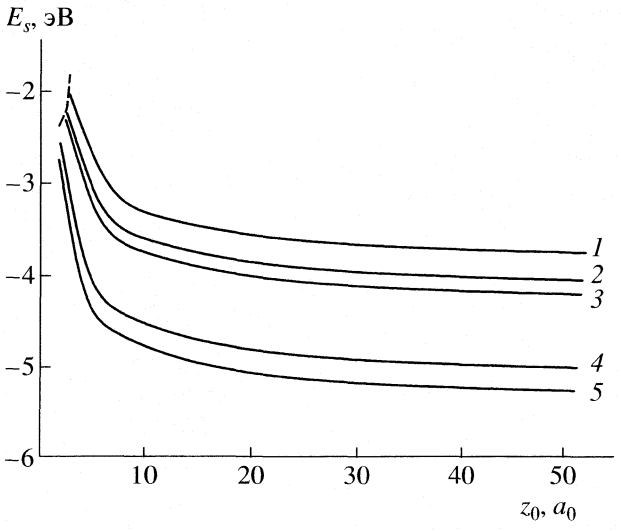



**Рис. 1.** Энергия электронного уровня как функция расстояния от поверхности металла. Пунктир – линия $E_s = -W(r_c)$, *1* – Cs, *2* – Rb, *3* – K, *4* – Na, *5* – Li.

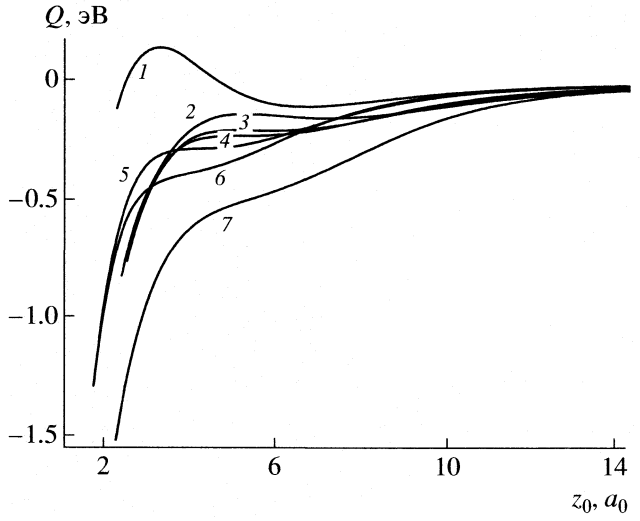



**Рис. 2.** Потенциальные кривые взаимодействия атом–металл: *1* – Li–Cs, *2* – Cs, *3* – Rb, 4 – K, *5* – Na, *6* – Li, *7* – Cs–Li.

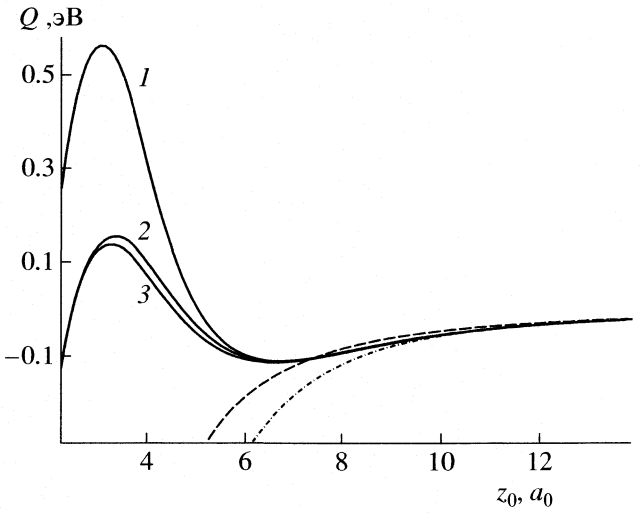



**Рис. 3.** Потенциальная кривая взаимодействия атома лития с поверхностью цезия в различных приближениях. Пунктир – асимптотика (13), штрих-пунктир – теория возмущений (16), *1* – $l_{max} = 0$, *2* – 1, *3* – 2.

ственная корреляция с экспериментом, что говорит о неприменимости теории возмущений для решения данной задачи. Заметим также, что в рамках теории возмущений снижение потенциала ионизации атома вблизи поверхности невелико, и поэтому энергия электрона сильно отличается от порога ионизации (на 2.6 эВ для лития).

На рис. 2 представлены потенциальные кривые $Q(z_0)$ (11) как для однородных, так и неоднородных по составу систем (атомов, взаимодействующих с поверхностью другого металла). На рисунке эти кривые обозначены символами элементов, соответствующих атому и поверхности. Видно, что для всех однородных систем, кроме лития, потенциальная кривая имеет практически горизонтальный участок на расстоянии от $5a_0$ до $7a_0$. Для сочетания тяжелый атом – поверхность легкого металла (Cs–Li) $Q(z_0)$ монотонно возрастает, а для обратного сочетания (Li–Cs) хорошо заметен участок немонотонности. При удалении атома от поверхности энергия сначала проходит через максимум, а затем – через минимум при $z_0 = 6.6a_0$. Таким образом, на некотором удалении от поверхности существует область, где возможно стационарное состояние "левитирующего" атома. В этой области выполняется как условие (2), так и условие существования связанного состояния атома в потенциальной яме [13] $(4m/M)(a_0^2/z_{eq}^2)(\mathrm{Ry}/|Q(z_{eq})|) \ll 1$, где $M$ – масса атома, $z_{eq}$ – расстояние от поверхности до минимума.

На рис. 3 показана обсуждаемая потенциальная кривая ($l_{max} = 2$) в сравнении с этой же кривой, рассчитанной в различных приближениях. При $z_0 > 7a_0$ асимптотика (13) практически совпадает с наиболее точным результатом (кривая $l_{max} = 2$). Однако при приближении к поверхности расхождение резко увеличивается. Для потенциальной кривой $Q_{pt}(z_0)$ это расхождение вблизи поверхности меньше, чем для асимптотики, но также весьма велико. Существенно, что, хотя расчет по теории возмущений, как и точный результат, дает монотонно убывающую зависимость $E_s(z_0)$, зависимость $Q_{pt}(z_0)$ является монотонно возрастающей, т.е. исключает стационарные состояния вне поверхности.

Для контроля скорости сходимости решения системы уравнений (7) к точному число уравнений ограничивалось одним ($l_{max} = 0$) и двумя ($l_{max} = 1$). Видно, что при $l_{max} = 0$ на поверхности $Q(z_0) > 0$ (рис. 3), т.е. в этом приближении адсорбция невозможна. Однако потенциальные кривые, рассчитанные при $l_{max} = 1$ и $l_{max} = 2$, различаются гораздо меньше, что свидетельствует о быстрой сходимости по энергии. Рис. 3 иллюстрирует важность высокой точности расчета $E_s$. Она необходима вследствие того обстоятельства, что $Q(z_0)$ (11) есть малая разность двух больших величин: $I$ и $-[U_{im}(z_0) + E_s(z_0)]$.

Сходимость ряда (5) к точному решению уравнения Шредингера иллюстрирует рис. 4. Видно, что амплитуда коэффициентов волновой функции быстро падает с ростом $l$. Для численной характеристики скорости сходимости с учетом условия нормировки (6) удобно ввести коэффициенты

$$\kappa_l = \int_0^\infty \varphi_l^2(r)dr \Big/ \sum_{k=0}^{l_{max}} \left[ \frac{2l+1}{2k+1} \int_0^\infty \varphi_k^2(r)dr \right].$$

Рис. 4 соответствуют значения $\kappa_0 = 0.898$, $\kappa_1 = 9.96 \times 10^{-2}$, $\kappa_2 = 2.46 \times 10^{-3}$. Столь же быстрая сходимость имеет место и в задаче о взаимодействии отрицательных молекулярных ионов с по-

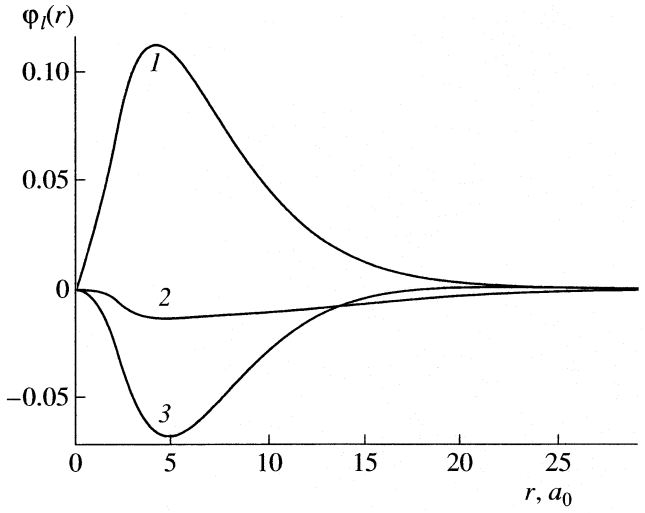



**Рис. 4.** Коэффициенты разложения волновой функции валентного электрона атома лития вблизи поверхности цезия: *1* – $l_{max} = 0$, *2* – 2, *3* – 1; $z_0 = 3.24a_0$.

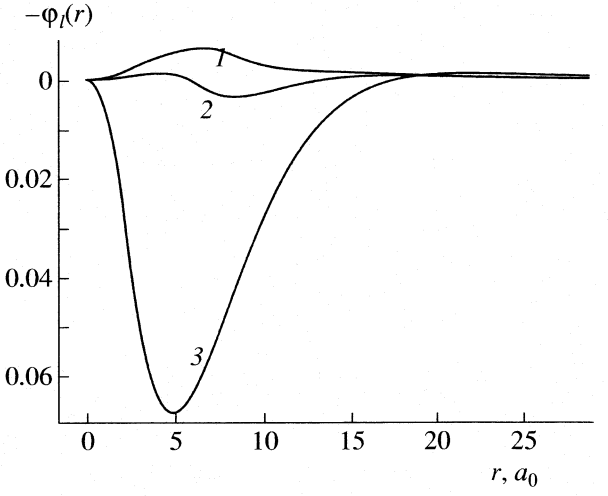



**Рис. 5.** Коэффициент p-состояния для различных расстояний атома лития от поверхности цезия; *1* – $z_0 = 8.04a_0$, *2* – $6.64a_0$, *3* – $3.24a_0$.

верхностью диэлектрика, а также для модельного потенциала в виде прямоугольной ямы, вычисления для которого производились вплоть до $l = 4$ [14]. Заметим, что быстрая сходимость имеет место, несмотря на отсутствие в данной задаче малого параметра. По-видимому, данная ситуация аналогична имеющейся в теории рассеяния. Как известно, в случае рассеяния медленных частиц численные множители в формуле, определяющей фазы $\delta_l$, весьма быстро убывают с ростом $l$. Поэтому ряд, выражающий полное эффективное сечение рассеяния, быстро сходится даже тогда, когда произведение длины волнового вектора на характерную длину потенциала порядка единицы.

Быстрая сходимость решения не означает, что оно мало отличается от сферически-симметричного. Существенная несферичность волновой функции проявляется при малых $l$. Видно, что на небольшом расстоянии от поверхности величина коэффициента $\varphi_1(r)$ сравнима по модулю с величиной $\varphi_0(r)$ и отрицательна (рис. 4 и 5), что означает отталкивание волновой функции от поверхности. На расстоянии, соответствующем стационарному левитационному состоянию ($z_0 = 6.64a_0$), величина $\varphi_1(r)$ знакопеременна, ее модуль весьма мал (рис. 5), а волновая функция мало отличается от сферической. На большем расстоянии коэффициент $\varphi_1(r)$ положителен, т.е. волновая функция притягивается к поверхности.

Для выяснения чувствительности результатов к виду модельного потенциала (3) варьировался его параметр $d$. Оказалось, что при увеличении значения этого параметра в полтора раза вид всех потенциальных кривых не изменяется; энергии адсорбции понижаются незначительно. Этот результат является следствием того, что величина $d$ много меньше характерной ширины волновой функции, и говорит о том, что при замене одноэлектронной задачи более точным описанием взаимодействия электрон–металл (например, при явном учете обменно-корреляционных эффектов или структуры ионной решетки) немонотонность потенциальной кривой также имела бы место. Кроме того, в пользу этого говорит корреляция рассчитанных теплот сублимации с экспериментом и вытекающий из расчетов вывод об ионизации атома на поверхности в однородной системе. Заметим, что увеличение $d$ качественно учитывает ослабление потенциала сил электростатического изображения. Например, для натрия при $d = 1.85a_0$ электрон атома на поверхности ($z_0 = r_c$) находится точно на пороге ионизации, а теплота адсорбции составляет 0.9 эВ, что также коррелирует с теплотой сублимации натрия.

Атом лития на поверхности цезия, согласно данному расчету, не ионизован: энергия уровня электрона $E_s = -2.48$ эВ далека от пороговой (–1.81 эВ). Теплота адсорбции атома положительна и составляет 0.11 эВ. Поэтому немонотонность потенциальной кривой для неоднородной системы означает существование двух равновесных состояний неионизованного атома вблизи поверхности: в виде адатома и левитирующего атома. На возможность левитационных состояний отрицательных ионов вблизи поверхности диэлектрика уже указывалось в [13, 14]. Однако в данной задаче, в отличие от рассмотренной в указанных работах, наличие таких состояний не определяется однозначно только качественными соображениями.

Увеличение потенциальной энергии атома при приближении к поверхности возникает вследствие отталкивания электрона атома с высоким по-

тенциалом ионизации от относительно высокого потенциального барьера металла с малой работой выхода. Поэтому наличия двух равновесных состояний можно ожидать и для нещелочных металлов с соответствующим сочетанием потенциала ионизации и работы выхода. Однако для них примененный здесь метод модельного псевдопотенциала может привести к слишком большим погрешностям.

Результаты данной работы могут быть применены для описания взаимодействия атомов с малыми кластерами щелочных металлов, учитываемого при исследовании динамики кластеров в плотном паре и плазме. Возможно, наличие горизонтального участка на потенциальной кривой способствует образованию в плотном паре щелочных металлов кластеров в состояниях виртуальных цепей [20], которые маловероятны для обычного короткодействующего потенциала при соответствующих температурах.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы по поддержке ведущих научных школ (проект НШ1953.2003.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 41.
2. *Браун О.М., Ильченко Л.Г., Пашицкий Э.А.* // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 1649.
3. *Браун О.М., Волокитин А.И.* // Там же. 1981. Т. 23. С. 3530.
4. *Harbola M.K., Sahni V.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10437.
5. *Zheng X.-Y., Ritchie R.H., Manson J.R.* // Ibid. 1989. V. 39. P. 13510.
6. *Сидякин А.В.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 573.
7. *Ossicini S., Berton C.M.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. P. 727.
8. *Kiejna A.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 14695.
9. *Mola E.E., Paola C.A., Vicente J.L.* // Ibid. 1991. V. 44. P. 13671.
10. *Muscat J., Harrison N.M.* // Ibid. 1999. V. 59. P. 15457.
11. *Muscat J.P., Batra I.P.* // Ibid. 1986. V. 34. P. 2889.
12. *Ramirez C., Adelung R., Kunz R. et al.* // Ibid. 2005. V. 71. P. 035426.
13. *Zhukhovitskii D.I., Schmidt W.F., Illenberger E.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 670.
14. *Жуховицкий Д.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 527.
15. *Гурский З.А.* О структуре псевдопотенциала для жидких металлов. Киев: ИТФ, 1982.
16. *Ashcroft N.W.* // J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.). Ser. 2. 1968. V. 1. P. 232.
17. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed by R.W. Ohse. IUPAC, 1985.
18. Физические константы / Под ред. К.И. Кикоина, М.: Наука, 1987.
19. *Ликальтер А.А.* Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. С. 119.
20. *Жуховицкий Д.И.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 181.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1689–1694

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

# СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА НА СЛАБООСНОВНЫХ АМИНОАНИОНООБМЕННИКАХ

© 2006 г. Т. А. Кравченко*, Е. С. Зеленский*, В. А. Крысанов*, А. И. Калиничев**, В. Хелль***

*Воронежский государственный университет

**Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

***Институт технической химии, Карлсруэ, Германия

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 20.09.2005 г.

Показана возможность селективного выделения и многократного концентрирования меди в виде ультрадисперсного осадка из разбавленных $Cu^{2+}$–$Zn^{2+}$-содержащих растворов путем подбора материала сорбента и способа его регенерации. Выделение осуществлено в динамическом режиме в реакторах колоночного типа с загрузкой аминоанионообменника в качестве селективного сорбента-комплексообразователя, регенерация которого проведена путем химического восстановления сорбированных ионов $Cu^{2+}$ в фазе смолы после ее насыщения. Установлено, что при многократном проведении циклов насыщения–восстановления происходит накопление металлической меди на поверхности и в объеме сорбента; механизм процесса сводится к образованию комплексов меди и цинка с аминогруппами ионообменника, последующему ионообменному вытеснению ионов $Zn^{2+}$ из анионообменника за счет большей селективности к ионам $Cu^{2+}$ и химическому восстановлению ионов $Cu^{2+}$ в несорбируемую форму – дисперсную металлическую медь. Показано, что присутствие дисперсной меди приводит к дополнительной сорбции ионов $Cu^{2+}$ за счет окислительно-восстановительной реакции конпропорционирования; данным способом в течение трех циклов насыщения–восстановления достигается >300%-ное концентрирование ионов меди по сравнению с ионообменным способом без химического восстановления.

Проблема разделения или выделения компонентов может быть решена разнообразными способами, основанными на специфичности тех или иных свойств компонентов, присущих им. В частности, для водных $Cu^{2+}$–$Zn^{2+}$-содержащих растворов приемлемы такие распространенные способы, как селективное химическое или электрохимическое восстановление $Cu^{2+}$ до металла в силу значительного отличия потенциала этого процесса от такового для $Zn^{2+}$ [1], переведение одного из ионов в малорастворимую форму с последующим отделением (раздельное осаждение) [2, 3], выделение на сорбционных материалах [4–6], экстракция [7, 8]. Но использование восстановительных и осадительных методов целесообразно для концентрированных растворов, поскольку только при этом ограничении они оправдывают себя по производительности, полноте и относительной простоте в промышленном технологическом оформлении, либо эти методы осуществимы в большинстве своем в лабораторных условиях (экстракция и др.). В случае разбавленных растворов применение указанных методов предполагает их концентрирование, т.е. сокращение объемов в несколько сот раз. Для решения этой задачи кажутся весьма привлекательными пути сорбционного концентрирования обоих или одного компонента с целью его выделения. Концентрирование осуществимо как посредством последующей десорбции с использованием сильного десорбента для минимализации объема, так и собственно в фазе сорбента посредством превращения поглощенного вещества в сорбционно-неактивную нерастворимую форму.

Известно [4, 5, 9–13], что при разделении ионов, обладающих различной сорбируемостью, на неподвижном слое комплексообразующего сорбента последний в результате полного его насыщения наиболее активным ионом подлежит регенерации. Ионитный комплекс разрушается под действием еще более сильного комплексообразователя. Выделенный ион десорбируется, и в дальнейшем смола используется вновь. Таким образом достигается концентрирование и выделение данного компонента. В частности, известен способ извлечения ионов цветных металлов (в том числе $Cu^{2+}$) из различных растворов сложного состава (морской воды, рассолов и т.д.) с последую-

**Таблица 1.** Характеристики анионообменников

| Марки анионообменников | Состав полимерной матрицы | Функциональные группы | $E^{эксп}$, мэкв/см$^3$ |
|---|---|---|---|
| Duolite A7 (I) | фенол-формальдегидная | $-NH(CH_3)$ | 2.01 |
| Fuji PEI CS-07 (II) | хитозановая | $-NH_2$ | 1.88 |
| Purolite A109 (III) | стирол-дивинилбензольная | $-NH_2$ | 1.41 |
| Duolite A365 (IV) | стирол-дивинилбензольная | $-NH_2$ | 1.75 |
| Purolite A107 (V) | | $-NH(CH_3)$ | 1.61 |
| Amberlite IRA-35 (VI) | | $-N(CH_3)_2$ | 1.26 |

Примечание. Анионообменники I, IV и VI – производства Rohm&Haas Co., USA; II – Fuji Spinning Co. Ltd Shizuoka, Japan; III и V – Purolite Ltd., UK Wales; $E^{эксп}$ – экспериментальная ионообменная емкость по $Cl^-$.

щим элюированием поглощенных ионов 0.5 М раствором HCl [11], высокоселективный способ извлечения $Cu^{2+}$ из растворов с помощью сорбента, являющегося продуктом взаимодействия вторичного полиэтилена и олигомера ди-(β-метакрилоил-α-хлорметил)-метилфосфоната [4]. Наиболее близок к предлагаемому методу по химической сути способ извлечения $Cu^{2+}$ из кислых слабоконцентрированных сточных вод с помощью полиэтиленполиаминного сорбента [5].

Рядом преимуществ может обладать и способ регенерации сорбционного материала без выделения поглощаемого компонента из него, а посредством переведения его в форму, не имеющую сродства к сорбционным центрам. Если сорбентом является комплексообразующий полимер, а поглощаемым компонентом – ион переходного металла, то целесообразно использовать различие в координационной способности путем изменения степени окисления. Очевидно, что в этом варианте в неактивную форму переводится не сорбент, а сорбируемый ион, который может также иммобилизироваться материалом сорбента, как, например, в случае восстановления до металлического состояния. Преимуществами являются достижение более эффективного концентрирования благодаря накоплению сорбируемого компонента в фазе сорбционного материала.

Задача настоящего исследования состояла в селективном выделении ионов меди из разбавленных растворов ионов меди и цинка, многократном концентрировании в виде ультрадисперсной меди на низкоосновных аминоанионообменниках и исследовании механизма процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выделения ионов $Cu^{2+}$ из $Cu^{2+}$–$Zn^{2+}$-содержащих растворов использовали макропористые низкоосновные аминосодержащие анионообменники Duolite A7, Fuji PEI CS-07, Purolite A109, Duolite A365, Purolite A107, Amberlite IRA-35 (табл. 1). Эти материалы, находясь в солевой форме, характеризуются способностью к анионному обмену, а полимер с протонированными аминогруппами является макрокатионом. В свободной же аминоформе атомы N на одной из $sp^3$-орбиталей имеют неподеленную электронную пару, склонную к образованию донорно-акцепторной связи (в частности к протонированию), что придает этим полимерам свойства комплекситов [13].

Перед началом исследований проводили кондиционирование ионообменных материалов посредством поочередной обработки их растворами щелочей и кислот с предварительным набуханием в крепких растворах солей. Согласно общепринятой методике [14], образцы вымачивали в статических условиях в 2–3 М растворе хлорида натрия в течение 3 суток, после чего поочередно обрабатывали 0.5 М раствором гидроксида натрия и 1, 2, 3, 2 и 1 М растворами соляной кислоты в указанной последовательности в динамических условиях до появления соответствующего агента в исходной концентрации в фильтрате. Затем анионообменник переводили в нужную солевую или основную форму. Насыщение кондиционированных анионообменников проводили в динамических и статических условиях.

*Динамическое насыщение.* Использовали колонки диаметром 0.7 см и объемом 2 см$^3$ с загрузкой кондиционированных анионообменников. С целью выделения и концентрирования $Cu^{2+}$ из разбавленного раствора (1.5 ммоль/л $CuSO_4$), содержащего соизмеримую концентрацию $Zn^{2+}$ (1.0 ммоль/л $ZnSO_4$) или других катионов, которые имеют константы устойчивости аминокомплексов на порядки ниже, чем для $Cu^{2+}$, раствор пропускали с невысокой линейной скоростью 0.2–0.5 м/ч. Скорости менее 0.2 м/ч не целесообразны из-за длительности процесса насыщения смол (до нескольких суток при высоте столба загрузки несколько см) в силу малости концентрации $Cu^{2+}$. Скорости более 0.5 м/ч приводят к снижению степени извлечения $Cu^{2+}$ до 50% и меньше. Раствор пропускался через колонку до выравнивания концентраций ионов $Cu^{2+}$ на входе и выходе из зернистого слоя смолы. Ионы $Zn^{2+}$ при этом количественно вытеснялись ионами $Cu^{2+}$ в фильтрат. При выбранных режимах пропускания объем раствора насыщения превышал эквивалентный сорбционной емкости в ~2–2.5 раза. По разности концентраций насыщающего раствора и общего объема фильтрата судили о сорбционной способности образцов анионообменников в динамических условиях. Показа-

тель pH насыщающего раствора находился в пределах 4–4.5, что входит в интервал pH, в котором исследуемые смолы не образуют гидроксидов меди и цинка.

*Статическое насыщение.* Практика показала, что динамическое насыщение смол при малых концентрациях сорбируемых ионов (несколько ммоль/л, как требует того решаемая задача) не позволяет в полной мере представить вклад некоторых процессов, сопутствующих комплексообразованию. Насыщение при высоких концентрациях сорбируемых ионов выявило их более отчетливо, особенно в сравнении с результатами динамического насыщения. Поскольку при концентрациях ~$10^{-1}$ М в объемах насыщающего раствора, превышающих эквивалентные емкости образца смолы, сорбция протекает весьма быстро по причине отсутствия внешнедиффузионных ограничений, насыщение проводили в статических условиях.

Статический вариант насыщения помог выявить влияние процессов гидролиза при сорбции $Cu^{2+}$ из разбавленных растворов и некоторые особенности сорбции из концентрированных. Поскольку селективность анионообменников к ионам $Cu^{2+}$ была подтверждена в динамическом варианте, то статическое насыщение проводили 0.3 М раствором $CuSO_4$ в отсутствие ионов $Zn^{2+}$.

Последовательное сверхэквивалентное (относительно ионообменной емкости) концентрирование меди в ионообменнике осуществляли посредством химического восстановления $Cu^{2+}$ в фазе насыщенного анионообменника до металлического состояния с дальнейшим насыщением и восстановительной регенерацией. Таким образом ионы $Cu^{2+}$ переводили в координационно-неактивную форму. В качестве восстановителя в динамическом и статическом вариантах эксперимента использовали щелочной раствор дитионита натрия (2.5% NaOH, 6% $Na_2S_2O_4$ по массе) [15]. Восстанавливающие растворы брали в восьмикратном избытке по отношению к эквивалентному количеству восстановителя. В результате получали металлизированный полимер, вновь способный к комплексообразованию.

Циклы сорбции–восстановления проводили многократно. После каждой стадии восстановления образец отмывали дистиллированной водой от избытка соответствующего реагента (щелочи) до отрицательной пробы (проба на дитионит не обязательна, отмывку осуществляли до нейтральной реакции промывных вод).

Извлечение меди из фазы ионообменника после значительного снижения его сорбционных способностей может быть реализовано путем окисления азотной кислотой (разбавление 1 : 10) или сжиганием смолы, чем достигается максимальное концентрирование извлеченной меди (в первом случае получаются кислые концентраты до 40 г/л, во втором – металлическая медь с примесью оксидов).

*Определение концентраций ионов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в растворе.* При насыщении в динамическом режиме по мере пропускания рабочего раствора, имеющего начальные концентрации $Zn^{2+}$ и $Cu^{2+}$ 1 и 1.5 ммоль/л соответственно, на выходе из колонок периодически отбирали пробы для контроля остаточных концентраций. Ввиду малости концентраций $Cu^{2+}$ как сорбирующегося компонента предпочтителен фотоколориметрический метод анализа в присутствии аммиака при $\lambda$ = 590 нм. Концентрацию $Zn^{2+}$ в фильтрате определяли прямым комплексонометрическим титрованием трилоном Б (этилендиамин-NNN'N'-тетраацетатом динатрия) с предварительным переводом $Cu^{2+}$ в $Cu^{+}$ аскорбиновой кислотой и маскировкой роданид-ионом с использованием в качестве индикатора хромогена черного Т.

При статическом насыщении образцов анионитов остаточную концентрацию $Cu^{2+}$ определяли комплексонометрически трилоном Б (индикатор – мурексид). Из разности начальной и установившейся во времени остаточной концентраций находили равновесные сорбционные емкости образцов анионообменников по $Cu^{2+}$ в статических условиях.

Ионообменную емкость анионообменников определяли посредством обратного кислотно-основного титрования свободных аминоформ [16, 17].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Операции насыщения–восстановления* проводили в динамическом варианте трехкратно. Удельные емкости образцов $E_i$ и суммарные удельные емкости $\Sigma E_i$ по меди в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления $i$ представлены в табл. 2 и на рис. 1 соответственно. Видно, что в результате последовательного трехкратного повторения операций насыщения–восстановления получаются полимеры со значительной долей металлической меди (в 3–5 раз превышающей ионообменную емкость). Достигается 300%-ное и более концентрирование в сравнении с ионообменным способом, т.е. без химического восстановления.

Сорбционную емкость анионообменников по ионам $Zn^{2+}$ не выясняли, так как в силу более высокой селективности к ионам $Cu^{2+}$ к моменту насыщения смолы медью концентрация цинка в ней близка к нулю, хотя в первые часы насыщения оба компонента в фильтрате отсутствовали. Это связано с сорбцией компонентов в разных слоях загрузки, причем в течение сорбционного процесса происходит вытеснение бесцветного фронта поглощенного $Zn^{2+}$ растущим фронтом голубого цвета, отвечающим медно-анионитным комплек-

**Таблица 2.** Удельные емкости анионообменников I–VI ($E_i$, мэкв/см$^3$ (мг/см$^3$)) по ионам $Cu^{2+}$ в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления $i$ в условиях динамического насыщения при концентрации $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в насыщающем растворе соответственно 1.5 и 1.0 ммоль/л

| $i$ | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.88 (28.00) | 0.89 (28.48) | 1.19 (38.08) | 1.20 (38.40) | 1.18 (37.60) | 0.80 (25.60) |
| 2 | 1.44 (46.08) | 0.27 (8.48) | 1.47 (47.04) | 1.50 (48.00) | 1.22 (39.04) | 1.33 (42.40) |
| 3 | 1.44 (46.08) | 0.44 (14.24) | 0.46 (14.72) | 2.20 (70.40) | 1.18 (37.76) | 1.98 (63.36) |

**Таблица 3.** Удельные емкости анионообменников I–VI ($E_i$, мэкв/см$^3$ (мг/см$^3$)), по ионам $Cu^{2+}$ в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления $i$ в условиях статического насыщения при 0.3 моль/л концентрации насыщающего раствора по $Cu^{2+}$ в отсутствие $Zn^{2+}$

| $i$ | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.55 (98.88) | 1.70 (108.80) | 1.83 (116.80) | 1.80 (115.20) | 2.00 (128.00) | 1.73 (110.40) |
| 2 | 0.93 (58.88) | 1.15 (73.28) | 0.73 (46.40) | 0.78 (49.60) | 1.05 (67.20) | 1.03 (65.60) |
| 3 | 1.53 (97.60) | 1.58 (100.80) | 1.43 (91.20) | 1.48 (94.40) | 1.55 (99.20) | 1.58 (100.80) |
| 4 | 1.70 (108.80) | 1.68 (107.20) | 1.42 (90.56) | 1.48 (94.40) | 1.69 (108.16) | 1.62 (103.36) |
| 5 | 1.74 (111.04) | 1.68 (107.20) | 1.44 (92.16) | 1.49 (95.36) | 1.55 (99.20) | 1.55 (99.20) |
| 6 | 1.27 (80.96) | 1.24 (79.36) | 1.23 (78.40) | 1.28 (81.60) | 1.17 (74.56) | 1.32 (84.16) |

сам. Как следствие, к моменту насыщения смолы ионами $Cu^{2+}$ в фильтрате наблюдается максимум концентрации $Zn^{2+}$, превышающий их концентрацию в исходном растворе. В момент истощения сорбционной емкости по меди концентрация цинка в фильтрате возвращается к исходному значению. Описанное явление, на наш взгляд, может быть использовано для определения момента проскока $Cu^{2+}$ в фильтрат, так как в ряде случаев прямой анализ проскока меди затруднен вследствие низкой концентрации и плохой воспроизводимости результатов.

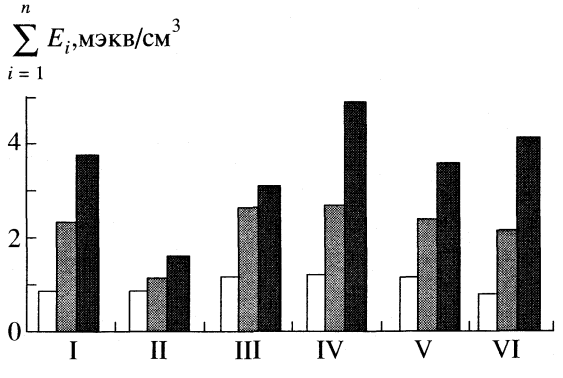



**Рис. 1.** Суммарные удельные емкости анионообменников I–VI (см. табл. 1) по меди в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления в динамических условиях при концентрации $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в насыщающем растворе соответственно 1.5 ммоль/л и 1.0 ммоль/л (нумерация циклов соответствует расположению столбцов диаграммы слева направо).

В отличие от динамического в статическом эксперименте были получены в основном более высокие значения емкостей по $Cu^{2+}$ по причине значительной концентрации насыщающего раствора, что видно из данных, представленных в табл. 3 и на рис. 2. Согласно значениям ионообменной емкости (табл. 1) исследуемые смолы можно расположить в ряд:

$$VI < III < V < IV < II < I. \quad (1)$$

Этот ряд противоположен ряду селективности по ионам меди (II), в котором смолы расположены соответственно емкостям в первом цикле сорбции в статических условиях (табл. 3):

$$I < II < VI < IV < III < V. \quad (2)$$

Наблюдаемые различия свидетельствуют о том, что в случае сорбции ионов меди (II) анионообменники проявляют комплексообразующие свойства. Особенно значительна селективность к ионам меди (II) для анионообменников на полистирольной основе с набором различных аминогрупп. Повышенная склонность третичных аминов к донорно-акцепторному взаимодействию, по-видимому, создает благоприятные условия для селективной сорбции ионов переходных металлов. Возможно, имеет место также стерический фактор, определяющий более вероятное образование комплексов с координационным числом 1.

Основные реакции, протекающие в цикле насыщения–восстановления:

а) комплексообразование (сорбция ионов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$)

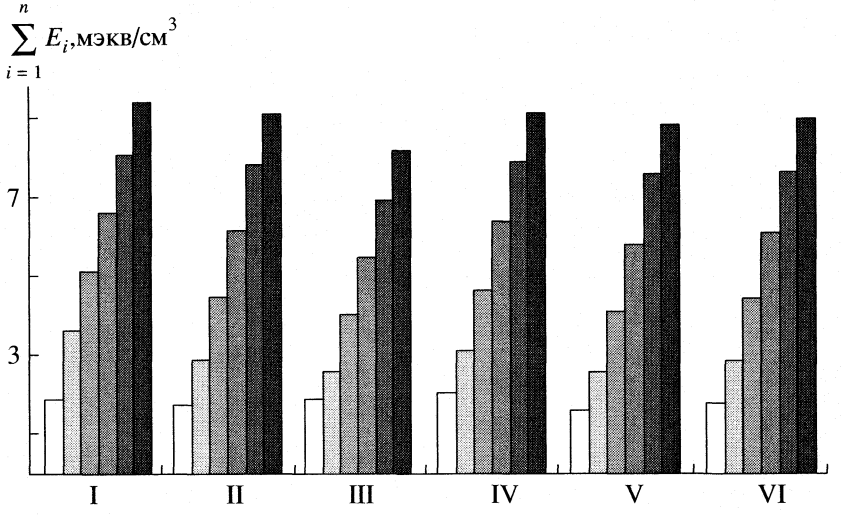



**Рис. 2.** Суммарные удельные емкости анионообменников I–VI по меди в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления в условиях статического насыщения при 0.3 моль/л концентрации насыщающего раствора по $Cu^{2+}$ в отсутствие $Zn^{2+}$ (нумерация циклов соответствует расположению столбцов диаграммы слева направо).

$$R(\equiv N)_n + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [R(\equiv N)_n \cdot Cu^{2+}]SO_4^{2-},$$
$$R(\equiv N)_n + Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [R(\equiv N)_n \cdot Zn^{2+}]SO_4^{2-}; \quad (3)$$

б) вытеснение ионов цинка ионами меди из комплексов

$$[R(\equiv N)_n \cdot Zn^{2+}]SO_4^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [R(\equiv N)_n \cdot Cu^{2+}]SO_4^{2-} + Zn^{2+}; \quad (4)$$

в) восстановление медно-анионитного комплекса дитионитом натрия

$$[R(\equiv N)_n \cdot Cu^{2+}]SO_4^{2-} + Na_2S_2O_4 + 4NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [R(\equiv N)_n] \cdot Cu^0 + 2Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O, \quad (5)$$

где (≡N) – атом азота в первичных, вторичных и третичных аминогруппах.

По разности емкостей, полученных в статическом и динамическом экспериментах (табл. 2 и 3), можно судить о влиянии гидролиза анионитного комплекса, т.е. протонирования комплексообразующих аминогрупп в нейтральных и подкисленных водных растворах, на сорбцию $Cu^{2+}$ при сравнительно малых концентрациях, а также о некотором сдвиге равновесия сорбционной системы в сторону распада анионитного комплекса:

$$[R(\equiv N)_n \cdot Cu^{2+}]SO_4^{2-} + nH_3O^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R(\equiv N)_n^{n+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + nH_2O,$$
$$[R(\equiv N)_n \cdot Cu^{2+}]SO_4^{2-} + nH_2O \longrightarrow \quad (6)$$
$$\longrightarrow [R(\equiv NH)_n^{n+}](OH^-)_n + Cu^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Помимо этого, сорбционная способность анионообменников при динамическом насыщении в целом ниже, чем в статических условиях, видимо, по причине длительности процесса и, как следствие, частичного окисления ранее внедренной в полимер металлической меди до гидроксидов:

$$2[R(\equiv N)_n] \cdot Cu^0 + (1/2)O_2 + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2[R(\equiv N)_n] \cdot CuOH. \quad (7)$$

В статическом варианте эксперимента свежевосстановленные образцы после контакта с новым насыщающим раствором через несколько часов приобретали желто-красный цвет, характерный для смеси $Cu_2O$ и CuOH, что подтверждено аналитически (йодометрическое титрование аммиачных смывов до и после окисления их на воздухе [17]). Высокодисперсная металлическая медь, внедренная в фазу анионита при предыдущих посадках и обладающая высокой активностью, вступает в реакцию конпропорционирования с ионами $Cu^{2+}$ при их концентрации в насыщающем растворе $\gtrsim 10^{-1}$ М:

$$[R(\equiv N)_n] \cdot Cu^0 + Cu^{2+} + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [R(\equiv N)_n] \cdot 2CuOH + 2H_3O^+. \quad (8)$$

Образовавшийся гидроксид (оксид) $Cu^+$ настолько стабилизирован полимерной матрицей анионообменника, видимо, за счет комплексообразования с аминогруппами на поверхности своих коллоидных частиц, что не окисляется даже в атмосфере кислорода в течение длительного времени (дни и недели), в отличие от аналогичных композитов, синтезированных, например, на основе сильнокислотных полимерных матриц [18, 19]. Таким образом,

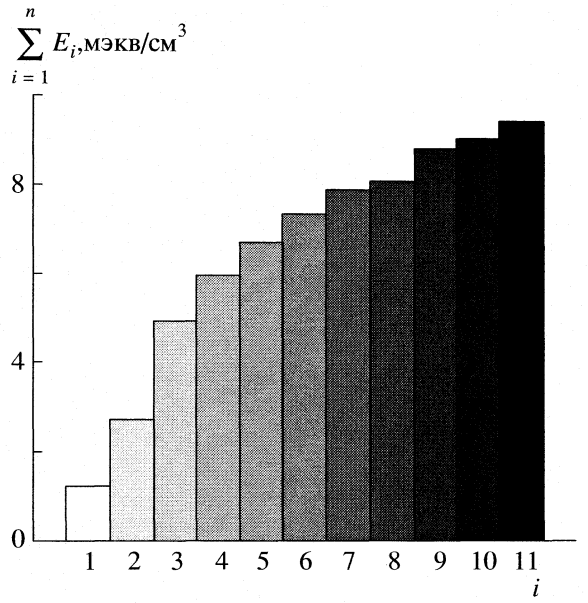



**Рис. 3.** Суммарные удельные емкости Duolite A365 по меди в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления в динамических условиях.

реакция конпропорционирования приводит к поглощению некоторого количества $Cu^{2+}$ из внешнего раствора, помимо основного механизма сорбции за счет комплексообразования. Из этого следует, что процесс сорбции ионов $Cu^{2+}$ анионообменниками, металлизированными медью, протекает как по координационному, так и по окислительно-восстановительному механизму.

Из приведенных результатов следует, что для всех исследованных анионообменников свойственно повышение содержания металла от цикла к циклу. Многократное циклирование (11 циклов) показывает, что начиная с пятого-шестого цикла эффективность накопления металла резко снижается (рис. 3). Происходит частичная деструкция полимерной матрицы (при визуальном наблюдении обнаруживаются растрескивание зерен и усадка зернистого слоя).

Помимо последующего выделения меди из полученного металлизированного полимера растворением или сжиганием, данный композит может быть использован как композитный катализатор [18, 20], а также как редокс-сорбент для удаления растворенного кислорода из воды, так как дисперсная медь в фазе ионообменника весьма активна химически [19, 21].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Скопенко В.В., Кокозей В.Н., Невесенко Н.Д.* Способ осаждения меди: А. с. 834173 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 134.
2. *Пулариани Ю.И., Гаприндашвили В.Н., Дудучава Р.М.* Способ разделения меди и марганца из смешанных сульфатных растворов: А. с. 455156 СССР // Б. И. 1974. № 48. С. 56.
3. *Ксандров Н.В., Никандров И.С., Ворвулева О.В. и др.* Способ выделения меди и цинка из водно-аммиачных растворов: А. с. 1146331 СССР // Б. И. 1985. № 11. С. 77.
4. *Лобачева Г.К., Муратова Н.М., Лысенко М.В. и др.* Способ извлечения меди из раствора: А. с. 1692947 СССР // Б. И. 1991. № 43. С. 91.
5. *Лукьянова Н.Л., Салдадзе К.М., Вульфсон М.А. и др.* Способ извлечения солей меди и кислот из слабоконцентрированных сточных вод: А. с. 789404 СССР // Б. И. 1980. № 47. С. 79.
6. *Kiefer R., Höll W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40 (21). P. 4570.
7. *Зегер И.И., Виноградова М.А., Коваленко Л.В. и др.* Способ извлечения меди из кислых растворов экстракцией: А. с. 392133 СССР // Б. И. 1973. № 32. С. 61.
8. *Иванов И.М., Николаев А.В., Гиндин Л.М. и др.* Способ извлечения меди из растворов экстракцией: А. с. 423869 СССР // Б. И. 1974. № 14. С. 95.
9. *Ковалева М.П., Климова З.В., Мощевитина А.А., Амелина В.Н.* Способ очистки растворов от ионов трехвалентного железа: А. с. 1159895 СССР // Б. И. 1985. № 21. С. 88.
10. *Мейчик Н.Р., Быков В.В., Лейкин Ю.А., Лапинскене М.К.* Способ извлечения никеля из промывных вод гальванических производств: А. с. 1643466 СССР // Б. И. 1991. № 15. С. 77.
11. *Серова И.Б., Вульфсон Е.К., Вакуленко В.А.* Способ сорбционного извлечения цветных металлов из солевых растворов: А. с. 1738756 СССР // Б. И. 1992. № 21 С. 96.
12. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.; Л.: Химия, 1966. 412 с.
13. *Салдадзе К.М., Копылова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
14. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
15. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В., Пешков С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1858.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. 6 изд. М.: Химия, 1989. 446 с.
17. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. 2 т.: Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 1996. 460 с.
18. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
19. *Кожевников А.В.* Электроноионообменники. Л.: Химия, 1972. 128 с.
20. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45 (приложение). С. 178.
21. *Kravchenko T.A., Aristov I.V.* Kinetics and Dynamics of Redox Sorption/Ion Exchange / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N. Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 691.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1695–1701

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.14

# РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИТТИНГОВ В ДИНАМИКЕ ИХ РАЗВИТИЯ

© 2006 г. Ю. А. Попов*, Н. А. Ковальчуков**, Ю. П. Рыбаков**

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

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 15.06.2005 г.

Предложен механизм взаимодействия питтингов, возникающих на неоднородной поверхности запассивированного металла при наличии в водном растворе электролита активирующих (галогенных) анионов. Представлена математическая схема, описывающая этот механизм.

Питтингами называются, как известно, локальные, т. е. небольшие по площади (радиусом $r \sim 10^{-2}$–0.5 см), но глубоко проникающие, часто сквозные разрушения металла в электролитах, происходящие по механизму его анодного растворения. Питтинги спонтанно возникают в результате взаимодействия металлической поверхности с электролитом при значениях анодного потенциала, соответствующих области пассивности металла и наличии в электролите достаточно большой концентрации активирующих анионов. Наиболее опасными из них являются ионы $Cl^-$.

Внутренняя поверхность питтингов растворяется со скоростью, превышающей в $10^2$–$10^4$ раз скорость растворения окружающей металлической поверхности. Поэтому при небольшой по массе потере металла питтинги выводят из строя крупные металлоконструкции, лимитируя сроки их эксплуатационной службы в различных производственных технологиях и других областях.

Соответственно изучению питтингов посвящено множество экспериментальных исследований. В теории питтингового процесса нужно выделить задачи о локальности механизма возникновения питтингов, о механизме их взаимодействия и о механизме их роста. Эти задачи можно рассматривать автономно. Для их решения нужна модель функционирования питтинга, т.е. система основных процессов и адекватных им уравнений. Существующие модели[1] трактуют функционирующий питтинг, как короткозамкнутый элемент, состоящий из активного анода (незапассивированного дна питтинга) и пассивного катода, т.е. окружающего дно пассивирующего оксидного слоя. А движение ионов в питтинге и над ним трактуется как ток короткого замыкания. С помощью такого подхода указанные выше задачи не решаются. Разработка более содержательных моделей является целью статьи.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА НА РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ПОВЕРХНОСТИ ПИТТИНГА

Рассмотрим вначале необходимые для указанной цели представления [2–7] о механизме анодного растворения металлов в растворах электролитов. Согласно [2–4] активирующие анионы электролита и молекулы воды непосредственно участвуют в элементарных актах растворения, уменьшая энергетический барьер перехода ионов металла в электролит. Хемосорбируясь на металлической поверхности, они образуют с его ионами $M^{z+}$ промежуточные короткоживущие комплексы, слабо связанные с решеткой. В общем случае элементарный акт состоит из стадий хемосорбции молекул воды и активирующих анионов $A^{n-}$, последующей ионизации комплексов с их переходом в электролит и диссоциации, в результате которой анионы регенерируют. В работах [5–7] этот подход конкретизирован.

В соответствии с изложенной концепцией, элементарный акт в [5–7] представлен схемой

$$\begin{cases} M + \rho A^{n-} + mH_2O \longrightarrow (M\rho A \cdot mH_2O)^{-\rho n+\sigma} + \sigma e, \\ (M\rho A \cdot mH_2O)^{-\rho n+\sigma} \longrightarrow (M \cdot mH_2O)^{z+} + \rho A^{n-} - (z-\sigma)e, \end{cases} \quad (1)$$

где $\sigma$ – электронный заряд, затрачиваемый на образование хемосорбционных комплексов $(MpA \cdot m H_2O)^{-\rho n + \sigma}$.

Согласно (1) плотность $i$ тока анодного растворения равна

$$i = K c_{as}^{\rho} c_{3s}^{n} \exp\left(\alpha \frac{F\varphi}{RT}\right), \qquad (2)$$

где $K$ – константа скорости реакции, $c_{as}^{\rho}$ и $c_{3s}^{n}$ – концентрации анионов $A^{n-}$ и молекул воды на растворяющейся поверхности $S$ металла, $\varphi$ и $\alpha$ – анодный потенциал и коэффициент переноса ионов через двойной слой $\alpha < 1$.

Формула (2) связывает скорости электрохимических реакций с распределением концентраций в объеме электролита, т.е. связывает электрохимическую кинетику с ионным переносом в электролите. Этим достигается самосогласование всех процессов в механизме анодного растворения.

В частном случае питтингового процесса в (1), (2) активирующими являются ионы $Cl^-$, причем схема (1) подтверждается уже тем, что при недостаточной концентрации $c_2$ ионов хлора питтинги не возникают, а дефицит свободной воды приводит, согласно [8], к депассивации поверхности металла. Это как раз и необходимо для зарождения питтингов.

Их спецификой является высокая плотность $i$ тока растворения, достигающая, согласно [1, 9, 10], десятков А/см$^2$. Вследствие этого изменяются рассматриваемые ниже свойства электролита, механизм массопереноса и связанная с ними кинетика растворения поверхности питтинга.

## ИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПИТТИНГАХ

При указанных значениях плотности тока $i \sim$ ~ (1–10) А/см$^2$ концентрация $c_1$ ионов $M^{z+}$ металла в окрестности питтинга становится предельно большой. Соответственно затраты водного растворителя, необходимого для гидратации этих ионов, достигают границы полной сольватации [11]. В [12] показано, что в приповерхностном слое электролита толщиной $L \sim (DT)^{1/2}$, равной длине диффузионного перемещения ионов $M^{z+}$ с коэффициентом диффузии $D$ за характерное время $T \sim 1$ с [9] развития питтинга концентрация $c_1$ ионов $M^{z+}$ достигает ~6 моль/л. Раствор такой концентрации, имитирующий состав электролита в питтинге, получен, например, в [13].

Для гидратации указанного количества ионов $M^{z+}$ при характерных значениях числа первичной гидратации $R \sim 11$[1] необходимо ~70 моль/л воды. Но поскольку в 1 л содержится всего лишь ~56 ее молей, то в питтинге и его окрестности свободная вода исчезает. Следовательно, питтинг может существовать и расти только за счет ее подвода из объема раствора. Возникает поток воды, направленный на поверхность питтинга. Здесь она входит в состав гидратных оболочек ионов $M^{z+}$ и их током $i$ отводится в объем раствора. Концентрация $c_3$ и плотность $\mathbf{g}_3$ потока молекул свободной воды оказываются сравнимыми по величине с концентрациями $c_1$, $c_2$ и плотностями $\mathbf{g}_1$, $\mathbf{g}_2$ диффузионно-миграционных потоков гидратированных ионов $M^{z+}$ металла и активирующих анионов $A^{n-}$.

Соответственно, водный растворитель уже не является неподвижной средой, в которой диффундируют ионные примеси малой концентрации. Фактически нужно рассматривать противоположно направленные потоки свободного и связанного растворителя. Электролит "обезвоживается" и становится актуальной оценка соотношения между скоростью электрохимической реакции в питтинге и подводом к нему свободной воды.

В этих условиях уравнения ионного массопереноса уже не соответствуют законам Фика. Вместо них необходимо использование более общих уравнений Онсагера [16–19].

$$\sum_{k=1}^{n} [c_i c_k \nabla \mu_i + A_{ik}(\mathbf{g}_k c_i - \mathbf{g}_i c_k)] = 0, \qquad (3)$$

известных, как "гидродинамическое представление диффузии", где $n$ – число компонентов электролита (включая растворитель); $\mu_i$ и $A_{ik}$ – их электрохимические потенциалы и коэффициенты, описывающие взаимодействие компонентов[2].

Если же концентрации ионных компонентов становятся малыми сравнительно с концентрацией растворителя, то после соответствующих разложений в ряд в линейном приближении из (3) получаются обычные законы Фика, используемые в

[1] Согласно [11, 14], числа $R$ первичной гидратации ионов $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$ и др., измеренные различными методами, составляют 10–12. Значение $R \sim 11$ соответствует данным [15] о максимальной растворимости солей $FeCl_2$, $NiCl_2$.

[2] Величины $A_{ik}$ трактуются [12, 16] как коэффициенты взаимного трения движущихся компонент. Их значения зависят от массы $M_i$ ионов. Учитывая это при расчетах многокомпонентных электролитов, можно выделить компоненты с большей ионной массой $M_i$, коэффициенты $A_{ik}$ которых должны быть относительно большими. Это открывает путь для рассмотрения легких компонентов с помощью теории возмущений, упрощающей решение уравнений (3).

электрохимии при $A_{ik} = RT/D_{ik}$, где $D_{ik}$ – коэффициенты взаимной диффузии.

Систему уравнений (3) нужно дополнить учетом конвекции со скоростью $\mathbf{V}$. Она возникает вследствие большой плотности $i$ тока растворения, поверхности питтинга, т.е. насыщения электролита массивными ионами $M^{z+}$, существенно увеличивающими плотность $\rho$ его массы. Полная плотность $\mathbf{I}_i$ потока ионов $i$-го компонента равна

$$\mathbf{I}_i = \mathbf{g}_i + c_i\mathbf{V}. \qquad (4)$$

Кроме того, должно выполняться условие ($M_i$ – масса иона)

$$\sum(M_i\mathbf{g}_i) = 0.$$

В этом легко убедиться, учтя общие соотношения

$$\sum_{i=1}^{n} M_i\mathbf{I}_i = \rho\mathbf{V}, \quad \sum_{i=1}^{n} M_i c_i = \rho, \qquad (5)$$
$$\partial\rho/\partial t + \mathrm{div}(\rho\mathbf{V}) = Q,$$

где $Q$ – плотность источников массы. Из совместного рассмотрения (3) – (5) плотности потоков $\mathbf{g}_i$ получены в виде

$$\mathbf{g}_i = \frac{c_i}{\rho}\sum_{k=1}^{n}[L_{ik}(\nabla\mu_i - \nabla\mu_k)], \qquad (6)$$

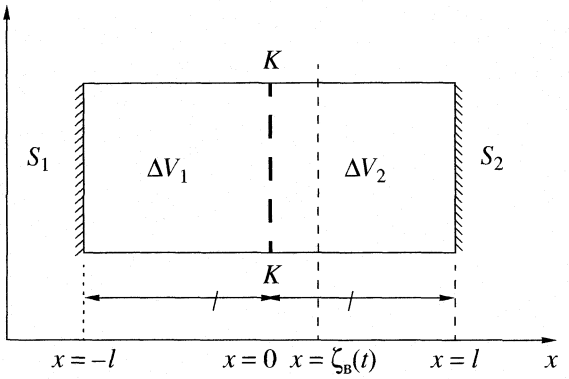
где коэффициенты Онсагера $L_{ik}$ из-за громоздкости здесь не приводятся. Отметим лишь, что недиагональные элементы матрицы $L_{ik}$, учитывающие взаимное влияние потоков в обычной теории разбавленных растворов, как правило, не вычисляются. Показано также, что из (3)–(5) следует соотношение Гиббса–Дюгема

$$\sum_{i=1}^{n} c_k\nabla\mu_k = 0.$$

## РАЗВИТИЕ ЗАРОДИВШИХСЯ ПИТТИНГОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

На основе изложенных представлений и подходов в [5, 12] рассмотрена задача о росте одиночного питтинга, т.е. первая из указанных выше трех задач. Ее решение опирается на модель [9] искусственного питтинга, которая и в настоящее время является наиболее разработанной.

В [9] моделируется питтинг с плоским дном и нейтральными (изолированными) стенками. Изучены системы Fe и Ni в водных растворах KCl и $NiCl_2$ при различных концентрациях ионных компонентов. Получены семейства кривых $i$–$t$ и $\varphi$–$t$ при значениях поляризирующего тока $I_г \geq 1$–$10$ А/см$^2$ и другие результаты. Последовательные




Геометрия одномерной модели двух взаимодействующих питтингов $S_1$ и $S_2$; цилиндрические области $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$ представляют их "жизненные пространства"; плоскость $x = \xi_в(t)$ – граница их раздела по свободной воде; $K$ – катод.

стадии развития питтинга выделены изломами этих кривых, проанализированных в [5, 12].

Однако рассмотрение изолированного питтинга не является достаточным, ибо реально на металлической поверхности $S$ возникает множество питтингов, из которых вследствие взаимодействия, впервые исследуемого в настоящей статье, выживают и развиваются лишь немногие, наиболее сильные. Они зарождаются на всех достаточно активных (при данной концентрации $c_2$ активирующих анионов) участках $\delta S$ поверхности $S$. При равновесии этого процесса и процесса гибели питтингов их плотность достигает, согласно [10], $10^2$–$10^4$ г/см$^2$.

Относительно взаимодействия в [12] высказана лишь идея о том, что для выживания и роста возникшего питтинга (развития его зародыша, т.е. локально депассивированного участка $\delta S$ поверхности $S$) необходим определенный объем $\Delta V$ раствора электролита, из которого развивающийся питтинг способен получать нужные для его роста реагенты, именно, молекулы воды и активирующие анионы (например, галогенные). Согласно этой идее, весь объем раствора нужно разделить на области $\Delta V$, каждая из которых относится только к одному питтингу, являясь его "жизненным пространством". В ней локализованы потоки реагентов, направленные к его поверхности, причем сильным, т.е. генерирующим большой ток питтингам требуется бóльшее количество реагентов. На определенном этапе их роста при большой плотности питтингов в электролите может возникнуть дефицит реагентов, подвод которых лимитирует скорость роста. Поэтому начинается взаимодействие питтингов, т.е. их конкуренция за жизненное пространство $\Delta V$, в которой сильные из них подавляют слабые. Соответственно, границы областей $\Delta V$ смещаются.

В данной работе анализируется механизм такого взаимодействия с помощью модели двух линейно связанных питтингов (рисунок), в которой максимально упрощена геометрическая часть задачи при сохранении всех физических факторов. Согласно рисунку, два взаимодействующих питтинга моделируются поверхностями $S_1$ и $S_2$ двух различных металлов, т.е. торцовыми границами цилиндра длиной $2l$, заполненного электролитом. Потенциал $\varphi$ металлических поверхностей $S_1$, $S_2$ соответствует области пассивности. Они анодно-растворяются по схеме кинетических уравнений (3), (4) с неодинаковыми плотностями токов $i_1(t)$ и $i_2(t)$ соответственно. Боковые стенки цилиндра нейтральны, так что суммарная плотность анодного тока $I_\Gamma$ равна

$$I_\Gamma = i_1(t) + i_2(t).$$

Электролит, заполняющий цилиндр рис. 1, состоит из двух смежных областей $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$, принадлежащих питтингам $S_1$ и $S_2$. Согласно изложенному выше, вследствие растворения в областях $\Delta V_1$, $\Delta V_2$ возникают потоки $I_1(x, t)$, $I_2(x, t)$ воды, направленные соответственно на поверхности $S_1$, $S_2$, где они затрачиваются на гидратацию переходящих в раствор ионов металла $M^{z+}$. Их значения здесь равны

$$I_1(t, S_1) = Ri_1(t)/zF, \quad I_2(t, S_2) = Ri_2(t)/zF, \quad (7)$$

где $R$ – число гидратации ионов $M^{z+}$, составляющих токи $i_1(t)$, $i_2(t)$. Вследствие различия токов объемы $\Delta V_1$, $\Delta V_2$ изменяются. Плоскость $x = \xi_в(t)$, их разграничивающая, смещается в сторону слабого питтинга, т.е.

$$\xi_в = \xi_в(i_1, i_2, t).$$

На ней непрерывны значения концентрации свободной воды и ионных компонентов в объемах $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$, которая в плоскости их раздела должна быть максимальной.

Катод в модели двух питтингов (рисунок) в форме металлической сетки (или просто кольца), достаточно прозрачной для потоков свободной воды можно поместить в сечении, нормальном оси цилиндра между анодными поверхностями $S_1$ и $S_2$.

Модель взаимодействующих питтингов (рисунок) обобщает отмеченную выше модель одиночного питтинга [9]. В конструкции перераспределение реагентов между питтингами должно быть наиболее интенсивным вдоль оси $x$. Одномерная геометрия (рисунок) позволила получить простую замкнутую систему соотношений, вполне описывающую динамику границ раздела "жизненных пространств", т.е. объемов $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$.

Эти соотношения зависят от состава раствора электролита и соответствующей катодной реакции. Поскольку наиболее сильным активатором питтингообразования является хлор $Cl^-$, то они приведены ниже для случая использованного в [8] раствора HCl с катодной реакцией

$$H^+ + e^- \longrightarrow (1/2)H_2,$$

в которой водород выделяется на катоде. При этом учтено возникновение конвекции со скоростью $\mathbf{V}$. Она обусловлена, соответственно отмеченному выше, постепенным насыщением раствора тяжелыми ионами $M^{z+}$, изменяющим его плотность $\rho$ в 1.5–2 раза. В области $\Delta V_1$ сильного (при $i > i_2$) питтинга искомая система уравнений с условием электронейтральности и учетом ухода водорода из объема раствора $\Delta V_1$ имеет вид

$$\begin{gathered}
\partial c_1/\partial t + \operatorname{div}(\mathbf{g}_1 + c_1\mathbf{V}) = 0, \\
\partial c_2/\partial t + \operatorname{div}(\mathbf{g}_2 + c_2\mathbf{V}) = 0, \\
\partial c_3/\partial t + \operatorname{div}(\mathbf{g}_3 + c_3\mathbf{V}) = 0, \\
zc_1 - nc_2 + c_h = 0, \\
\partial c_h/\partial t + \operatorname{div}(\mathbf{g}_n + c_h\mathbf{V}) = q\sigma, \\
\partial \rho/\partial t + \operatorname{div}(\rho\mathbf{V}) = q\sigma M_3,
\end{gathered} \quad (8)$$

где $M_1, M_2, M_3, M_4$ – мольные массы ионов металла $M^{z+}$, противоионов $Cl^-$ и водорода с концентрацией $c_h$. В области $\Delta V_2$ слабого питтинга правые части уравнений, описывающие объемные источники, равны нулю. Граничные условия на поверхности $S_1$ и $S_2$ имеют вид

$$\begin{gathered}
(g_1 + c_1V)_{S_1} = i_1(t)/zF, \quad (g_1 + c_1V)_{S_2} = -i_2(t)/zF, \\
(g_2 + c_2V)_{S_1} = 0, \quad (g_2 + c_2V)_{S_2} = 0, \\
(g_3 + c_3V)_{S_1} = -Ri_1(t)/zF, \quad (g_3 + c_3V)_{S_2} = Ri_2(t)/zF, \\
(g_h + c_hV)_{S_1} = 0, \quad (g_h + c_hV)_{S_2} = 0, \\
(\rho V)_{S_1} = -(i_1(t)/zF)(M_1 - RM_3), \quad (\rho V)_{S_2} = i_2(t)/zF(-M_1 + RM_3).
\end{gathered} \quad (9)$$

Соотношения (8), (9) рассматриваются далее, в системе координат в осью ox, направленной по оси цилиндра (рисунок), и началом координат, расположенном в катодной плоскости $x = 0$. Металличе-

ские поверхности питтингов $S_1$ и $S_2$, с которыми связаны граничные условия (9), расположены, согласно рисунку, в плоскостях $x = -l$ и $x = l$. Начальные условия для уравнений (9) определяются составом электролита. Этим учитывается влияние состава на кинетику питтингообразования.

В уравнениях (8) величина $q$ справа означает мощность стока водорода, обусловленного его участием в катодной реакции [20]. По своему смыслу $q$ – количество водорода, затрачиваемого в 1 с на единичной катодной поверхности, т.е. числу молей/(см$^2$ с). На каждый моль ионов металла на катоде затрачивается $z$ молей водорода. Величина $\sigma$ – удельная катодная поверхность размерностью обратной длины см$^2$/см$^3$. Мощность стока $g$ определяется условием равенства токов $i_{1,2}$ и соответствующих им токов катодной реакции. Используя его и [20], имеем

$$q = -\frac{i_1(t) + i_2(t)}{F}\delta(x - x_k),$$

где $x_k$ – координата плоскости катода, $\delta(x - x_k)$ – вырезающая $\delta$-функция [20].

Уравнение движения плоскости $x = \xi_в(t)$, разделяющей области $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$ имеет вид

$$c_3(t, \xi_в)\frac{d\xi_в(t)}{dt} = [(g_3 + c_3 V)_1 - (g_3 + c_3 V)_2]_{\xi = \xi_0(t)}. \quad (10)$$

Его правая часть определяется разностью потоков воды, направленных к поверхностям $S_1$ и $S_2$ питтингов. Если она положительна, то граница раздела $\xi(t)$ смещается в сторону слабого питтинга, и его жизненное пространство сокращается. Условия сопряжения на этой плоскости концентраций $c_k(x, t)$ имеют вид

$$[c_k(\xi_в)]^- = [c_k(\xi_в)]^+, \quad k = 1, 2, 3, h,$$
$$[\rho(\xi_в)]^- = [\rho(\xi_в)]^+, \quad (11)$$

где верхние знаки (+) и (–) означают противоположные стороны границы раздела $x = \xi_в(t)$.

## АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ (7)–(10)

Вначале используем (7)–(9) и определим плотности полных потоков воды $\mathbf{I}_{31}(\xi_в)$ и $\mathbf{I}_{32}(\xi_в)$, возникающих в плоскости $x = \xi_в(t)$ и направленных от нее к растворяющимся поверхностям $S_1$ и $S_2$ питтингов. Согласно (4)

$$\mathbf{I}_{31}(\xi_в) = [\mathbf{g}_{31} + c_3\mathbf{V}]_{\xi_в},$$
$$\mathbf{I}_{32}(\xi_в) = [\mathbf{g}_{32} + c_3\mathbf{V}]_{\xi_в}.$$

Нижние индексы $k$ и $l$ вектора $\mathbf{I}_{k,l}$ определяют, соответственно, природу компоненты (т.е. $M^{z+}$, $Cl^-$, $H_2O$) и направление вектора к поверхности $S_1$ или $S_2$. Уравнение (10) запишем в форме

$$c_3(t, \xi_в)\frac{d\xi(t)}{dt} = I_{31}(\xi_в) - I_{32}(\xi_в) \quad (12)$$

и с помощью (7) выразим правую часть (12) через плотности $i_1(t)$, $i_2(t)$ токов растворения поверхностей $S_1$ и $S_2$. Для этого вначале уравнение для $c_3(x, t)$ в системе (8) интегрируем раздельно в областях $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$, т.е. в пределах

$$-l \le x \le \xi_в(t),$$
$$\xi_в(t) \le x \le l.$$

Получим

$$I_{31}(\xi) = I_{31}(-l) + \int_{-l}^{\xi_в}\frac{\partial c_{31}(x, t)}{\partial t}dx,$$
$$I_{32}(\xi) = I_{32}(l) + \int_{\xi_в}^{l}\frac{\partial c_{32}(x, t)}{\partial t}dx, \quad (13)$$
$$I_{31}(-l) = I_{31}(t, S_1), \quad I_{32}(l) = I_{32}(t, S_2).$$

В интегралах правой части (13) концентрации $c_{31}(x, t)$ и $c_{32}(x, t)$ свободной воды в областях $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$ аппроксимируем формулой

$$c_3(x, t) = c_{30}(1 - c_1(x, t)/c_{1т}), \quad (14)$$

учитывающей взаимную связь и самосогласование значений концентраций $c_3(x, t)$ и $c_1(x, t)$ воды и ионов $M^{z+}$ металла. Величины $c_{30}$ и $c_{1т}$ в (14) представляют концентрацию чистой воды и предельное значение концентрации $c_1(x, t)$, при котором достигается так называемая граница полной сольватации [11] (когда вся вода затрачивается на гидратацию ионов $M^{z+}$), и $c_1 \sim 5$ моль/л. В хлоридных растворах $FeCl_2$, $NiCl_2$ линейная зависимость $c_3(x, t)$ от $c_1(x, t)$, соответствующая (14), подтверждена экспериментально [21] вплоть до значений $c_1 \sim 5$ моль/л.

С помощью (13), (14) уравнение (12) преобразуется к виду

$$c_3(\xi_в)\frac{d\xi_в}{dt} = [I_{31}(-l) - I_{32}(l)] - \frac{c_{03}}{c_{1т}}\left[\int_{-l}^{\xi_в}\frac{\partial c_{11}}{\partial t}dx - \int_{\xi_в}^{l}\frac{\partial c_{12}}{\partial t}dx\right], \quad (15)$$

где $c_{11}(x, t)$ и $c_{12}(x, t)$ – концентрации ионов $M^{z+}$ в областях $\Delta V_1$ и $\Delta V_2$.

Интегралы в правой части (15) вычисляются аналогично предыдущему с помощью уравнения для $c_1(x, t)$ в (8). В итоге с учетом (7) получаем

$$c_3(\xi, t)\frac{d\xi}{dt} = \frac{i_1(t) - i_2(t)}{zF}\left(R - \frac{c_{30}}{c_{1т}}\right) + \frac{c_{30}}{c_{1т}}[I_{11}(\xi) - I_{12}(\xi)], \quad (16)$$

$$c_3(\xi, t) \equiv \frac{1}{l}Q(t), \quad Q(t) = \left[c_{30}l - \frac{I_г}{zF}Rt\right],$$

$$I_г = i_1(t) + i_2(t).$$

Уравнения (16), описывающие процесс подавления слабых питтингов сильными объясняют наблюдаемую [10] плотность $\nu \sim (10^2–10^4)$ см$^{-2}$ питтингов на поверхности $S$ запассивированного металла. Согласно изложенному выше, подавление происходит, когда жизненное пространство $\Delta V_2$ слабого питтинга вследствие обезвоживания уменьшается настолько, что поток $I_{32}$ свободной воды не обеспечивает кинетику растворения его поверхности $S_2$ и через время $T$ оно прекращается. Соответственно в момент времени $t \sim T$ достигается

$$i_2(t) \sim 0, \quad i_1(t) \sim I_г, \quad \xi_в(T) \sim l,$$

$$d\xi_в(T)/dt \sim l/T$$

и из (16) следует

$$\frac{Q(T)}{T} \sim \frac{I_г}{zF}\left(R - \frac{c_{30}}{c_{1т}}\right).$$

Отсюда время $T$ подавления слабого питтинга (т.е. время его жизни) находится как функция поляризующего тока $I_г$ и линейного размера $l$ цилиндрической ячейки электролита

$$T \sim \frac{lzFc_{30}}{I_г(2R - c_{30}/c_{1т})}. \quad (17)$$

При характерных значениях $l \sim 0.1$ см, $I_г \sim 1$ А/см$^2$ из (17) получаем $T \sim 20$ с. Далее оценивается степень заполнения поверхности $S$ металла, их плотность $\nu \sim (10^2–10^4)$ см$^{-2}$.

В стационарном режиме они определяются равновесием процессов рождения и подавления граничащих друг с другом питтингов, обусловленного их взаимодействием. Это представление соответствует даже ранним работам [22, 23], согласно которым, на сталях Fe, Cr, Ni одновременно существует множество питтингов и "очень много чувствительных к питтинговой коррозии центров; и лишь благодаря протекторному эффекту (т.е. взаимовлиянию) от ранее возникших питтингов" их количество сохраняется.

Вероятности $W_р$ и $W_п$ рождения и подавления примем обратно пропорциональными их характерным временам $T_р$ и $T$, т.е.

$$W_р \sim 1/T_р, \quad W_п \sim 1/T. \quad (18)$$

Далее учтем, что определяющим является взаимодействие питтинга с его ближайшими соседями. Поэтому все множество питтингов на поверхности $S$ удобно представить множеством пар взаимодействующих питтингов. Соответственно выделим все пары, возникшие в момент $t = t_i$. Обозначим через $\sigma_i$ поверхность, принадлежащую каждой $i$-ой паре, $\Theta_i$ – степень заполнения ими поверхности $S$ металла, $\Theta_{0i}$ – степень заполнения $S$ всеми остальными питтингами. Для упрощения площади $\sigma_i$ всех $i$-ых пар примем одинаковыми. В стационарном режиме условие равновесия соответственно (18) имеет вид

$$\omega_i(1 - \Theta_{0i} - \Theta_i) = \Theta_i, \quad \omega_i = T_i/T_{рi}, \quad \Theta_{0i} + \Theta_i = \nu\sigma_i. \quad (19)$$

Отсюда следует

$$(1 + \Theta_{0i}\omega_i)/(1 + \omega_i) = \nu\sigma_i. \quad (20)$$

Если в (20) пренебречь отличием $\Theta_{0i}$ от величины $\nu\sigma_i$, то для искомой плотности $\nu$ питтингов имеем

$$\nu \sim 1/\bar{\sigma},$$

где $\bar{\sigma}$ – усредненная по множеству значений $i$ площадь поверхности $S$, принадлежащая паре питтингов. При характерных значениях $\bar{\sigma} \sim (10^{-4}–10^{-2})$ см$^{-2}$ полученная плотность $\nu$ соответствует экспериментальным данным [10, 22, 23].

В заключение отметим, что, по-видимому, лишь с помощью модели (рисунок) можно выделить и в явном виде наблюдать влияние обезвоживания, прекращающего рост слабого питтинга.

Проведенное исследование модели (рисунок) необходимо для конкретных численных расчетов[3] и последующего рассмотрения реальной геометрии расположения питтингов в одной анодной плоскости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Кеше Г.* Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. *Колотыркин Я.М.* // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 322.
3. *Колотыркин Я.М.* // Хим. промышленность. 1963. № 9. С. 38.
4. *Колотыркин Я.М.* // Защита металлов. 1967. Т. 3. С. 131.
5. *Kolotyrkin Ya.M., Popov Yu.A.* Advances in Physical Chemictry. Current Developments in Electrochemistry


[3] При конкретных расчетах существенно взаимное согласование экспериментальных условий и значений геометрических параметров модели, величины pH раствора электролита и концентраций его компонентов, величины поляризующего тока $I_г$ и времен измерений, и т.д. От экспериментальных условий (например, от формы катода и его расположения) зависит также удаление водорода $H_2$, выделяющегося в катодной реакции.

and Corrosion / Ed. by Ya. M. Kolotyrkin. M.: Mir Publishers, 1982. P. 11.

6. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 624. С. 629.
7. *Popov Yu.A.* Theory of Interaction of Metals with a Corrosive Environment. England, Cambridge, 1988. 387 p.
8. *Колотыркин Я.М., Коссый Г. Г.* // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 3. С. 272.
9. *Strehblow H., Wenners J.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1975. B. 98. S. 199.
10. *Фрейман Л.И.* // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ, 1985. Т. 11. С. 3.
11. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Наука, 1976. 488 с.
12. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
13. *Mankowski J., Szklarska-Smialowska Z.* // Corros. Sci. 1975. V. 15. P. 493.
14. *Корыта И., Дворжак И., Богачкова В.* Электрохимия. М.: Мир, 1977. 472 с.
15. Справочник химика. Т. III. 1965.
16. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
17. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
18. *Michka K.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. B. 72. S. 60.
19. *Onzager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1945. V. 46. P. 241.
20. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: ГИТТЛ, 1951. 650 с.
21. *Fester J.W., Isaacs H.S.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 1438.
22. *Розенфельд И.Л., Данилов И.С.* // Тр. III Международного конгресса по коррозии металов. 1966. Т. 1. С. 139.
23. *Розенфельд И.Л., Маршаков И.К.* // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 4. С. 500.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1702–1710

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

# ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА КАК ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПЕРЕНОС ДРОБНОГО ЗАРЯДА

© 2006 г. А. И. Иванов, В. А. Михайлова, С. С. Хохлова

*Волгоградский государственный университет*

*E-mail: physic@vlink.ru*

Поступила в редакцию 13.07.2005 г.

Модель реакции, представляющей собой двухэтапный перенос дробного заряда между тремя центрами, включает явное описание фотовозбуждения и безызлучательного переноса заряда. В модели учтены внутримолекулярная реорганизация и кулоновское взаимодействие переносимого заряда с флуктуациями поляризации среды. Исследовано влияние величины дробного заряда на скорость фотоиндуцированного переноса электрона. Показано, что изменения геометрии трехцентровой системы и величины дробного заряда приводят к изменению константы скорости на 2–4 порядка. Установлено, что сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона протекает в существенно нестационарном режиме, при этом его динамика резко зависит от величины дробного заряда, угла между направлениями переноса заряда при фотовозбуждении и на этапе безызлучательного перехода, а также от несущей частоты возбуждающего импульса.

Исследования сверхбыстрых реакций переноса электрона в растворах показали, что они характеризуются рядом особенностей [1–20]. К наиболее ярким можно отнести следующие. Во-первых, характерное время реакции меньше времени релаксации полярного растворителя [2]. Во-вторых, установлено, что сверхбыстрые реакции переноса электрона очень чувствительны к деталям начального неравновесного состояния ядерной подсистемы реагентов и растворителя, и, как правило, наблюдается неэкспоненциальность распада возбужденного электронного состояния [15, 17, 18]. И, в-третьих, динамика распада возбужденного состояния зависит от несущей частоты возбуждающего импульса (спектральный эффект) [16, 19, 20]. Эти особенности свидетельствуют о том, что сверхбыстрый перенос электрона протекает в условиях существенной неравновесности ядерной подсистемы. Действительно, при возбуждении молекулярной системы коротким лазерным импульсом формируется неравновесное состояние ядерной подсистемы на возбужденном электронном терме, и перенос заряда протекает параллельно с релаксацией ядерного состояния.

В связи с этим возникает необходимость построения теории, последовательно описывающей процесс приготовления возбужденного состояния и последующий перенос заряда. В рамках нестационарного "золотого правила" Ферми была построена теория рекомбинации заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК) [16], которая затем была распространена на стохастические модели, позволяющие исследовать растворконтролируемые реакции [21]. Нестационарная теория рекомбинации заряда в возбужденных ДАК с сильной связью была предложена в [22]. Следует, однако, отметить, что в работах [16, 21, 22] основное внимание уделялось исследованию спектрального эффекта (зависимость эффективной скорости переноса электрона от частоты возбуждающего импульса), который наблюдался экспериментально для ряда ДАК [19, 20]. Исследования таких явлений открывают принципиальную возможность управления скоростью химического процесса посредством вариации спектральных характеристик импульса накачки [16, 23].

Как показали теоретические исследования [16, 19, 21, 22, 24], данный эффект кардинально зависит от динамических характеристик ядерной подсистемы, а именно от количества релаксационных мод. Хорошо известно, что такие растворители как валеронитрил, ацетонитрил, вода и легкие спирты характеризуются двумя или тремя значительно различающимися временами релаксации. В теории переноса электрона в таких средах каждому времени релаксации принято сопоставлять дебаевскую моду, которая рассматривается как независимая координата реакции (см., например, монографии и обзоры [25–28]).

Следует подчеркнуть, что при построении теории, последовательно описывающей процесс заселения возбужденного состояния и последующий перенос заряда, необходимо учитывать тот факт, что с указанными процессами (фотовозбуждением и переносом заряда) связаны различные координаты реакции. Этим координатам соответствуют различные направления в многомерном пространстве ядерных степеней свободы.

Было показано [24, 29, 30], что угол между этими направлениями может существенно влиять на динамику сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона (ФИПЭ). Результаты, полученные в рамках нестационарного "золотого правила" Ферми, показали [24], что спектральный эффект имеет выраженную зависимость от этого угла. Поэтому исследования спектрального эффекта открывают новые возможности для установления детального механизма ФИПЭ.

Реакции ФИПЭ включают две стадии: фотовозбуждение молекулы и последующий перенос заряда. Когда в реакции участвуют в качестве донора и акцептора протяженные органические молекулы, обе стадии включают пространственное перераспределение заряда. Это перераспределение заряда на первой стадии обычно рассматривается как изменение дипольного момента молекулы. Модель, учитывающая перераспределение заряда на первой стадии, должна включать три центра, между которыми возможен перенос дробного заряда.

Исследования первичного разделения заряда в фотосинтезирующих центрах растений и бактерий стимулировали создание трех- и более центровых молекулярных систем, в которых ФИПЭ может осуществляться поэтапно между тремя центрами (см., например, [31–35]). В таких молекулярных системах также возможен дробный перенос заряда, если при фотовозбуждении образуется эксиплекс [36].

В рамках настоящей работы построена и исследована модель ФИПЭ, представляющая реакцию как двухстадийный перенос эффективного дробного заряда между тремя центрами. Предложенная модель учитывает изменение пространственного распределения электронной плотности не только на стадии переноса заряда, но и на этапе фотовозбуждения (это изменение моделируется переносом дробного заряда). В рамках модели получено аналитическое выражение для скорости фотоиндуцированного переноса заряда. Установлена явная зависимость скорости переноса заряда от (1) спектральных характеристик возбуждающего импульса, (2) изменения пространственного распределения электронной плотности на каждой из стадий, (3) угла между координатами реакции, связанными с процессами фотовозбуждения и разделения заряда. Следует также подчеркнуть, что скорость записана в терминах комплексной диэлектрической проницаемости среды и спектральных характеристик внутримолекулярных колебаний. В рамках гибридной модели проведено детальное исследование влияния величины переносимого на этапе фотовозбуждения дробного заряда на эффективную скорость переноса электрона. Определены области параметров модели, в которых

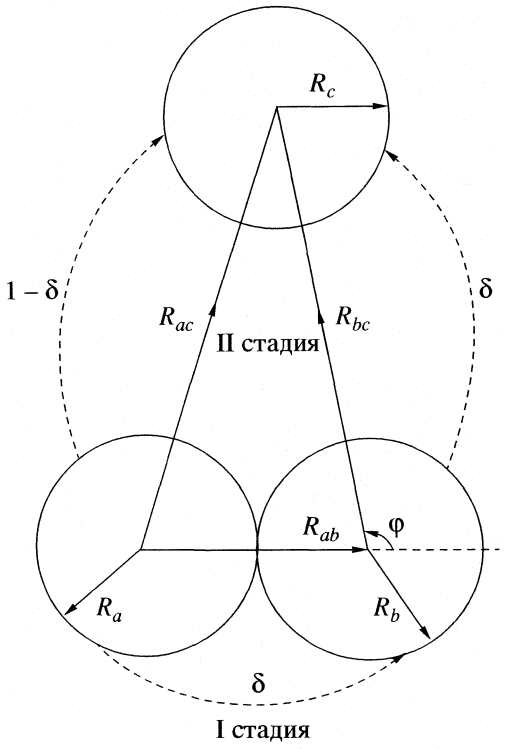



**Рис. 1.** Схема перераспределения зарядов для трехцентрового ФИПЭ; $R_a$, $R_b$ и $R_c$ – радиусы сфер, моделирующих распределение заряда для основного, возбужденного состояний и состояния с полным переносом заряда соответственно; $R_{ab}$, $R_{bc}$ и $R_{ac}$ – расстояния между центрами сфер; φ – угол между двумя направлениями переноса заряда; δ – доля заряда, переносимого на стадии фотовозбуждения.

ожидается положительный (отрицательный) спектральный эффект.

## МОДЕЛЬ ДВУХСТАДИЙНОГО ПЕРЕНОСА ДРОБНОГО ЗАРЯДА

Рассмотрим следующую модель ФИПЭ в донорно-акцепторной паре, помещенной в полярный растворитель, когда в качестве донора (или акцептора) используются протяженные органические молекулы (4-дицианометилен-2-метил-6-р-диметиламиностирол-4Н-пирен (DCM), нильский красный и другие) [37]. В случае фотовозбуждения такой протяженной молекулы, как правило, происходит внутримолекулярное перераспределение зарядовой плотности, что приводит к значительному увеличению дипольного момента. В дальнейшем этот процесс будет моделироваться внутримолекулярным переносом дробного заряда между двумя центрами. В итоге ФИПЭ в донорно-акцепторной паре представляется двухстадийным процессом переноса эффективного дробного заряда между тремя центрами. Схема перераспределения зарядов на этапах фотовозбуждения и после-

дующего безызлучательного переноса заряда представлена на рис. 1.

Для количественного описания динамики фотовозбужденного переноса заряда в дальнейшем будем использовать трехуровневую схему, включающую основное состояние $|1\rangle$, возбужденное электронное состояние с дробным переносом заряда $|2\rangle$ и состояние с полным переносом заряда $|3\rangle$. Гамильтониан рассматриваемой молекулярной системы в полярном растворителе в выбранном диабатическом базисе может быть записан в виде:

$$H_i = H_i^{\text{vib}} + H_i^{\text{dip}}, \quad i = 1, 2, 3, \tag{1}$$

где гамильтониан колебательной подсистемы

$$H_i^{\text{vib}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}[p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2(q_\alpha - q_{i\alpha})^2] \tag{2}$$

описывает внутримолекулярные колебания системы, которые активны при электронном переходе. Здесь $q_{\alpha i}$ – положение равновесия внутримолекулярного колебания для $i$-го электронного состояния.

В рамках простейшей модели непрерывного линейного диэлектрика без учета пространственной дисперсии свободная энергия полярной среды во внешнем электрическом поле может быть записана в виде [38]

$$U = U_0 + \frac{2\pi}{c_P}\int \mathbf{P}^2(\mathbf{r})d^3r - \int \mathbf{D}(\mathbf{r})\mathbf{P}(\mathbf{r})d^3r, \tag{3}$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ – инерционная часть оператора поляризации, $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ – вектор электрической индукции, $c_P = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$, $\varepsilon_\infty$ и $\varepsilon_0$ – оптическая и статическая проницаемости среды.

В терминах флуктуаций поляризации среды относительно равновесного значения для электронного состояния $|2\rangle$ модельный гамильтониан среды, включающий также ее взаимодействие с переносимым зарядом, для $i$-го электронного состояния можно представить в виде

$$H_i^{\text{dip}} = H_2^{\text{dip}} + (1 - \delta_{i2})E_{rmi} + \Delta G_i - \\ - \int_V \Delta\mathbf{D}_{i2}(\mathbf{r})\delta\mathbf{P}(\mathbf{r})d^3r, \quad i = 1, 3. \tag{4}$$

Здесь

$$\delta\mathbf{P} = \mathbf{P} - \mathbf{P}_2, \quad \mathbf{P}_2(\mathbf{r}) = \frac{c_P}{4\pi}\mathbf{D}_2(\mathbf{r}), \\ \Delta\mathbf{D}_{i2} = \mathbf{D}_i - \mathbf{D}_2, \tag{5}$$

$\mathbf{D}_i$ – электрическая индукция, создаваемая распределением заряда в $i$-м электронном состоянии. Энергия реорганизации среды

$$E_{rmi} = \frac{c_P}{8\pi}\int_V \Delta\mathbf{D}_{i2}^2(\mathbf{r})d^3r, \tag{6}$$

и энергия $\Delta G_i$ соответствуют переходу $2 \longleftrightarrow i$, $\delta_{i2}$ – символ Кронекера.

Следует заметить, что энергия реорганизации среды при переносе дробного заряда (см. рис. 1) легко может быть рассчитана с учетом выбранной геометрии в рамках модели неперекрывающихся заряженных сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде [39]

$$E_{rm1} = \frac{c_P e^2\delta^2}{2}\left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b} - \frac{2}{R_{ab}}\right), \tag{7}$$

$$E_{rm3} = \frac{c_P e^2}{2}\left[\frac{(1-\delta)^2}{R_a} + \frac{1}{R_c} - \frac{2(1-\delta)}{R_{ac}(\varphi)} + \frac{\delta^2}{R_b} + \right. \\ \left. + \frac{2\delta(1-\delta)}{R_{ab}} - \frac{2\delta}{R_{bc}}\right], \tag{8}$$

$$R_{ac}(\varphi) = (R_{ab}^2 + R_{bc}^2 + 2R_{ab}R_{bc}\cos\varphi)^{1/2}. \tag{9}$$

Здесь $R_i$ – радиусы сфер, моделирующих распределение заряда для основного, возбужденного состояний и состояния с полным переносом заряда соответственно; $R_{ij}$ – расстояния между центрами сфер; $\delta$ – величина дробного заряда, переносимого на стадии фотовозбуждения в единицах заряда электрона. Заметим, что формулы (7), (8) преобразуются в хорошо известную формулу для переноса заряда между двумя центрами в пределах $\delta \longrightarrow 0$ и $\delta \longrightarrow 1$ [39].

Отметим, что, например, для молекулы лазерного красителя нильский красный изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в первое возбужденное составляет 11 Д согласно экспериментальным данным [37]. Этот результат хорошо воспроизводится квантово-химическими расчетами, которые дают значение 10.1 Д, что соответствует величине дробного заряда $\delta \simeq 0.34$, переносимому на стадии фотовозбуждения на расстояние $R_{ab} = 6.1$ Å. Расстояние между центрами оценивается методом деления молекулы на электронно-донорную и электронно-акцепторную части.

Для исследования динамики системы необходимо решить уравнение Лиувилля для статистического оператора $\varrho$, предполагая, что первоначально система находилась в термодинамически равновесном колебательном состоянии на электронном терме основного состояния $|1\rangle$. Затем короткий возбуждающий импульс переводит систему в состояние $|2\rangle$. Оптический переход индуцируется оператором

$$V(t) = -\langle 2|\mathbf{dE}(t)|1\rangle,$$

**d** – оператор дипольного момента, а **E**(*t*) – напряженность электрического поля световой волны. При аналитических и численных расчетах для оператора $V(t)$ используется следующая временная зависимость:

$$V(t) = V_0 \exp(-i\omega_e t - t^2/\tau_e^2), \quad (10)$$

где $\omega_e$ – несущая частота возбуждающего импульса длительностью $\tau_e$. На второй стадии ФИПЭ переходы между возбужденным состоянием $|2\rangle$ и состоянием с полным переносом заряда $|3\rangle$ индуцируются электронным матричным элементом $V_{el}$, который, как и оператор $V(t)$, не зависит от координат и импульсов ядерной подсистемы. Здесь и в дальнейшем используется система единиц, в которой $\hbar = 1$.

Полагая, что электронная связь достаточно слабая, и используя нестационарную теорию возмущений по операторам $V(t)$ и $V_{el}$, для скорости ФИПЭ можно получить следующее выражение [19, 21, 40]:

$$k_3(t_1) = V_{el}^2 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 [G(t_1, t_2; t_3, t_4) + G(t_2, t_1; t_3, t_4) + G(t_1, t_2; t_4, t_3) + G(t_2, t_1; t_4, t_3) + G(t_1, t_3; t_4, t_2) + G(t_3, t_1; t_2, t_4)]. \quad (11)$$

Здесь функция $G$ определяется выражением

$$G(t_1, t_2; t_3, t_4) = V^*(t_4)V(t_3)G_{dip}(t_1, t_2; t_3, t_4)G_{vib}(t_1, t_2; t_3, t_4). \quad (12)$$

Используя метод корреляционных функций [41–43], для $G_{dip}$ получаем выражение в виде

$$G_{dip}(t_1, t_2; t_3, t_4) = \exp\{-i\Delta G_1(t_3 - t_4) - i\Delta G_3(t_1 - t_2) + i\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) - F(t_1, t_2, t_3, t_4)\}, \quad (13)$$

где

$$\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2}\{J_1(\omega)\sin\omega(t_3 - t_4) - J_3(\omega)\sin\omega(t_1 - t_2) + J_{13}(\omega)[\sin\omega(t_1 - t_3) - \sin\omega(t_2 - t_3) - \sin\omega(t_2 - t_4) + \sin\omega(t_1 - t_4)]\}, \quad (14)$$

$$F(t_1, t_2, t_3, t_4) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2}\mathrm{cth}\frac{\beta\omega}{2}\{J_1(\omega)[1 - \cos\omega(t_3 - t_4)] + J_3(\omega)[1 - \cos\omega(t_1 - t_2)] + J_{13}(\omega)[\cos\omega(t_1 - t_3) - \cos\omega(t_2 - t_3) - \cos\omega(t_1 - t_4) + \cos\omega(t_2 - t_4)]\}. \quad (15)$$

Введенные здесь спектральные плотности $J_i(\omega)$ $(i = 1, 3)$ [29, 44, 45], которые в данном подходе выражаются через комплексную диэлектрическую проницаемость, имеют вид

$$J_i^m(\omega) = \frac{E_{rmi}}{c_P}\frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2}, \quad (16)$$

$$J_{13}^m(\omega) = \frac{E_{rm13}(\theta)}{c_P}\frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2}, \quad (17)$$

где $\varepsilon''(\omega)$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости среды. Функция

$$E_{rm13}(\theta) = \frac{c_P}{8\pi}\int \Delta\mathbf{D}_{12}(\mathbf{r})\Delta\mathbf{D}_{32}(\mathbf{r})d^3r \quad (18)$$

связана с углом между координатами реакции, соответствующими процессам фотовозбуждения и переноса заряда [24]

$$E_{rm13}(\theta) = (E_{rm1}E_{rm3})^{1/2}\cos\theta = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{J_{13}(\omega)}{\omega}d\omega. \quad (19)$$

Используя выражения (7)–(9), получаем

$$\cos\theta = \frac{c_P e^2 \delta}{2}[(1 - 2\delta)R_{ab}^{-1} + (\delta - 1)R_a^{-1} + \delta R_b^{-1} + R_{ac}^{-1}(\varphi) - R_{bc}^{-1}]/(E_{rm1}E_{rm3})^{1/2}. \quad (20)$$

Функция $G_{vib}$, описывающая вклад внутримолекулярных колебаний системы, была рассчитана в [16, 24, 40]. Она имеет вид, аналогичный (13),

$$G_{vib}(t_1, t_2; t_3, t_4) = \exp\{i\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) - F(t_1, t_2, t_3, t_4)\}, \quad (21)$$

но при расчете функций (14), (15) необходимо заменить $J_i$ на $J_i^{vib}$

$$J_{ij}^{vib}(\omega) = \frac{\pi}{2}\sum \frac{A_{\alpha i}A_{\alpha j}}{\omega_\alpha}\delta(\omega - \omega_\alpha). \quad (22)$$

Здесь $A_{\alpha i} = \omega_\alpha^2 q_{\alpha i}$ $(i = 1, 3)$ – параметр электронно-колебательного взаимодействия для моды $\alpha$ в переходе $2 \longrightarrow i$.

Полученное аналитическое выражение для скорости ФИПЭ в виде (11)–(15) позволяет исследовать динамику ФИПЭ в полярных средах с произвольной диэлектрической проницаемостью с учетом реорганизации внутримолекулярных колебаний (классических и квантовых). При этом сам процесс ФИПЭ включает перенос дробного заряда и явно зависит от геометрии перераспределения заряда.

## ГИБРИДНАЯ МОДЕЛЬ

В настоящее время сверхбыстрый перенос электрона чаще всего обсуждается в рамках гибридной модели [46, 47], учитывающей реоргани-

зацию полярной среды и внутримолекулярных степеней свободы на этапе фотовозбуждения и на последующем этапе безызлучательного переноса заряда.

Чтобы перейти к предложенной модели, в формулах (14), (15) суммарную спектральную плотность $J_i$ следует выбрать в виде

$$J_i = J_i^m + J_i^{\text{vib}} = E^1_{rmi}(2\pi)^{1/2} e^{-\omega^2\tau_1^2/2} + \\ + \sum_{k=2} \frac{2E^k_{rmi}\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k^2} + \frac{2E_{rlfi}\Omega_{lf}^2\gamma_{lf}\omega}{(\omega^2-\Omega_{lf}^2)+\omega^2\gamma_{lf}^2} + \\ + E_{rhfi}\omega\delta(\omega-\Omega_i).$$

Здесь первые два слагаемых соответствуют инерционной и релаксационным модам растворителя с временами релаксации $\tau_k$, а два последних – внутримолекулярным: классической низкочастотной и квантовой высокочастотной соответственно; $\Omega_{lf}$, $\Omega_i$, $E_{rlfi}$, $E_{rhfi}$ ($i$ = 1, 3) – частоты и энергии реорганизации этих внутримолекулярных мод; $\gamma_{lf}$ – параметр, определяющий время релаксации классической низкочастотной моды.

В рамках гибридной модели выражение для скорости ФИПЭ можно упростить, используя ряд приближений. Во-первых, в пределе короткого лазерного импульса $\tau_e\omega \ll 1$ и высоких температур $\text{cth}\beta\omega/2 \approx 2/\beta\omega$ все косинусы и синусы в (14), (15) можно разложить по степеням $t_3$ и $t_4$. Во-вторых, в пределе $2E_{rm3}k_BT \gg \omega^2$ функции (14), (15) также можно разложить по степеням $t_1 - t_2$. Таким образом, для $G_{\text{dip}}$ получаем приближенное выражение

$$G_{\text{dip}} \approx \exp\{i[E_{rm1} + \Delta G_1](t_3 - t_4) - \\ - i[E_{rm3} + \Delta G_3](t_1 - t_2) + i2E_{rm13}(\theta)X(t_1)(t_1 - t_2) - \\ - E_{rm1}k_BT(t_3 - t_4)^2 - E_{rm3}k_BT(t_1 - t_2)^2 + \\ + 2E_{rm13}(\theta)k_BTX(t_1)(t_3 - t_4)(t_1 - t_2)\}, \quad (23)$$

где $X(t)$ – функция релаксации среды [40]:

$$X(t) = \frac{1}{\pi E_{rm13}(\theta)}\int_0^\infty \frac{J_{13}(\omega)}{\omega}\cos\omega t d\omega = \\ = x_1\exp(-(t/\tau_1)^2) + \sum_{k=2} x_k\exp(-t/\tau_k), \quad (24)$$

$x_k = E^k_{rm3}/E_{rm3}$ – относительный вклад моды $k$ со временем релаксации $\tau_k$, индекс 1 соответствует инерционной моде растворителя, $x_1 + \sum x_i = 1$.

При расчете вклада внутримолекулярных колебаний $G_{\text{vib}}$ также используем приближение короткого лазерного импульса и высоких температур. Однако теперь эти приближения справедливы только для классической моды, поэтому разложения по степеням $t_3$ и $t_4$ выполняются только для нее. Кроме того, для низкочастотного внутримолекулярного колебания времена релаксации при фотовозбуждении и при последующем безызлучательном переносе заряда ($\tau_{lfi}$) должны быть малы по сравнению с характерным временем переноса заряда. В дальнейшем считается, что выполняется условие $2E_{rlfi}k_BT \gg \tau_e^{-2}$. Для квантовой высокочастотной моды ($\Omega_i\tau_e \gg 1$) справедливо приближение низких температур ($\Omega_i\beta/2 \gg 1$), поэтому $\text{cth}\beta\omega/2$ полагается равным 1. С учетом сделанных замечаний функция $G_{\text{vib}}$ переписывается в виде

$$G_{\text{vib}} \approx e^{-S_1-S_3}\sum_n\sum_m \frac{S_1^nS_3^m}{n!m!}\exp\{i[E_{rlf1} + n\Omega_1](t_3 - t_4) - \\ - i[E_{rlf3} + m\Omega_3](t_1 - t_2)\} \times \\ \times \exp\{-E_{rlf1}k_BT(t_3 - t_4)^2 - E_{rlf3}k_BT(t_1 - t_2)^2\}, \quad (25)$$

где $S_i = E_{rhfi}/\Omega_i$.

Выполняя интегрирование в (11) с учетом разложений (23), (25), получаем следующее приближенное выражение для скорости ФИПЭ в рамках гибридной модели

$$k_3(t) = Pk_{30}(t),$$

где

$$k_{30}(t) = \frac{V_{\text{el}}^2}{P}\frac{(2\pi)^{1/2}}{\sigma_h(t,\theta)}\sum P_n\frac{\exp(-S_3)S_3^m}{m!} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{[Q_m^* - Q_n(t,\theta,\omega_e)]^2}{2\sigma_h^2(t,\theta)}\right\}, \quad (26)$$

$P_n$ вероятность оптического перехода с рождением $n$ высокочастотных колебательных квантов:

$$P_n = \frac{\pi V_0^2\tau_e}{\sigma_0}\frac{\exp(-S_1)S_1^n}{n!}\exp\left\{-\frac{(\delta\omega_{en})^2}{2\sigma_0^2}\right\},$$

$P = \sum P_n$ – населенность возбужденного электронного состояния; $Q_n(t, \omega_e)$ – координата максимума волнового пакета:

$$Q_n(t,\omega_e) = 2E_{rm13}(\theta)(1 + \delta\omega_{en}k_BT/\sigma_0^2)X(t), \quad (27)$$

величина $Q_m^* = E_{r3} + \Delta G_3 + m\Omega_3$ определяет линию пересечения поверхностей потенциальной энергии, соответствующих возбужденному состоянию и состоянию с полным переносом заряда;

$$\delta\omega_{en} = \omega_e - E_{r1} + \Delta G_1 - n\Omega_1;$$

$$\sigma_h^2(t) = 2E_{r3}k_BT - (2E_{rm13}(\theta)k_BTX(t)/\sigma_0)^2;$$

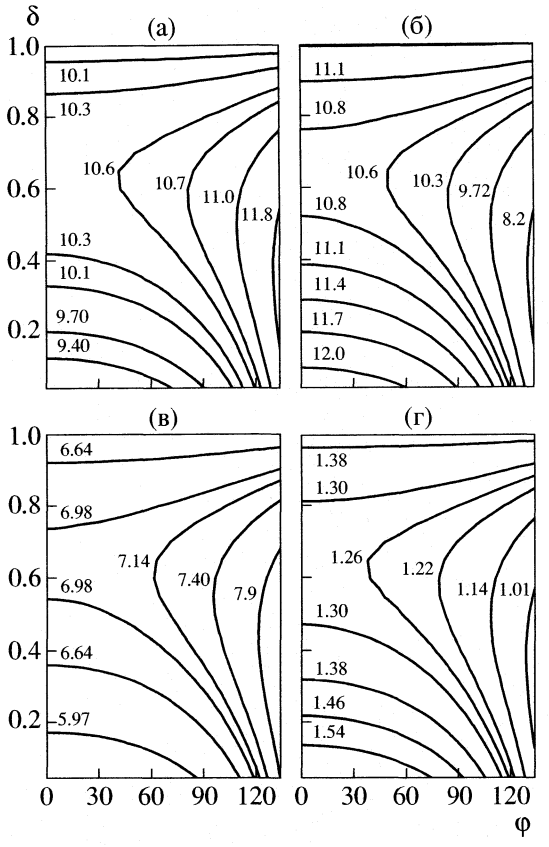



**Рис. 2.** Изолинии логарифма стационарной константы скорости ФИПЭ $\lg k_{st}$ (δ, φ) (а–в) и изолинии энергии реорганизации среды $E_{rm3}$ (г). Значения параметров: $T$ = 300 K, $V_{el}$ = 0.015 эВ; $\Delta G_3$ = –0.5 (а), –2 эВ (б) и 0 (в).

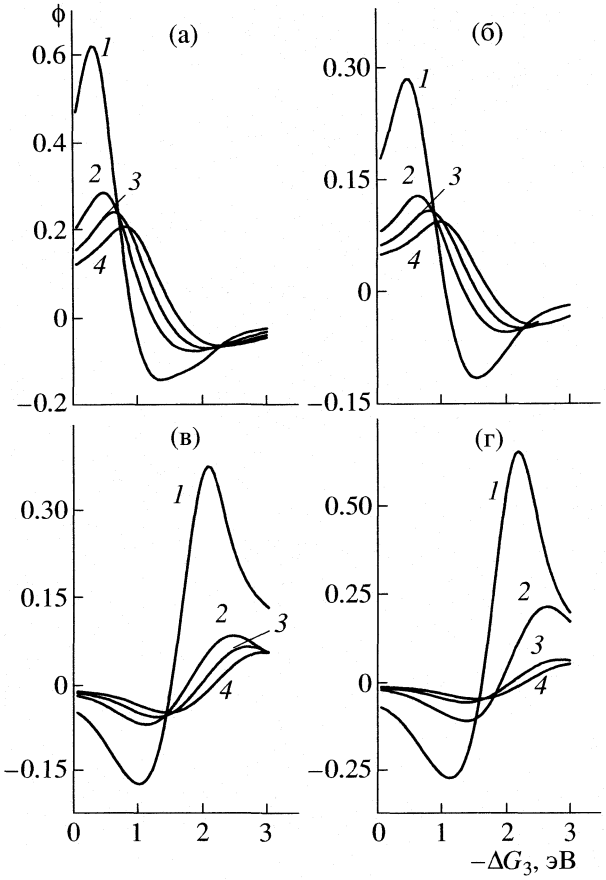



**Рис. 3.** Зависимости спектрального эффекта ϕ от энергии Гиббса реакции для гибридной модели при дробном переносе заряда $\tau_e$ = 50 фс, $\tau_1$ = 0.2 пс, $\tau_2$ = = 0.5 пс, $\tau_3$ = 5 пс, $x_1$ = 0.4, $x_2$ = 0.4, $x_3$ = 0.2, $T$ = 300 K, $V_{el}$ = 0.004 эВ, $\Omega_1 = \Omega_3$ = 0.15 эВ, φ = 30°; δ = 0.9 (а), 0.8 (б), 0.4 (в) и 0.2 (г); $E_{rhf1} = E_{rhf3}$ = 0 (*1*) и 0.3 эВ (*2–4*), $E_{rlf1} = E_{rlf3}$ = 0 (*1*, *2*), 0.2 (*3*) и 0.4 эВ (*4*).

$$\sigma_0^2 = 2E_{r1}k_BT + \tau_e^{-2};$$

$$E_{ri} = E_{rlfi} + E_{rmi}.$$

$E_{ri}$ – полная энергия реорганизации, соответствующая переходу между локально возбужденным и $i$-м состоянием.

Из (26) следует выражение для стационарного значения скорости ФИПЭ

$$k_{st}(\delta, \varphi) = \\ = V_{el}^2 \frac{(2\pi)^{1/2}}{\sigma_0(\delta)} \exp\left\{ -\frac{[E_{rm3}(\delta, \varphi) + \Delta G_3]^2}{4E_{rm3}(\delta, \varphi)k_BT} \right\}. \quad (28)$$

При записи (28) для простоты были исключены внутримолекулярные колебания.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты численного исследования динамики ФИПЭ в рамках трехцентровой модели, учитывающей дробный перенос заряда, представлены на рис. 2–4. В качестве характеристик растворителя использованы параметры ацетонитрила ($\varepsilon_0$ = 37.5, $\varepsilon_\infty$ = 1.81). Для радиусов сфер, моделирующих распределение заряда для основного, локально возбужденного состояний и состояния с переносом заряда, выбраны следующие значения: $R_a = R_b = R_c$ = 3.5 Å, $R_{ab}$ = 7 Å, $R_{bc}$ = 10 Å (рис. 1). Учитывая, что сферы не должны перекрываться, угол φ варьировали в диапазоне от 0 до 135°.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма стационарной константы скорости реакции $\lg k_{st}$ от величины заряда δ, переносимого на первой стадии, и от геометрии трехцентровой системы φ. Видно, что вариация δ и φ приводит к изменению константы скорости ФИПЭ на 2–4 порядка для рассматриваемых значений параметров. Можно выделить две конфигурации трехцентровой системы – компактную (φ > 90°) и вытянутую (φ < 60°) (см. рис. 1). При этом для вытянутой конфигурации в нормальной маркусовской области

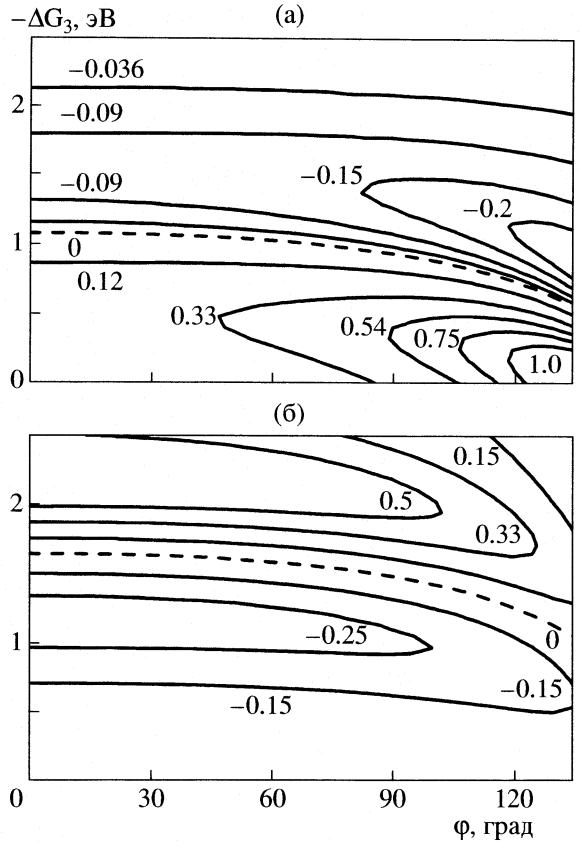



**Рис. 4.** Изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \varphi)$ для одномодовой дебаевской модели (31). Значения параметров: $\tau_e = 50$ фс, $\tau_1 = 0.5$ пс, $x_1 = 1.0$, $T = 300$ K, $V_{el} = 0.004$ эВ; $\delta = 0.8$ (а) и 0.2 (б).

(рис. 2а и 2в) константа скорости $k_{st}$ как функция $\delta$ имеет максимум в окрестности линии $\delta \simeq 0.6$, а в инвертированной маркусовской области вблизи от этой же линии наблюдается минимум (рис. 2б). Для компактной конфигурации константа скорости $k_{st}$ монотонно уменьшается с ростом $\delta$ в инвертированной маркусовской области и монотонно растет в нормальной.

Отметим, что значение $\lg k_{st}(\delta, \varphi)$ связано с $E_{rm3}(\delta, \varphi)$, как видно из уравнения (2), простым соотношением, которое в частном случае $\Delta G_3 = 0$ (рис. 2в) задается линейным преобразованием. Это приводит к тому, что структура изолиний на всех четырех панелях рис. 2 оказывается достаточно близкой.

Наиболее ярко неравновесность ядерной подсистемы проявляется в спектральном эффекте, величина которого определяется выражением [16, 19, 21, 22]

$$\phi = (k_{ef}(\omega_e^+) - k_{ef}(\omega_e^-))/k_{ef}(\omega_e^-), \qquad (29)$$

где $\omega_e^{\pm} = E_{r1} - \Delta G_1 \pm 2(E_{r1} k_B T \ln 2)^{1/2}$ – частоты, соответствующие полувысоте полосы поглощения справа (знак +) и слева (знак –) от ее максимума. Независящая от времени эффективная константа скорости определяется по формуле [16, 19, 21, 22]

$$k_{ef}^{-1}(\omega_e) = \int_0^{\infty} \exp\left\{-\int_0^{t_1} k_{30}(t_2)dt_2\right\} dt_1. \qquad (30)$$

Результаты численных расчетов спектрального эффекта $\phi$ в рамках гибридной модели представлены на рис. 3. Видно, что спектральный эффект очень чувствителен к величине переносимого заряда $\delta$. Спектральный эффект обращается в нуль при некотором значении $\delta_0$, определяемом из формулы (20) при $\theta = 90°$:

$$\delta_0 = \frac{R_{ab}R_aR_b(R_{bc}^{-1} - R_{ac}^{-1}) + R_bR_{ab} - R_aR_b}{R_aR_{ab} + R_bR_{ab} - 2R_aR_b}.$$

Для значений $\delta > \delta_0$, как видно на рис. 3а и 3б, в нормальной маркусовской области наблюдается положительный спектральный эффект, а в инвертированной – отрицательный спектральный эффект. Если $\delta < \delta_0$ (рис. 3в и 3г), то реализуется обратная ситуация, т.е. положительный эффект наблюдается в инвертированной маркусовской области, а отрицательный – в нормальной маркусовской области. Внутримолекулярные колебания могут заметно уменьшить величину спектрального эффекта. Если они неактивны, то спектральный эффект наибольший (кривая *1* рис. 3). Добавление классической низкочастотной внутримолекулярной моды (кривая *2* рис. 3) приводит к уменьшению спектрального эффекта на 50–70% в зависимости от величины переносимого заряда. Квантовая высокочастотная мода (кривая *3* рис. 3) снижает эффект еще на 5–20%. При дальнейшем увеличении веса высокочастотной квантовой моды (кривая *4* рис. 3) эффект продолжает снижаться.

Следует также обратить внимание на то, что величина спектрального эффекта зависит от конфигурации трехцентровой системы. При $\delta > \delta_0$ наибольшие абсолютные значения спектрального эффекта достигаются для компактных конфигураций, а при обратном соотношении – для вытянутых. Это хорошо демонстрируется в рамках упрощенной одномодовой дебаевской модели, для которой функция релаксации среды имеет вид

$$X(t) = x_1 \exp(-t/\tau_1). \qquad (31)$$

Изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \varphi)$ для данной модели изображены на рис. 4, аналогичная зависимость реализуется и для гибридной модели.

Для интерпретации полученных зависимостей $\phi$ от $\delta$, $\Delta G_3$ и $\varphi$ на рис. 5 представлены траектории

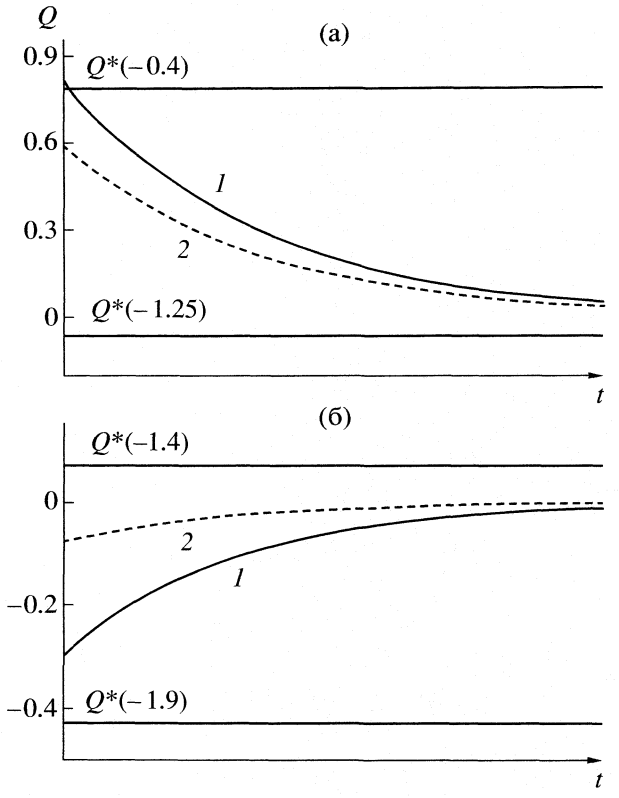



**Рис. 5.** Траектории движения максимума волнового пакета $Q(t)$ (32) для одномодовой дебаевской модели (31): *1* – $Q(t, w_e^+)$, *2* – $Q(t, w_e^-)$. Значения $\Delta G_3$ указаны в эВ; $\tau_e$ = 50 фс, $\tau_1$ = 0.5 пс, $T$ = 300 K; $\delta$ = 0.8 (а) и 0.2 (б).

движения максимума волнового пакета

$$Q(t, \omega_e^{\pm}) = 2E_{rm13}(1 \pm \delta\omega_e k_B T/\sigma_0^2)X(t), \quad \delta\omega_e = \omega_e - E_{rm1} + \Delta G_1. \qquad (32)$$

Траектория $Q(t, \omega_e^+)$ (линия *1* на рис. 5а) пересекает линию пересечения термов ($\Delta G_3$ = –0.4 эВ), а траектория $Q(t, \omega_e^-)$ (линия *2* на рис. 5а) не пересекает ($\Delta G_3$ = –1.25 эВ). Пересечение приводит к значительной вероятности нетермических переходов. В результате в нормальной маркусовской области наблюдается положительный спектральный эффект [19], максимум которого достигается при $\Delta G_3$ = –0.4 эВ (рис. 4а). Отметим, что величина спектрального эффекта достигает своего максимума, когда точка $Q^*$ равноудалена от $Q(0, \omega_e^+)$ и $Q(0, \omega_e^-)$ только в пределе малых значений $V_{el}$. С ростом $V_{el}$ максимум $\phi$ несколько сдвигается в область меньших $|\Delta G_3|$. По этой причине точка $Q^*$(–0.5) оказывается близкой к $Q(0, \omega_e^+)$. При $\Delta G_3$ = = –1.25 эВ (рис. 5а) между обеими траекториями и линией пересечения термов имеется зазор, поэтому пакет, порожденный импульсом с частотой $\omega_e^+$, попадает в область пересечения термов с некоторой временной задержкой, что приводит к отрицательному спектральному эффекту [19].

В инвертированной маркусовской области максимум положительного спектрального эффекта (рис. 5б) в области $\Delta G_3$ = –1.9 эВ также обусловлен нетермическими переходами. Следует обратить внимание, что максимум спектрального эффекта достигается, когда между линией пересечения термов и траекторией $Q(t, \omega_e^+)$ имеется значительный зазор. Это обусловлено значительной шириной волнового пакета.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе построена модель ФИПЭ, представляющая реакцию как двухстадийный перенос эффективного дробного заряда между тремя центрами, и исследовано влияние величины дробного заряда $\delta$, переносимого на стадии фотовозбуждения, на стационарную и нестационарную скорости переноса электрона. Получено аналитическое выражение для скорости ФИПЭ, которая явно зависит от спектральных характеристик возбуждающего импульса, геометрического строения молекул реагентов, динамических свойств растворителя и масштаба перераспределения электронной плотности при возбуждении молекулы. Это позволяет систематизировать основные механизмы управления скоростью сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций переноса электрона в конденсированных средах.

В процессе фотовозбуждения фемтосекундным импульсом система переходит в возбужденное состояние с ядерной конфигурацией, далекой от равновесия. Сверхбыстрый ФИПЭ и релаксация ядерной подсистемы происходят на сопоставимых временах, что приводит к зависимости динамики ФИПЭ от спектральных характеристик возбуждающего импульса, угла $\varphi$ при $\delta$ = 0, а также к неэкспоненциальности распада локально возбужденного электронного состояния.

До настоящего времени выполнено небольшое число экспериментальных исследований спектрального эффекта [16, 19, 20, 48], причем во всех этих работах изучалось влияние несущей частоты возбуждающего импульса на динамику рекомбинации заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах. Насколько нам известно, спектральный эффект в реакциях ФИПЭ до сих пор не обнаружен. Результаты данной работы показывают, что реакция сверхбыстрого ФИПЭ может быть вполне подходит для экспериментального исследования спектрального эффекта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-96502, № 05-03-32680).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Akesson E.,Walker G., Barbara P.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 4188.
2. *Kobayashi T., Takagi Y., Kandori H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. P. 416.
3. *Seel M., Engleitner S., Zinth W.* // Ibid. 1993. V. 275. P. 363.
4. *Schneider S., Stammler W., Bierl R., Jaeger W.* // Ibid. 1994. V. 219. P. 433.
5. *Wynne K., Reid G., Hochstrasser R.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 2287.
6. *Wolfseder B., Seidner L., Domcke W. et al.* // Chem. Phys. 1998. V. 233. P. 323.
7. *Yoshihara K.* Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules / Ed. by J. Jortner and M. Bixon. N.Y.: John Wiley, 1999. P.371.
8. *Rubtsov I.V., Shirota H., Yoshihara K.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 1801.
9. *Xu Q.-H., Scholes G.D., Yang M., Fleming G.R.* // Ibid. 1999. V. 103. P. 10348.
10. *Hal P.A.V., Janssen R.A.J., Lanzani G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 345. P. 33.
11. *Iwai S., Murata S., Tachiya M.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 1312.
12. *Mataga N., Chosrowjan H., Taniguchi S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 12191.
13. *Baigar E., Gilch P., Zinth W. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 352. P. 176.
14. *Kovalenko S.A., Lustres J.L.P., Ernsting N.P., Rettig W.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P.10228.
15. *Morandeira A., Fürstenberg A., Gumy J.-C., Vauthey E.* // Ibid. 2003. V. 107. P. 5375.
16. *Ivanov A.I., Belikeev F.N., Fedunov R.G., Vauthey E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P.73.
17. *Morandeira A., Fürstenberg A., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 8190.
18. *Pagès S., Lang B., Vauthey E.* // Ibid. 2004. V. 108. P. 549.
19. *Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 3643.
20. *Nicolet O., Ivanov A.I., Vauthey E.* Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science / Ed. by J.T. Hynes and M. Martin. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 331.
21. *Иванов А.И., Федунов Р.Г., Феськов С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1448.
22. *Mikhailova V.A., Ivanov A.I., Vauthey E.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 6463.
23. *Саркисов О.М., Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Титов А.А.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 483.
24. *Fedunov R.G., Ivanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 064501.
25. *Кузнецов А.М.* // Электрохимия. 1989. Т.25. № 5. С. 579.
26. *Герман Э.Д., Кузнецов А.М.* // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 20. С. 150.
27. *Бережковский А.М., Зицерман В.Ю.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 106.
28. *Бережковский А.М., Дьяков Ю.А., Зицерман В.Ю.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 349.
29. *Cho M., Silbey R.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V.103. P. 595.
30. *Ando K., Sumi H.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 102. P. 10991.
31. *Osuka A., Nagata T., Kobayashi F. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 199. P. 302.
32. *Johnson D.G., Niemczyk M.P., Minsek D.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 5695.
33. *Brouwer A.M., Eijckelhoff C., Willemse R.J. et al.* // Ibid. 1993. V. 115. P. 2988.
34. *Hung S.-C., Macpherson A.N., Lin. S. et al.* // Ibid. 1995. V. 117. P.1657.
35. *Harriman A., Odobel F., Sauvage J.-P.* // Ibid. 1994. V.116. P.5481.
36. *Kuzmin M.G.* // J. Photochem. and Photobiology A.: Chemistry. 1996. V. 102. P.51.
37. *Vauthey E.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 216. P. 530.
38. *Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 3477.
39. *Marcus R.A.* // Ibid. 1956. V. 24. P. 966.
40. *Ivanov A.I., Potovoi V.V.* // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 245.
41. *Овчинников А.А., Овчинникова М.Я.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1278.
42. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1963.
43. *Зусман Л.Д., Гельман А.Б.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. С. 248.
44. *Garg A., Onuchic J.N., Ambegoakar V.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4491.
45. *Rips I., Jortner J.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 2090.
46. *Walker G., Akesson E., Johnson A.E. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3728.
47. *Tominaga K., Kliner D.A.V., Johnson A.E. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1228.
48. *Nicolet O., Banerji N., Pagès S., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109A. P. 8236.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1711–1712*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 532.612.4*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КОМПЬЮТЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

**© 2006 г. В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, Г. Г. Черных**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург*

*E-mail: bai@itp.uran.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2004 г.

Предложен термодинамический метод расчета поверхностного натяжения на плоской межфазной границе жидкость–пар, не имеющий ограничения по способу моделирования (методы МК и МД), а также температуре. Подход основан на методе разделяющих поверхностей Гиббса и не требует информации о механическом состоянии поверхностного слоя.

При моделировании методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) двухфазных систем поверхностное натяжение $\gamma$ обычно рассчитывается по его механическому определению через тензоры Ирвинга–Кирквуда, Харасимы или теорему вириала [1–5]. Такой подход достаточно сложен и связан с существенными затратами компьютерного времени. Другой путь к определению величины $\gamma$ методом МК был использован в работе [6]. В качестве исходной равновесной конфигурации частиц в ячейке выбиралась гомогенная флюидная фаза. Затем ячейка разрезалась на две равные части, которые раздвигались на расстояние, превышающее радиус взаимодействия частиц. Поверхностное натяжение рассчитывалось через разность свободных энергий гомогенной и двухфазной систем. Имеются принципиальные трудности использования этого подхода к определению $\gamma$ при расчетах методом МД и при температурах, близких к критической точке.

В данной работе предложен достаточно простой термодинамический метод расчета поверхностного натяжения на плоской межфазной границе жидкость–пар.

Для однокомпонентной системы с плоской поверхностью разрыва уравнение адсорбции Гиббса имеет вид [7]

$$d\gamma + s_s dT + \Gamma d\mu = 0, \qquad (1)$$

где $\Gamma$ – автоадсорбция, $s_s$ – поверхностная плотность энтропии, $\mu$ – химический потенциал. Входящие в (1) величины $s_s$ и $\Gamma$ зависят от положения разделяющей поверхности, в то время как значение $\gamma$ инвариантно к ее выбору. В случае эквимолекулярной разделяющей поверхности $\Gamma = 0$, и из (1) имеем

$$s_s = -d\gamma/dT. \qquad (2)$$

Используя (2) в основном уравнении теории капиллярности Гиббса, получаем

$$u_s = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT} = -T^2\frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma}{T}\right). \qquad (3)$$

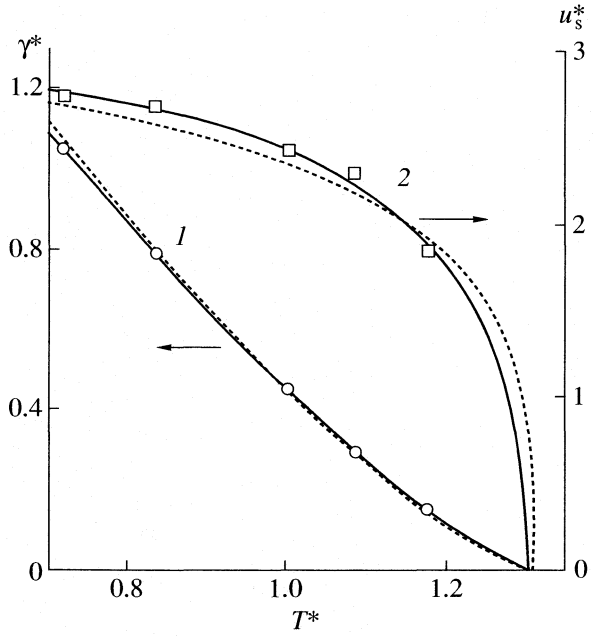
Здесь $u_s = U_s/A$ – поверхностная плотность энергии, рассчитанная относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности, $U_s = U - U_l - U_g$, $U$ – внутренняя энергия двухфазной системы, $U_l$ и $U_g$ – внутренние энергии однородных жидкости и газа, $A$ – площадь разделяющей поверхности.

Величина $U_s$ может быть достаточно просто определена в компьютерном эксперименте по значению $U$, распределению плотности в переходной зоне жидкость–пар $\rho(z)$ и энергиям однородных фаз $U_l$ и $U_g$. Для поверхностного натяжения из (3) имеем

$$\gamma = -T\int\frac{u_s}{T^2}dT + C. \qquad (4)$$

Постоянная интегрирования $C$ определяется из условия равенства нулю поверхностного натяжения в критической точке.

Методом МД в двухфазной системе $N = 4096$ леннард-джонсовских частиц при радиусе обрезания потенциала $r_c^* = 6.78\sigma$, где $\sigma$ – параметр потенциала Леннард-Джонса, рассчитаны профили плотности, поверхностное натяжение (через тензор Ирвинга–Кирквуда), поверхностная плотность внутренней энергии. Исследуемая система представляла собой тонкую пленку жидкости, окруженную паром. На границы системы накладывались периодические граничные условия. Расчеты проведены в интервале от тройной до критической точки при пяти значениях температуры.




Температурные зависимости поверхностного натяжения (*1*) и поверхностной плотности энергии (*2*) леннард-джонсовской системы; точки – расчет; сплошные линии – аппроксимация данных компьютерного эксперимента уравнениями (5), (6); пунктир – расчет $\gamma^*$ и $u_s^*$ по уравнениям (3) и (4) с использованием соответственно зависимостей (5) и (6).

Положение эквимолекулярной разделяющей поверхности рассчитывалось согласно ее определению [7]. Энергия однородных жидкой и паровой фаз определялись в специальном эксперименте. Для этого при каждой заданной температуре в кубическую ячейку помещались 2048 частиц при плотностях, соответствующих плотности однородных сосуществующих фаз в двухфазной модели.

Результаты расчета поверхностного натяжения через тензор Ирвинга–Кирквуда показаны на рисунке точками. Эти данные аппроксимированы уравнением

$$\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon = \gamma_0^*(1 - T^*/T_c^*)^{\mu}, \qquad (5)$$

где $\gamma_0^* = 2.057$, $\mu = 1.28$, $T_c^* = 1.308$ – температура в критической точке. Здесь и далее приведенные термодинамические величины: $T^* = Tk/\varepsilon$, $u^* = u\sigma^2/\varepsilon$ ($k$ – постоянная Больцмана, $\varepsilon$ – параметр потенциала Леннард-Джонса) обозначаются значком (*). Для аргона $\varepsilon/k = 119.8$ K, $\sigma = 0.3405$ нм. Полученные из (3) с использованием уравнения (5) значения поверхностной плотности энергии представлены на рисунке пунктирной линией.

Рассчитанная в компьютерном эксперименте относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности поверхностная плотность энергии (рисунок, точки) хорошо согласуется с результатами ее определения из уравнений (3), (5). Для нахождения поверхностного натяжения по значениям $u_s$ температурная зависимость поверхностной плотности энергии аппроксимировалась функцией вида

$$u_s^* = aT^{*2}\ln(1 - T^*/T_c^*) + b, \qquad (6)$$

где $a = 0.312$, $b = 2.879$. Восстановленные из (4), (6) значения поверхностного натяжения показаны на рисунке пунктирной линией. Через тензор давления поверхностное натяжение определяется с погрешностью 1–2.5%; погрешность расчета поверхностной плотности энергии в компьютерном эксперименте составляет 0.8–1%; погрешность определения величины $\gamma^*$ по значениям $u_s^*$ оценивается в 0.5–2%.

Таким образом, предлагаемый термодинамический способ определения поверхностного натяжения не уступает по своей точности механическому подходу. Данный метод может быть обобщен для расчета межфазного натяжения в растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения ЭММПУ РАН и РФФИ (код проекта № 05-02-16284).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
2. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994.
3. *Trokhimchuk A., Alejandre J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 18. P. 8510.
4. *Dounikov D.O., Malyshenko S.P., Zhakovskii V.V.* // Ibid. 2001. V. 115. № 14. P. 6623.
5. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш., Проценко С.П., Черных Г.Г.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 6. С. 734.
6. *Miyazaki J., Barker J.A., Pound G.M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 8. P. 3364.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1713–1716

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.639:541.49:546.621

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ ГИДРИДОВ ЛАНТАНИДОВ

© 2006 г. А. Бадалов, И. У. Мирсаидов

*Академия наук Республики Таджикистан
Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе
**Таджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе
E-mail: badalovab@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2005 г.

Проведен системный анализ имеющихся данных о термодинамических свойствах бинарных гидридов лантанидов. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики дигидридов ($\Delta_f H°$, $S°$ и $C_p^°$) и гипотетических тригидридов ($\Delta_f H°$) лантанидов. Расчет произведен известным полуэмпирическим методом, учитывающим влияние числа *f*-электронов, спиновых и орбитальных моментов количества движения основных состояний ионов лантанидов на термодинамические свойства изученных соединений. Установлен асимбатный характер зависимости термодинамических характеристик гидридов от атомного номера лантанидов в пределах естественного ряда. Отмечено проявление тетрад-эффекта в рядах рассмотренных соединений.

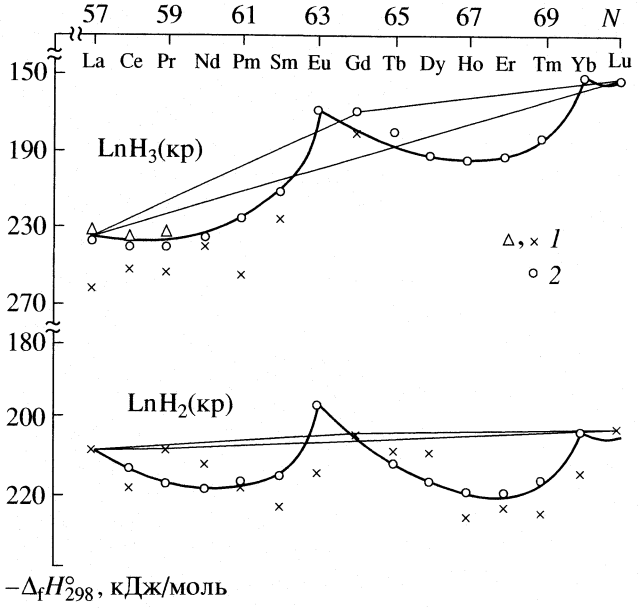
Более 30 лет интенсивно развивается концепция Мирового водородного движения по направлению "Водородная энергетика и технология ⟶ ⟶ водородная экономика ⟶ Водородная цивилизация будущего" [1–4]. Получение и исследование свойств гидридных соединений способствуют широкому их применению в современных областях техники, технологии и энергетики. Актуальным становится исследование свойств гидридов *d*- и *f*-элементов. Благодаря разрыхленности электронного строения, гидрид-ион является чутким индикатором на малейшие изменения в свойствах частиц-партнеров и способен к образованию различных типов химической связи.

Установление характера зависимости изменения различных физико-химических свойств сходных веществ, в частности соединений лантанидов, представляет определенный научно-практический интерес [5–13]. При наличии надежных базисных величин возможно проведение системного анализа свойств сходных соединений и определение неизвестных величин различными полуэмпирическими методами [7–9, 14–19].

В настоящей работе приведены результаты расчетов термодинамических характеристик ($\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{298}$ и $C^\circ_{p,\,298}$) ди- и ($\Delta_f H^\circ_{298}$) тригидридов лантанидов (Ln). Расчет произведен по полуэмпирическому методу [8, 9], учитывающему число *f*-электронов ($N_f$), а также влияние спиновых ($S$) и орбитальных ($L$) моментов количества движения основных состояний ионов лантанидов. Метод позволяет произвести количественную оценку влияния различных факторов, в частности, изменение характера обменных взаимодействий неспаренных *f*-электронов в середине ряда лантанидов, спин-орбитальную стабилизацию и направленный против нее нефелоакустический эффект, а также эффект стабилизации кристаллическим полем, максимум действия которого приходится на начало и конец каждой (цериевой и иттриевой) подгруппы лантанидов. Данный метод нами ранее был применен для оценки термодинамических характеристик ряда относительно хорошо изученных соединений лантанидов – оксидов, перхлоратов и

**Таблица 1.** Значения коэффициентов уравнения (1) для определения термодинамических характеристик гидридов лантанидов

| Характеристика | α | β | $\gamma^{I}$ | $\gamma^{II}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | $LnH_2$ | | |
| $\Delta_f H^\circ_{298}$ | 0.15 | 0.53 | –1.94 | –2.43 |
| $S^\circ_{298}$ | 1.039 | 0.657 | 0.46 | 0.79 |
| $C^\circ_{p,\,298}$ | –0.586 | –0.143 | –0.137 | 0.077 |
| | | $LnH_3$ | | |
| $\Delta_f H^\circ_{298}$ | 5.71 | 6.86 | –6.01 | –6.01 |




Зависимости энтальпии образования гидридов лантанидов от атомного номера металлов; *1* – литературные данные, *2* – результаты нашего расчета.

галогенидов [14, 15, 19]. Полученные данные позволяют утверждать о корректности метода и достоверности полученных результатов.

Имеющиеся термодинамические величины [20, 21] и взаимосогласованные данные для дигидридов Ln, полученные экспериментально [22] и с помощью полуэмпирической структурно-термодинамической модели [17, 18], позволяют провести расчет термодинамических характеристик этих соединений. Расчет произведен нами с помощью отмеченного выше метода [8, 9] по корреляционному уравнению:

$$A_{LnH_x} = A_{LaH_x} + \alpha N_f + \beta S + \gamma^{I} L_{La-Eu}(\gamma^{II} L_{Gd-Lu}), \quad (1)$$

где $x = 2$ и 3.

На основании литературных значений термодинамических величин для $LnH_2$ нами определены значения коэффициентов уравнения (1), которые приведены в табл. 1. По уравнению (1) рассчитаны стандартные термодинамические характеристики дигидридов лантанидов (табл. 2).

При расчете значений $S^\circ$ и $C_p^\circ$ применен также метод регрессионного анализа для сравнения результатов и оценки отсутствующих базисных величин. Зависимость указанных термодинамических характеристик $LnH_2$ от порядкового номера лантанидов ($N$) выражается следующими уравнениями:

$$S^\circ_{298}(LnH_2) = 0.709N + 15.9, \quad (2)$$

$$C^\circ_{p,298}(LnH_2) = -0.518N + 72.4. \quad (3)$$

Имеющиеся в литературе единичные значения энтальпии образования для некоторых гипотетически кристаллических соединений $LnH_3$ (табл. 3) [11, 12] бертоллидного типа недостаточны для надежной оценки их термодинамических характеристик. Поэтому нами проведен сравнительный анализ значений энтальпий образования бромидов, иодидов [15] и тригидридов лантанидов [11, 23] для оценки неизвестных величин базисных соединений ($LaH_3$, $GdH_3$, $LuH_3$). Оценка произведена с помощью метода сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца [24]. По полученным уравнениям:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(LnH_3) = \Delta_f H^\circ_{298}(LnBr_3) + 676, \quad (4)$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(LnH_3) = \Delta_f H^\circ_{298}(LnI_3) + 443 \quad (5)$$

рассчитаны значения энтальпий образования базисных соединений (табл. 3). На их основе с использованием экспериментально определенных величин [23] рассчитаны значения коэффициентов в (1) (табл. 1) и оценены энтальпии образования гипотетических тригидридов лантанидов (табл. 3).

Таким образом, получены наиболее полные, взаимосогласованные термодинамические характеристики дигидридов лантанидов. Для гипотетически кристаллических $LnH_3$ значения энтальпии образования, полученные экспериментально [23] и расчетными методами, взаимосогласованы для тригидридов лантанидов цериевой подгруппы. Как видно из рисунка, зависимости термодинамических характеристик $LnH_x$ ($x = 2$ и 3) от атомного номера Ln имеет асимбатный характер с четким проявлением тетрад-эффекта. Наклонная линия, соединяющая соответствующие величины для гидридов лантана и лютеция, определяет вклад $f$-электронов в изменения соответствующих свойств $LnH_x$. Ломанная линия, соединяющая точку для гадолиния с соответствующими точками для лантана и лютеция, определяет вклад спинового момента количества движения электронов ионов лантанидов. Отклонения точек у других

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики $LnH_2$(кр)

| Ln | $-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | | | $S^\circ_{298}$, Дж/(моль K) | | | $C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль K) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [19–21] | Расчет [18] | (1) | [19–21] | (1) | (2) | [19–21] | (1) | (2) |
| La | 201.3 | | | 51.62 | | | 43.72 | | 42.9* |
| | 207.9 | 207.5 | 207.5* | 51.67 | – | 56.3* | 43.76 | – | |
| | 207.5 | | | | | | | | |
| Ge | 202.1 | 271.6 | 212.8 | 55.72 | 55.5 | 57.0 | 40.88 | 42.2 | 42.4 |
| | 205.9 | | | 55.77 | | | 40.92 | | |
| | 229.7 | | | | | | | | |
| | 225.9 | | | | | | | | |
| Pr | 208.8 | 207.9 | 216.2 | 56.72 | 57.8 | 57.7 | 41.09 | 41.2 | 41.8 |
| | 209.2 | | | 56.78 | | | 41.13 | | |
| | 200.8 | | | | | | | | |
| Nd | 210.9 | 211.3 | 217.7 | 58.85 | 59.6 | 58.4 | 43.01 | 40.4 | 41.3 |
| | 187.4 | | | 58.9 | | | 43.05 | | |
| | 211.3 | | | | | | | | |
| Pm | – | 217.5 | 217.3 | – | 61.0 | 59.1 | – | 39.8 | 40.8 |
| Sm | 179.9 | 223.8 | 215.0 | – | 61.9 | 59.9 | – | 39.3 | 40.3 |
| | 196.9 | | | | | | | | |
| | 223.0 | | | | | | | | |
| Eu | – | 214.2 | 196.0 | – | 58.1 | 60.1 | – | 36.3 | 39.8 |
| Gd | 189.1 | 204.6 | 204.4* | – | – | 61.3* | – | – | 39.2* |
| | 196.2 | | | | | | | | |
| | 204.4 | | | | | | | | |
| Tb | 209.0 | 209.2 | 211.9 | 74.2 | 65.4 | 62.0 | 37.7 | 38.3 | 38.7 |
| | 216.7 | | | | | | | | |
| Dy | 209.0 | 209.2 | 216.8 | 64.58 | 67.7 | 62.7 | 37.33 | 38.0 | 38.2 |
| | 231.8 | | | 64.64 | | | 37.36 | | |
| Ho | 220.3 | 225.9 | 219.4 | 55.34 | 69.1 | 63.4 | 39.42 | 37.6 | 37.7 |
| | 220.5 | | | 55.22 | | | 39.54 | | |
| Er | 226.8 | 223.8 | 219.5 | – | 69.9 | 64.1 | – | 36.9 | 37.2 |
| | 219.9 | | | | | | | | |
| Tm | 225.1 | 225.1 | 217.2 | – | 69.8 | 64.8 | – | 36.5 | 36.7 |
| Yb | 181.0 | 214.0 | 203.0 | – | 66.7 | 65.5 | – | 34.8 | 36.1 |
| | 181.2 | | | | | | | | |
| Lu | 205.4 | 204.8 | 205.4* | – | – | 66.2* | – | – | 35.6* |
| | 201.5 | | | | | | | | |

* Базисные величины.

**Таблица 3.** Экспериментальные [22] и рассчитанные в [18], а также по уравнениям (1), (4) и (5) значения энтальпий образования $LnH_3$(кр) ($-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль)

| Ln | [22] | [18] | (1) | (4) | (5) | Ln | [18] | (1) | Ln | [18] | (1) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La | 231.8 | 261.8 | 235* | 235* | 235* | Nd | 238.9 | 237.9 | Dy | 36.6 | 190.7 |
| Ge | 237.7 | 252.3 | 238.2 | – | – | Pm | 256.8 | 228.8 | Ho | 17.1 | 194.6 |
| Pr | 234.7 | 253.3 | 241.1 | – | – | Sm | 229.5 | 213.6 | Er | –44.9 | 192.3 |
| Gd | – | 179.8 | 168.0* | 153 | 168 | Eu | – | 166.3 | Tm | –70.8 | 183.9 |
| Lu | – | –64.7 | 152* | 147 | 152 | Tb | 110.9 | 181.0 | Yb | 102.2 | 149.6 |

аналогичных соединений от этих линий определяет вклад орбитального углового момента количества движения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Химия неорганических гидридов. М.: Наука,1990. 228 с.
2. Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: Тр. 8-й Междунар. конф. Украина, Судак, 2003. 670 с.
3. Водородная обработка материалов: Тр. 4-й Междунар. конф. "ВОМ-2004", Донецк: Дон НТУ, 2004. 586 с.
4. *Гольцов В.А., Везироглу Т.Н., Гольцова Л.Ф.* // Вестн. водородной экономики и экологии. 2004. № 1. С. 18.
5. *Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В.* Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 232 с.
6. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А. и др.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 493 с.
7. *Ионова Г.В, Вохмин В.Г, Спицын В.И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. 240 с.
8. *Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксиненко И.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1157.
9. *Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М.* // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 4. С. 481.
10. *Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И. и др.* Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. РнД: Изд-во Ростовского ун-та, 1980. 296 с.
11. *Balasubramain K.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 18. Lanthanides / Actinides chemistry / Ed. by K.A. Gschneidner, H. Eyring (Jr)., G.R. Choppin, G.H. Lander. Oxford; N. Y.: Elsevier Sci., 199. P. 29.
12. *Seth M., Schwerdtfeger P., Dolg M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 8. P. 3623.
13. *Young-Kyu Han, Cheolbeom Bal, Yoon Sup Lee* // Ibid. 1999. V. 110. № 110. № 18. P. 8969.
14. *Маруфи В.К., Бадалов А., Мирсаидов У.* Системный анализ термодинамических свойств некоторых соединений лантанидов. М., 1990. 13 с. – Деп. в ВИНИТИ 13.07.90, № 3957-В90.
15. *Мирсаидов У.,Бадалов А., Маруфи В.К.* // Журн. физ. химии.1992. Т. 66. № 9. С. 2335.
16. *Ionova G., Guillaumont I., Ionov S. et al.* // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 275–277. P. 78.
17. *Ионов С.П., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 6. С. 412.
18. *Ионов С.П., Кузнецов Н.Т.* // Там же. 2000. Т. 26. № 12. С. 943.
19. *Бадалов А.Б., Икрамов М., Мирсаидов У.М.* Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и редкоземельных металлов. Душанбе: Дониш, 1994. 196 с.
20. Термические константы веществ. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, ВИНИТИ, ИВТ АН, 1978. Вып. 8.4.1. 572 с.
21. *Антонова М.М.* Свойства гидридов металлов. Справочник. Киев: Наук.думка, 1975. 127 с.
22. *Ward I.W., Hascke I.M.* // Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths. V. 18. Lanthanides / Actinides: Chemistry / Ed. by K.A. Gshneidner, Ir.L. Eyring, G.K. Choppin, G.N. Lander. Oxford; N. Y.: Elsevier Sci., 1994. P. 294.
23. *Mackay K.M.* // Comprehensive inorganic / Ed. by I.C. Bailar, H.I. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickensoh. Oxford: Pergamon Press, 1975. V. 1. P. 40.
24. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 401 с.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1717–1719*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 544.353.3+544.233+536.425*

# ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Fe–B

**© 2006 г. А. В. Шишкин, А. С. Басин**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики, Новосибирск*

*E-mail: andrshi@itp.nsc.ru*

Поступила в редакцию 16.09.2005 г.

Рассчитаны флуктуации концентрации и избыточные конфигурационные энтропия и теплоемкость расплавов в системе Fe–B при различных температурах. Показано, что наряду с другими термодинамическими предпосылками аморфизации флуктуации концентрации играют важную роль и должны рассматриваться при анализе склонности расплавов к аморфизации.

Для создания динамического фактора аморфизации обычно достаточно выполнения известных соотношений между временем проведения процесса $\tau_p$, временем структурной релаксации $\tau_r$ и временем нуклеации $\tau_n$: $\tau_p < \tau_n$, $\tau_r \leq \tau_n$. Однако в условиях реальных времен проведения процесса достижение аморфного состояния под действием только динамических факторов (большой скорости охлаждения и связанных с этим изменений в жидкости) не всегда возможно, поскольку времена $\tau_r$ и $\tau_n$ также малы. Неравновесное фазовое превращение жидкость – аморфное тело не может быть описано в рамках равновесной термодинамики, однако соответствующие термодинамические предпосылки [1, 2] (увеличивающие $\tau_r$ и $\tau_n$) обычно облегчают реализацию динамических факторов. Термодинамические предпосылки связаны с особенностями межатомного взаимодействия, а потому процесс превращения жидкость – аморфное тело становится тем более вероятен, чем большее количество различных термодинамических предпосылок имеет место в данном районе концентраций, давлений и температур.

К термодинамическим предпосылкам относятся, в частности, следующие: а) наличие ковалентных связей в жидкости, уменьшающих концентрационные флуктуации $S_{xx}(0)$ (появление дополнительного ориентационного упорядочения в ближнем порядке жидкой структуры) и увеличивающих тем самым вероятность замораживания конфигурации при более высокой температуре; б) повышенная теплоемкость жидкой фазы, усиливающая падение энтропии с понижением температуры, а следовательно, повышающая вероятность стеклования при более высокой температуре (энтропии жидкости и кристалла сближаются раньше за счет уменьшения конфигурационной составляющей энтропии); в) существование глубокой эвтектики в системе, облегчающей переохлаждение относительно температур плавления компонентов и промежуточных химических соединений; г) существенное различие в размерах атомов компонентов, позволяющих более маленьким атомам неметалла занимать большие поры в хаотической плотноупакованной структуре металла растворителя и, тем самым, стабилизировать такую конфигурацию (эта предпосылка может быть названа структурной) и др. В отдельности каждая из термодинамических предпосылок не является достаточной, и какая-либо из предпосылок в конкретном случае может не выполняться.

Предпосылки (б)–(г) широко анализируются в литературе при исследовании условий аморфизации, а влиянию концентрационных флуктуаций уделяется существенно меньше внимания, хотя, например, в работе [3] в рамках теории ассоциативных равновесий было показано, что в сильновзаимодействующих системах концентрационные флуктуации вносят вклад во все термодинамические характеристики. В соответствии с результатами работы [4], концентрационные флуктуации уменьшают работу образования зародыша в бинарном сплаве. Поэтому уменьшение величины концентрационных флуктуаций приводит к снижению вероятности нуклеации, а следовательно, к увеличению вероятности аморфизации. Отметим, что данные выводы прекрасно согласуются с результатами, полученными в [5].

В данной работе на примере системы Fe–B, которая интересна тем, что используется для получения магнитомягких аморфных или нанокристаллических сплавов, известных под маркой "Finemet" [6, 7] показано, что концентрационные флуктуации также должны рассматриваться при анализе термодинамических предпосылок аморфизации.

Учет сильного химического взаимодействия в расплаве удобно проводить в рамках теории ассоциативных равновесий. Среднеквадратичные флуктуации концентрации идеального ассоциированного

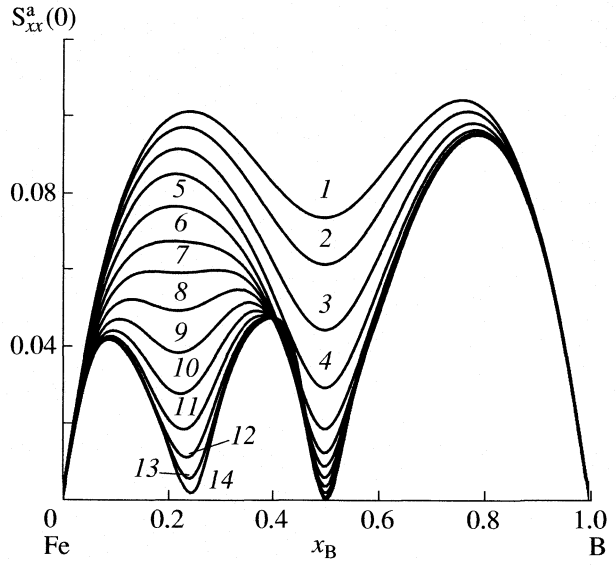



**Рис. 1.** Концентрационные флуктуации в системе Fe–B при различных температурах: *1* – 2400; *2* – 2200; *3* – 1923; *4* – 1663; *5* – 1450; *6* – 1300; *7* – 1200; *8* – 1100; *9* – 1000; *10* – 900; *11* – 800; *12* – 700; *13* – 600; *14* – 500 K.

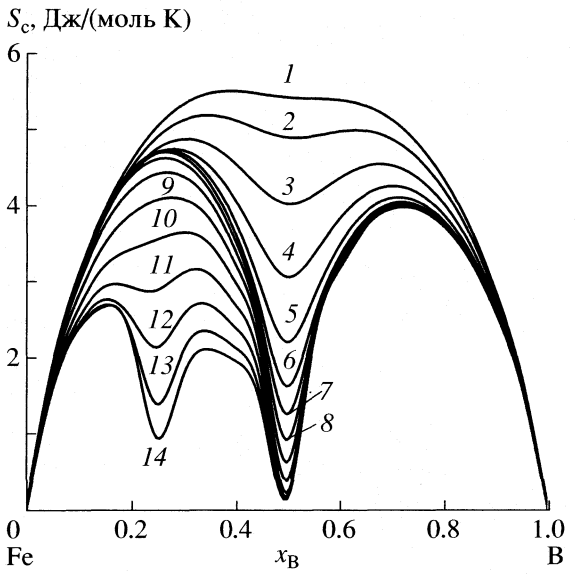



**Рис. 2.** Конфигурационный вклад в энтропию смешения в системе Fe–B. Обозначения см. рис. 1.

раствора (ИАР) $S^a_{xx}(0)$ в зависимости от параметров состояния определяются выражением, полученным в [3, 8]. Конфигурационный вклад в избыточную теплоемкость $\Delta C_c$ ИАР определен в [3, 9]. Выражение для избыточной энтропии неидеального ассоциированного раствора получено в [10], где рассмотрен, в том числе, и конфигурационный вклад в энтропию смешения $s_c$ в ИАР. Достаточно рассмотреть только эти составляющие конфигурационных вкладов, поскольку они являются избыточными.

Исследование конфигурационного вклада связано с тем, что жидкость по сравнению с кристаллом обладает дополнительным положительным конфигурационным вкладом в энтропию за счет возможности изменения относительного пространственного расположения атомов, молекул или их групп. С уменьшением температуры этот вклад уменьшается (падает подвижность частиц), и, как показано Козманом [11], при некоторой температуре $T_K$ возникает теоретическая возможность равенства энтропии жидкой и кристаллической фаз. Температура Козмана $T_K$ оказывается нижней оценкой температурного интервала аморфизации.

Таким образом, чем меньше величины $S^a_{xx}(0)$, $s_c$ и больше $\Delta C_c$, тем выше вероятность аморфизации при более высоких температурах. $T$–$x$-диаграмма системы Fe–B приведена в [12]. В системе имеет место глубокая эвтектика на составе 17% ат. B. Отношение орбитальных атомных радиусов $r_B/r_{Fe} = 0.685$ [13] характерно для аморфизующихся систем металл–неметалл [14]. Таким образом, видно, что выполняются пункты (в) и (г) указанных выше термодинамических предпосылок.

Термодинамические свойства растворов в системе Fe–B в рамках ИАР были описаны в работах [15, 16]. Как показывает анализ с учетом [17], описание, полученное в [15], более надежно и использовано нами для дальнейшего рассмотрения.

Построение зависимости концентрационных флуктуаций от состава при фиксированных переохлаждениях от температуры ликвидуса $T_L$ не приводит к существенным качественным отличиям от картины на рис. 1. Переохлаждение уменьшает концентрационные флуктуации в основном в области составов $x_B = 0.15$–$0.35$. Аналогично в этой же области составов с ростом переохлаждения происходит резкое уменьшение конфигурационного вклада в энтропию смешения (рис. 2) и увеличение конфигурационного вклада в избыточную теплоемкость (рис. 3). Соответствующие изменения вблизи состава $x_B = 0.5$ либо уменьшаются с ростом переохлаждения (см. рис. 1, 2), либо получают даже обратную тенденцию – конфигурационный вклад в избыточную теплоемкость при составе $x_B = 0.5$ с ростом переохлаждения уменьшается (см. рис. 3).

Данные рис. 1–3 с учетом диаграммы состояния Fe–B показывают, что все четыре приведенные выше термодинамические предпосылки аморфизации реализуются в области составов $x_B \approx$ $\approx 0.15$–$0.35$. Следовательно, именно в этой области концентраций вероятность аморфизации выше, что согласуется с данными [18–20]. Сравнение рис. 1–3 показывает, что концентрационные флуктуации более четко выявляют области со-

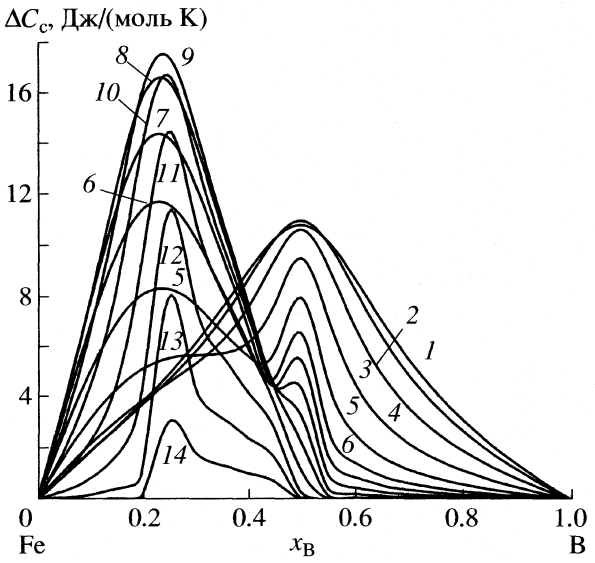



**Рис. 3.** Конфигурационный вклад в избыточную теплоемкость в системе Fe–B. Обозначения см. рис. 1.

ставов с повышенной вероятностью аморфизации, чем энтропия, и не менее четко, чем теплоемкость.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта УрО РАН–СО РАН № 200.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandrarao P.* // Indian J. Technol. 1990. V. 28. № 6–8. P. 404.
2. *Greer A.L.* // J. Less-Com. Met. 1988. V. 145. P. 131.
3. *Shishkin A.V.* // High Temp. – High Press. 1997. V. 9. P. 327.
4. *Харьков Е.И., Цареградская Т.Л.* // Металлофизика. 1992. Т. 14. № 8. С. 42.
5. *Tanaka H.* // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. P. 678.
6. *Herzer G.* // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. № 5. P. 3327.
7. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 10. P. 6044.
8. *Шишкин А.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 988.
9. *Глазов В.М., Шишкин А.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 11. С. 2274.
10. *Шишкин А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 980.
11. *Kauzmann W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 219.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 442.
13. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. С. 66.
14. *Miracle D.B.* // J. Non-Crystal. Sol. 2003. V. 317. P. 40.
15. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 33.
16. *Михайловский Б.В., Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 409.
17. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Там же. 2003. Т. 77. № 2. С. 215.
18. *Cunat C., Notin M., Hertz J. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 55. № 1. P. 45.
19. *Kemeny T., Vincze I., Fogarassy B., Arajs S.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 2. P. 476.
20. *Antonione C., Battezzati L., Cocco G., Marino F.* // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. № 9. S. 714.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1720–1723*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*УДК 541.183.7:544.723.23*

# АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДЕ ТАНТАЛА С НАНЕСЕННЫМ ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ

**© 2006 г. Е. П. Доброва, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко**

*Российский университет дружбы народов, Москва*

*E-mail: elena-dobrova@yandex.ru, imikhalenko@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.12.2005 г.

Получены изотермы адсорбции $CO_2$ в интервале температур 293–473 K и давлений 0.015–1.5 Па для исходной поверхности $Ta_2O_5$ и после нанесения $PdCl_2$ в количестве 1/2 монослоя. Установлено, что в присутствии $PdCl_2$ адсорбция увеличивается и становится полностью обратимой. Изотермы имеют S-образную форму, что объяснено ассоциацией адсорбированных молекул $CO_2$ вследствие изменения их поляризации с ростом давления $CO_2$. Проанализировано влияние температуры адсорбции и присутствия $PdCl_2$ на константы взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент в рамках уравнения изотермы Киселева и изотермы, учитывающей взаимодействие электронов оксида-полупроводника с адсорбатом.

Адсорбционные и каталитические свойства тантала и его оксидов мало изучены, о чем свидетельствует незначительное число публикаций, в которых основное внимание уделяется взаимодействию Ta с простыми молекулами, например, CO, $O_2$ и $CO_2$, приводящему к образованию оксидных и оксикарбидных слоев с пассивацией металла, что отмечено в ранних исследованиях [1, 2].

В [3] рассмотрено влияние термических обработок фольг Ta и Nb, и $Nb_2O_5$ на их каталитическую активность в реакции окисления CO и характеристики адсорбции CO. Продолжением этих исследований стало изучение адсорбции CO, $CO_2$ и реакции $CO + O_2$ на Ta и $Ta_2O_5$ до и после термической, плазмохимической и химической обработки адсорбента и катализатора [4, 5].

Цель работы – определить влияние модифицирования поверхности $Ta_2O_5$ нанесением $PdCl_2$ на адсорбцию $CO_2$ при 293–473 K.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент – белый порошок $Ta_2O_5$ марки "х.ч." с поверхностью 15 $м^2/г$ (данные тепловой десорбции азота, метод БЭТ), перед сериями адсорбционных опытов подвергали тренировкам в $CO_2$ при 298 K и термообработкам с вакуумированием при 723 K. Модифицирование $Ta_2O_5$ проводилось непосредственно в адсорбционной ячейке путем обработки адсорбента (150 мг) 2 мл горячего водного раствора $PdCl_2$, с последующей термообработкой при 723 K в вакууме в течение 1/2 ч. Концентрация раствора $PdCl_2$ была задана, исходя из весового соотношения $PdCl_2/Ta_2O_5 = 0.02$, что близко к 50%-ному покрытию поверхности.

Адсорбционные измерения проводились на вакуумной установке волюмометрическим методом по методике Н.Н. Кавтарадзе. В условиях натекания газа через капилляр со скоростью $w = [2.0–2.5] \times 10^{15}$ молек./мин в ячейку с адсорбентом измерялось давление манометрическим датчиком с самописцем (капилляр и манометр термостатируются при 293 K и предварительно калибруются). Количество адсорбированных молекул $CO_2$ рассчитано по формуле

$$N_{ads} = wt - \frac{N_A}{R760} p\left(\frac{V_{293}}{293} + \frac{V}{T}\alpha\right), \qquad (1)$$

где $p$ – давление для времени $t$ с поправкой на термоэффузию молекул $\alpha$ из ячейки с объемом $V$ и температурой $T$.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны два семейства изотерм, полученных для исходной поверхности $Ta_2O_5$ (*1*–*4*) и после нанесения соли палладия (*1'*–*4'*). После модифицирования адсорбция $CO_2$ увеличивается в 2–3 раза и становится обратимой (изотермы в повторном натекании газа воспроизводятся).

При адсорбции $CO_2$ на исходной поверхности наблюдается изменение адсорбции в повторных опытах, которое, согласно модели [6, 7], обусловлено влиянием адсорбата на электронное состояние свободной части поверхности. Знак и величина $\Delta N$ зависят от давления $CO_2$ и температуры адсорбции.

Все изотермы адсорбции имеют S-образную форму с точкой перегиба (точкой переключения) $p'$ или с плато $\Delta p'$, которые делят изотерму на две области: I – область $p < p'$ или $p < \Delta p'$ и II – область

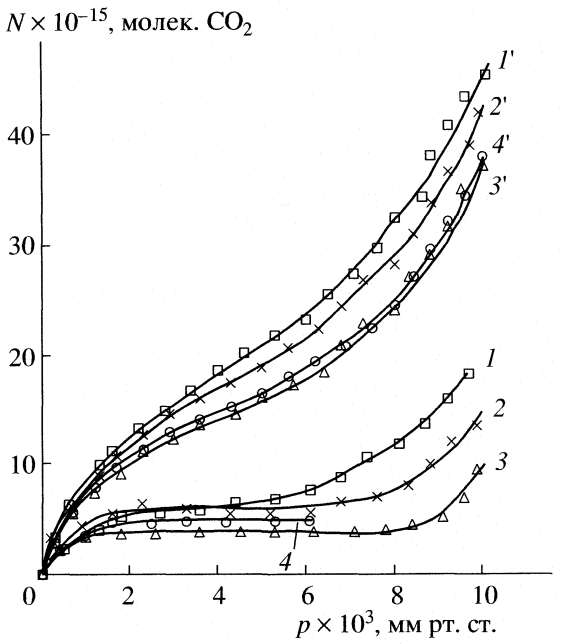



**Рис.1.** Изотермы адсорбции $CO_2$ на исходной (*1–4*) и модифицированной (*1'–4'*) $PdCl_2$ поверхности $Ta_2O_5$ при температурах адсорбции 293 (*1*, *1'*), 343 (*2*, *2'*), 403 (*3*, *3'*) и 473 K (*4*, *4'*).

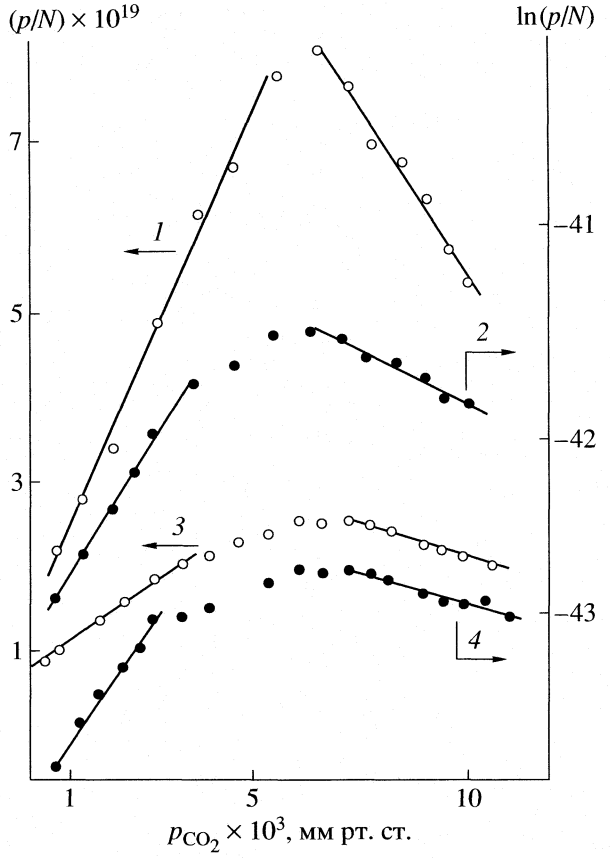



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции $CO_2$ на $Ta_2O_5$ при 293 K до (*1*, *2*) и после нанесения $PdCl_2$ (*3*, *4*), представленные в линейных координатах уравнений (*3*) и (*5*) – линии (*1*, *3*) и (*2*, *4*) соответственно.

$p > p'$ с выпуклой и вогнутой к оси давлений формой соответственно. Следует отметить, что вогнутая форма изотермы (область II) имеет место при малых степенях заполнения θ: максимальная степень заполнения поверхности молекулами $CO_2$ в наших опытах не превышала 2% от монослоя, который был оценен по $S_{уд}$ и стехиометрии адсорбции 1 $CO_2$ : 1 центр при $B_S = 1.5 \times 10^{15}$ центров/см$^2$.

Характер изотерм адсорбции *1–4* изменяется с ростом температуры: точка перегиба переходит в плато. Адсорбция $CO_2$ на исходной поверхности при $p < p'$ практически не зависит от температуры, а в области плато и при $p > p'$ она снижается с температурой. В случае модифицированного оксида точки перегиба смещаются в сторону более высоких давлений $CO_2$.

Сложную форму изотерм адсорбции $CO_2$ можно объяснить образованием ассоциатов $(CO_2)_n$, т.е. преобладающим взаимодействием адсорбат–адсорбат при $p > p'$. Латеральные взаимодействия учитываются уравнением, известным как уравнение Киселева [8]

$$p \cong \theta/k(1-\theta)(1+k_n\theta), \qquad (1)$$

с константами взаимодействия адсорбат–адсорбент ($k$) и адсорбат–адсорбат ($k_n$), которое для области малых заполнений θ преобразуется в уравнение

$$\frac{p}{\theta}(1-k_n\theta^2) = \frac{1}{k} + (1-k_n)p \qquad (2)$$

и его линейную форму

$$\frac{p}{N} = \frac{1}{N_m k} + \frac{1}{N_m}(1-k_n)p. \qquad (3)$$

При $k_n = 0$ у равнения (1)–(3) переходят в изотерму Ленгмюра.

На рис. 2 в качестве примера показаны две изотермы адсорбции $CO_2$ на $Ta_2O_5$ в координатах $p/N$ от $p$. Из регрессионных коэффициентов прямых участков области I ($p < p'$) рассчитаны $k$ и $N_m$, а для области II ($p > p'$) – значения констант $k_n$ и $N_{m,II}$. Значения $N_m$ показывают предельную адсорбцию (условный "монослой" Ленгмюра). Латеральные взаимодействия проявляются при значениях $N_{m,I}$. Константа $k_n$ характеризует ассоциативную адсорбцию, т.е. образование и разрушение островков адсорбата $nCO_2 \longleftrightarrow (CO_2)_n$.

Данные табл. 1 демонстрируют влияние температуры и модификатора на указанные параметры и их соотношения. Видно, что значение $N_m$ после модифицирования увеличивается в 4–8 раз, а константа $k$, напротив, уменьшается, причем с ростом температуры различия констант возраста-

**Таблица 1.** Характеристики изотерм адсорбции $CO_2$, рассчитанные из уравнения (3) для поверхности $Ta_2O_5$ после нанесения $PdCl_2$, и для исходной поверхности $Ta_2O_5$

| $T$, K | $N_m \times 10^{-15}$, молек. | $N_{m,II} \times 10^{-15}$, молек. | $k \times 10^{-3}$, мм рт. ст. | $k_n$ |
|---|---|---|---|---|
| 293 | 29 (8.3) | 6.34 (1.01) | 0.43 (0.79) | 1.106 (1.074) |
| 343 | 27 (5.8) | 4.9 (0.09) | 0.35 (4.82) | 1.117 (1.015) |
| 413 | 25 (2.9) | 5.36 (0.02) | 0.38 (5.95) | 1.136 (1.014) |
| Относительные значения | | | | |
| | $N_m^{(2)}/N_m^{(1)}$ | $N_{m,II}^{(2)}/N_{m,II}^{(1)}$ | $k^{(2)}/k^{(1)}$ | $k_n^{(2)}/k_n^{(1)}$ |
| 293 | 3.5 | 6.3 | 0.55 | 1.03 |
| 343 | 4.7 | 57 | 0.07 | 1.10 |
| 413 | 8.6 | 215 | 0.06 | 1.12 |

Примечание. В скобках даны значения для исходной поверхности $Ta_2O_5$.

ет в десятки раз. В случае адсорбции на исходной поверхности $k$ увеличивается с ростом температуры, а $N_m$ – уменьшается, тогда как в присутствии $PdCl_2$ они практически не зависят от температуры. Константа $k_n$ также практически не зависит от температуры и наличия модификатора.

Следовательно, при покрытии части поверхности оксида $PdCl_2$ прочность связи $CO_2$ с адсорбентом уменьшается, а число центров адсорбции и, в большей степени, центров, на которых образуются островки $(CO_2)_n$ резко увеличивается.

Образование ассоциатов может быть следствием изменения электронного состояния свободной части поверхности адсорбента под действием адсорбата в области низких (до 10% от монослоя) заполнений [7, 8]. Данная модель объясняет индуцирование адсорбции, которое наблюдается на опыте, в том числе и при адсорбции $H_2$ и CO на Ta [3, 5]. Уравнение изотермы индуцированной адсорбции имеет вид

$$\theta = \frac{N}{N_{\max}} = Ap\exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right)\exp\left(-\frac{B_{12}B_0}{B_{11}RT}C_p\right) \quad (4)$$

или в линейных координатах

$$\ln\frac{p}{N} = \left(B_{12}\frac{B_0}{B_{11}}\frac{c}{RT}\right)p - \left(\ln A + \frac{Q_0}{RT}\right) = Dp - A'. \quad (5)$$

Это уравнение описывает как выпуклую, так и вогнутую форму изотерм в зависимости от знака $D$ уравнения (5), который определяется знаком второго вириального коэффициента $B_{12}$, учитывающего взаимодействие адсорбата с электронной плотностью поверхности адсорбента. Свободный член $A'$ уравнения (5) включает начальную теплоту адсорбции $Q_0$ (теплота при $p \longrightarrow 0$) и константу $\ln A$. Постоянными можно считать входящие в $D$ величины $B_0$, $B_{11}$ и $C$.

Линеаризованные в координатах $\ln(p/N)$–$p$ экспериментальные S-образные изотермы имеют вид ломаных линий (рис. 2). Наличие двух областей до и после точки перегиба или плато (области I и II) зависит от знака вириального коэффициента $B_{12}$.

Изменение знака $D$ линейной регрессии (5) при переходе через $p^*$ указывает на изменение заряда адсорбата, поскольку в $B_{12}$ зависит от потенциала взаимодействия адсорбат–электрон как суммы кулоновского и индукционного потенциалов:

$$B_{12} = -\pi N_0 \int_R^\infty (e^{-\varphi(r)/kT} - 1) r dr, \quad (6)$$

$$\text{где } \varphi(r) = \frac{(z_{эф}e)e}{r} - \frac{\alpha e^2}{2r^4}, \quad (7)$$

где $z_{эф}$ – эффективный заряд адсорбата в долях электрона, $\alpha$ – поляризуемость адсорбата, $r$ – расстояние "частицы адсорбат–электрон", $N_0$ – число Авогадро.

Значение параметров уравнения (6) приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Характеристики изотерм адсорбции $CO_2$ ниже и выше $p^*$ для поверхности $Ta_2O_5$ с нанесенным $PdCl_2$ и для исходной поверхности $Ta_2O_5$

| $T$, K | $A'$ | | $D$ | | $\Delta Q_0$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| | $p < p^*$ | $p > p^*$ | $p < p^*$ | $p > p^*$ | |
| 293 | 43.98 (43.14) | 42.24 (41.49) | –317 (–278) | +74 (+51) | 4 (4) |
| 343 | 43.69 (43.39) | 41.95 (39.69) | –218 (–436) | +103 (+208) | 5 (11) |
| 413 | 43.56 (43.29) | 41.56 (38.51) | –211 (–436) | +103 (+297) | 6 (16) |
| 473 | 43.81 (43.23) | 41.86 (29.36) | –324 (–401) | +89 (+225) | 8 (55) |

Обозначения: $\Delta Q_0$ – изменение начальной теплоты адсорбции при переходе через $p^*$. В скобках даны значения для исходной поверхности $Ta_2O_5$.

При $p < p'$ коэффициент $B_{12}$ положительный, т.е. $|z_{эф}| > \alpha/2r$, что может быть в случае большого отрицательного заряда адсорбированных молекул ($CO_2$ – акцепторы электронов адсорбента), приводящего к снижению электронной плотности свободной от адсорбата части поверхности оксида. При $p > p'$ коэффициент $B_{12}$ отрицательный, что означает концентрирование электронной плотности в окрестности адсорбата, заряд которого положительный или нейтральный (заряд может быть даже слабоотрицательным). Увеличение электронной плотности в окрестности адсорбированной молекулы $CO_2$ увеличивает адсорбционный потенциал в этой области [7] и способствует образованию ассоциатов. Изменение заряда $CO_{2адс}$ сопровождается также увеличением начальной теплоты адсорбции $Q_0$.

В табл. 2 приведены изменения этих параметров в виде $\Delta Q_0 = RT(A'_2 - A'_1)$, которые были рассчитаны для изотерм второго адсорбционного опыта. Видно, что с ростом температуры возрастает различие в энергетической неоднородности исходной поверхности, которое достигает 55 кДж/моль, а в присутствии $PdCl_2$ неоднородность сглаживается. После модифицирования уменьшаются как положительные, так и отрицательные значения $D$ (модули $|D|$) за исключением $T = 293$ K, т.е. нанесение $PdCl_2$ оказывает влияние на взаимодействие $CO_2$ с электронами оксида.

Таким образом, наблюдаемые на опыте S-образные изотермы адсорбции $CO_2$ на исходной и частично покрытой $PdCl_2$ поверхности $Ta_2O_5$ объяснены ассоциацией адсорбированных молекул $CO_2$, которой способствует введение $PdCl_2$, уменьшающее энергетическую неоднородность поверхности. Причиной образования ассоциатов является изменение знака поляризации молекул адсорбированных молекул $CO_2$.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Ko S.M., Schmidt L.D.* // Surf. Sci. 1975. V. 47. № 2. P. 557.
2. *Ducro R., Picard G., Weber B., Cassuto A.* // Ibid. 1976. V. 54. № 2. P. 513.
3. *Исса А., Братчикова И.Г., Михаленко И.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2265.
4. *Братчикова И.Г., Сапата О.-Л., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 914.
5. *Михаленко И.И., Братчикова И.Г., Влэдеску Н.Д., Ягодовская Т.В.* // IX Межд. конф. по теор. вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (к 100-летию со дня рожд. академика М.М. Дубинина), 2001. Москва. Тез. докл. С. 57.
6. *Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 600.
7. *Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1543.
8. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1970. Т. 1. С. 431.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 9, с. 1724–1728*

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*УДК 536.54*

# КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ

**© 2006 г. А. В. Кустов*, А. А. Емельянов**, А. Ф. Сыщенко**, М. А. Крестьянинов*, Н. И. Железняк***, В. П. Королев*, *****

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

*E-mail: kustov@isuct.ru*

***Белорусский межвузовский центр, Минск*

*E-mail: bmc@tut.by*

****Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 10.06.2005 г.

Создана калориметрическая установка для определения тепловых эффектов химических процессов в растворах чувствительностью ~$10^{-5}$ K и точностью поддержания температуры в термостате выше ±0.001 K. Работа калориметра проверена посредством измерения тепловых эффектов растворения 1-пропанола ($m$ = 0.02–0.08 моль/кг), хлорида калия ($m$ = 0.01–0.73 моль/кг) и L-фенилаланина ($m$ = = 0.0008–0.03 моль/кг) в воде при 25°C.

Возросшие требования к качеству эксперимента диктуют необходимость создания нового приборного обеспечения. В Термохимической лаборатории Института химии растворов РАН была создана калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов процессов в растворах. Установка включает три схемы: термостатирования, градуировки электрическим током и измерения температуры. Принцип схемы термостатирования, представленной на рис. 1, в целом аналогичен приведенному в работах [1, 2]. В рубашку основного термостата – оболочки, вода в котором интенсивно перемешивается, подается вода из термостата (UH-4, Dresden), температура которой несколько ниже и поддерживается с точностью ~0.01 K. Температура в оболочке поддерживается с помощью мостовой схемы (рис. 1а), где усиленный нановольтамперметром Р 341 сигнал моста постоянного тока

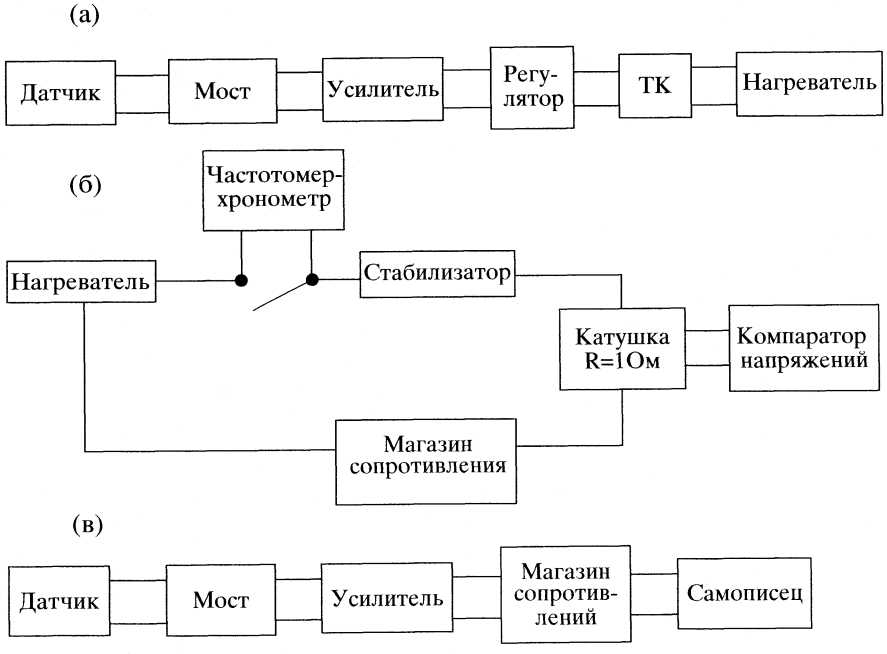



**Рис. 1.** Схемы термостатирования (а), градуировки (б) и аналоговая схема измерения (в), ТК – тиристорный ключ.

Р 3009 поступает в регулятор РП2 И-У3, который формирует пропорциональный и пропорционально-интегральный законы регулирования. Датчиком температуры в оболочке служит термистор сопротивлением ~40 кОм при 25°С, нагревателем – кинолампа мощностью 300 Вт.

Схема градуировки калориметра обеспечивает измерение напряжения, силы тока, протекающего через нагреватель калориметрической ячейки, а также времени его протекания (рис. 1б). Для измерения силы тока и падения напряжения используется компаратор напряжений Р 3003, время градуировки регистрируется частотомером-хронометром Ф 5080.

Схема измерения температуры реализована в двух вариантах – аналоговом и цифровом. В аналоговом варианте сопротивление термистора измеряется с помощью мостовой схемы (рис. 1в), где усиленный нановольтамперметром Р 341 сигнал моста постоянного тока Р 3009 регистрируется самопишущим потенциометром КСП-4. В цифровом варианте сопротивление термистора непосредственно измеряется эталонным измерителем температуры (ИТЭ), сконструированным по заказу Института химии растворов РАН Белорусским межвузовским центром. Один вход ИТЭ предназначен для измерения сопротивления термистора от 0 до 20 кОм (разрешение 0.001 Ом), второй вход служит для измерения температуры платиновым термометром сопротивления (разрешение 0.0001 К) и может использоваться как для измерения теплоемкости, так и для контроля температуры в термостате. Кроме того, описанная цифровая схема измерения температуры очень удобна для исследования кинетики процессов по величине тепловыделения.

Конструкция калориметрической ячейки, все детали которой выполнены из титана, принципиально не отличается от описанных ранее [1, 2]. Калориметрический сосуд объемом ~70 $см^3$ снабжен четырехлопастной мешалкой, нагревателем и датчиком температуры, в качестве которого используется термистор, сопротивление которого при 25°С составляет ~7.4 кОм. Ввод мешалки, служащей также и ампулодержателем, герметизирован ртутным затвором [1]. Начало реакции инициируется кратковременным нажатием на шток мешалки, при котором происходит разрушение ампулы о небольшой штырь на дне калориметрического сосуда. Измерения проводятся сравнительным методом: до и после каждого опыта проводится градуировка электрическим током, причем время градуировки и величина подъема температуры подбираются максимально близкими к наблюдаемым во время опыта.

Ниже приведены основные достоинства калориметрической установки.

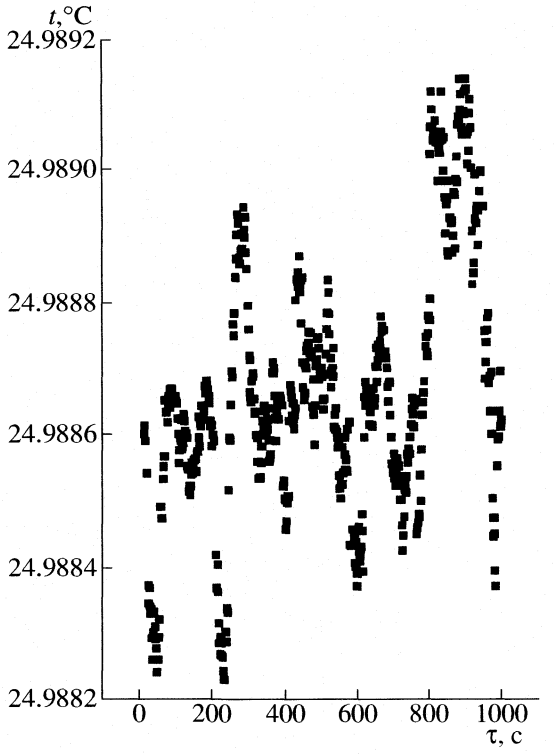



**Рис. 2.** Зависимость изменения температуры в термостате в зоне расположения калориметрической ячейки от времени при 25°С.

1. Высокая точность поддержания температуры в термостате. Впервые продемонстрировано, что в диапазоне температур 10–45°С колебания температуры в водяной оболочке в зоне расположения калориметрической ячейки в течение длительного времени не превышают ±0.001 К. На рис. 2 показано изменение температуры в термостате при 25°С в течение 16 мин. Как видно, в этом случае отклонения температуры от среднего значения не превышают ±0.0005 К. Приведенные значения температуры, выраженные в градусах МТШ-90, получены на основании показаний образцового платинового термометра сопротивления ТСП-1199 (НПООО Энергоприбор, Минск. Поверен по ГОСТ 8.461-82), сопротивление которого преобразуется в температуру ИТЭ. Стабильное термостатирование и использование приборов высокого класса определяют низкий уровень кратковременного шума калориметра, который не превышает ~$1 \times 10^{-5}$ К (см. рис. 3).

2. Высокая точность электрической градуировки. Использование стабилизатора высокого класса У 1199 и компаратора напряжений Р 3003 в качестве измерительного прибора позволяет измерять силу тока с точностью ±20 мкА, напряжение ±0.02 мВ и время градуировки ±0.002 с.

3. Использование современных приборов и оригинального компьютерного обеспечения поз-

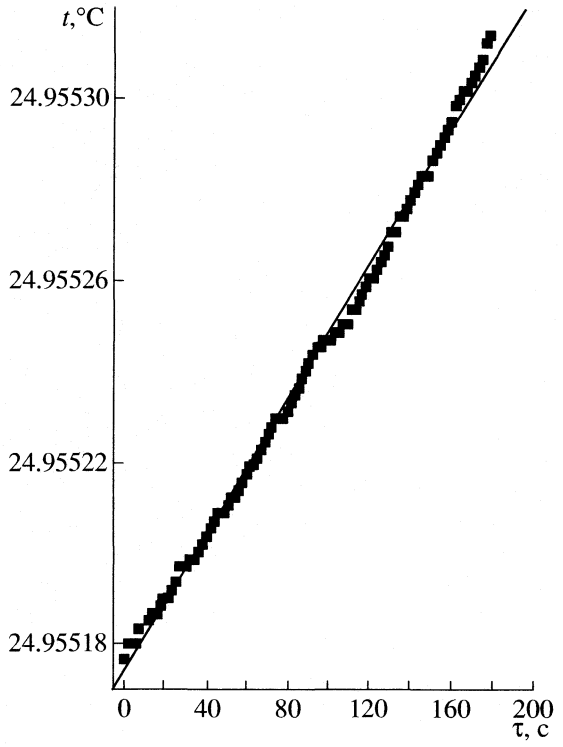



**Рис. 3.** Температурный ход калориметра при 25°C. Зависимость описывается выражением $t = 24.95517 \pm \pm 5.1 \times 10^{-7} + (7.49 \times 10^{-7} \pm 4.87 \times 10^{-9})\tau$, $s_f = 2.5 \times 10^{-6}$ K.

воляет быстро и точно проводить измерения. Данные с ИТЭ передаются на компьютер, где принимаются и обрабатываются пакетом разработанных в Институте химии растворов программ. Результаты измерения на экране монитора выдаются непосредственно в градусах термодинамической шкалы Цельсия или Кельвина. Обработка данных может быть быстро выполнена как по методу Дикинсона, так и Реньо–Пфаундлера [3], что очень удобно, особенно в случае медленно протекающих процессов.

Для проверки надежности, воспроизводимости и отсутствия систематических ошибок в работе калориметра были проведены измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия ("ос.ч.") и 1-пропанола (Aldrich, 99.9%) в широком интервале концентраций при 25°C. Во всех случаях использовалась цифровая схема измерения. Опыты проводились таким образом, чтобы поправка на теплообмен была минимальной. Результаты представлены в табл. 1–3.

Концентрационная зависимость энтальпий растворения хлорида калия была описана полиномом вида:

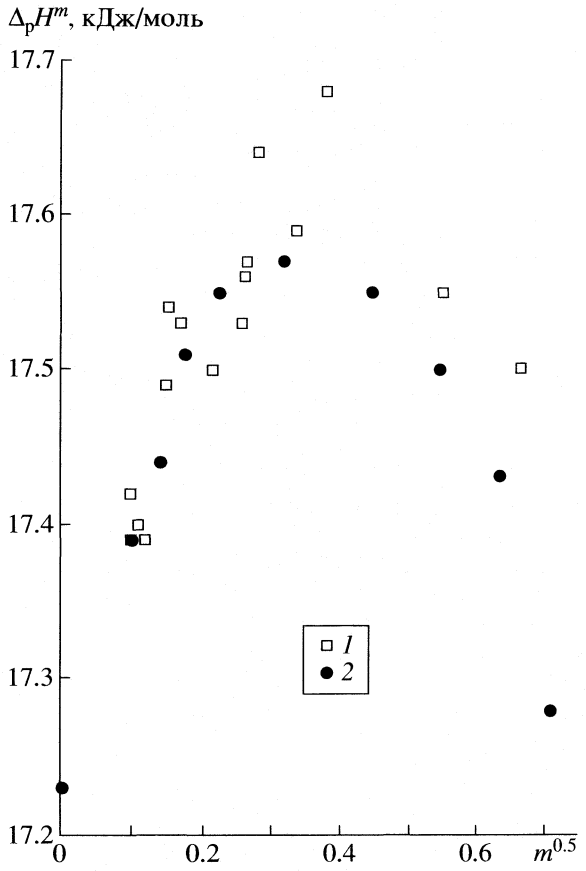



**Рис. 4.** Зависимость энтальпии растворения хлорида калия в воде от корня квадратного из моляльности при 25°C, *1* – настоящая работа, *2* – данные [6].

$$\Delta_p H^m = \Delta_p H^m(m = 0.0113) + 1.90(0.27) \times \times (m^{0.5} - 0.1063) - 2.30(0.36)(m - 0.0113), \quad (1)$$
$$s_f = 0.04 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_p H^m = \Delta_p H^m(m = 0.278) + 1.90(0.27) \times \times (m^{0.5} - 0.5273) - 2.30(0.36)(m - 0.2780), \quad (2)$$
$$s_f = 0.04 \text{ кДж/моль},$$

где $s_f$ – стандартное отклонение, величины в скобках – стандартные отклонения коэффициентов от рассчитанных значений. Рассчитанные по уравнениям (1), (2) значения энтальпий растворения хлорида калия при 0.0113 и 0.278 моль/кг приведены в табл. 1. Как видно, они прекрасно согласуются с данными, рекомендованными Паркер (Национальное Бюро стандартов США) [4], К.П. Мищенко и Г.М. Полторацким [5], а также А.Ф. Воробьевым с соавт. [6]. На рис. 4 сравниваются полученная в настоящей работе и приведенная в справочнике [7] концентрационная зависимость энтальпий растворения KCl. Легко увидеть, что различие между

**Таблица 1.** Единичные тепловые эффекты $Q$ и интегральные энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) KCl в воде при 25°C

| $g$, г | $m$, моль/кг | $Q$, Дж | $\Delta_p H^m$ |
|---|---|---|---|
| 0.05326 | 0.009936 | 12.423 | 17.39 |
| 0.05294 | 0.009966 | 12.370 | 17.42 |
| 0.06510 | 0.01246 | 15.194 | 17.40 |
| 0.07460 | 0.01413 | 17.401 | 17.38 |
| 0.11764 | 0.02209 | 27.598 | 17.49 |
| 0.12381 | 0.02328 | 29.128 | 17.54 |
| 0.15258 | 0.02857 | 35.876 | 17.53 |
| 0.24538 | 0.04644 | 57.599 | 17.50 |
| 0.10186 | 0.06602 | 23.951 | 17.53 |
| 0.36254 | 0.06849 | 85.439 | 17.57 |
| 0.37905 | 0.07010 | 89.279 | 17.56 |
| 0.34784 | 0.07913 | 82.301 | 17.64 |
| 0.23820 | 0.1143 | 56.200 | 17.59 |
| 0.76137 | 0.1445 | 180.55 | 17.68 |
| 0.83383 | 0.3035 | 196.28 | 17.55 |
| 0.73002 | 0.4428 | 171.36 | 17.50 |

Примечание. Величина теплоемкости пустой калориметрической ячейки, определенная в серии из 10 опытов, составила 67.5 ± 1.2 Дж/К. При $g$ = 0.10186 г навеска растворялась в растворе соли моляльностью $m$ = 0.04644 моль/кг, при $g$ = 0.34787 г – в растворе с $m$ = 0.01246 моль/кг, при $g$ = 0.23820 г – в растворе с $m$ = 0.07010 моль/кг; в трех последних опытах – навески растворялись последовательно одна за другой. Значение $\Delta_p H^m$ ($m$ = = 0.0113) = 17.41(0.02) кДж/моль (17.33 ± 0.03 [4], 17.38 ± 0.08 кДж/моль [6]), $\Delta_p H^m$ ($m$ = 0.278 ) = 17.60 (0.02) кДж/моль (17.58 ± ± 0.03 кДж/моль [5]); величины в скобках – стандартные отклонения полученных энтальпий от рассчитанных значений.

**Таблица 2.** Единичные тепловые эффекты $Q$ и интегральные ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) энтальпии растворения 1-пропанола в воде при 25°C

| $g$, г | $m$, моль/кг | $-Q$, Дж | $-\Delta_p H^m$ |
|---|---|---|---|
| 0.08275 | 0.01968 | 13.991 | 10.16 |
| 0.08954 | 0.02081 | 15.066 | 10.11 |
| 0.09078 | 0.02092 | 15.530 | 10.28 |
| 0.11484 | 0.02684 | 19.513 | 10.21 |
| 0.14546 | 0.03422 | 24.570 | 10.15 |
| 0.15291 | 0.03632 | 25.910 | 10.18 |
| 0.17091 | 0.04037 | 28.869 | 10.15 |
| 0.19720 | 0.04599 | 33.507 | 10.21 |
| 0.23293 | 0.05413 | 39.539 | 10.20 |
| 0.25379 | 0.05890 | 43.122 | 10.21 |
| 0.20837 | 0.06969 | 35.023 | 10.10 |
| 0.37674 | 0.08893 | 63.887 | 10.19 |

Примечание. При $g$ = 0.20837 г навеска растворялась в растворе спирта моляльностью $m$ = 0.01968 моль/кг. Стандартная энтальпия растворения 1-пропанола в воде $\Delta_p H^\circ_{ср}$ = –10.18 ± ± 0.03 кДж/моль (–10.16 ± 0.02 [8], –10.12 ± 0.08 кДж/моль [9]).

двумя наборами данных во всем интервале концентраций составляет менее 1%.

В случае 1-пропанола с литературными значениями сравниваются стандартные энтальпии растворения. Анализ показал, что в исследуемом концентрационном интервале интегральные энтальпии растворения спирта не зависят от моляльности. Поэтому за стандартные значения энтальпий растворения принимались средние величины в ряду тепловых эффектов растворения. Полученное значение энтальпии растворения 1-пропанола в воде практически идентично данным Лундского термохимического центра [8] и близко к нашим более ранним результатам [9].

Описанная калориметрическая установка была использована нами также для уточнения значения энтальпии растворения малорастворимой ароматической аминокислоты – L-фенилаланина в воде. Ранее [10] нами было обнаружено, что продолжительность главного периода при растворении в воде L-фенилаланина составляла ~15–20 мин, причем в некоторых случаях при разбивании ампул происходило попадание незначительного количества аминокислоты в носик, которое хотя и смачивалось растворителем, но оставалось после окончания опыта не до конца растворенным. Указанные факторы вызывали повышенный разброс экспериментальных данных. Поэтому в настоящем исследовании мы использовали четырехлопастную мешалку, увеличили угол атаки и скорость перемешивания. Для предотвращения попадания аминокислоты в носик ампулы в него до запайки вставлялась пробка из силиконовой резины, кончик которой несколько выступал из стержневой части внутрь ампулы.

Оказалось, что при подобном способе проведения эксперимента продолжительность главного периода опыта заметно уменьшилась и даже для больших навесок аминокислоты не превышала 7–8 мин. Как и в [10], учитывались побочные эффекты, сопровождающие процесс растворе-

**Таблица 3.** Единичные тепловые эффекты $Q$ и интегральные ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) энтальпии растворения L-фенилаланина в воде при 25°C

| $g$, г | $m$, моль/кг | $Q$, Дж | $\Delta_p H^m$ |
|---|---|---|---|
| 0.00919 | 0.0007813 | 0.456 | 8.20 |
| 0.01597 | 0.001375 | 0.771 | 7.98 |
| 0.01633 | 0.001417 | 0.816 | 8.25 |
| 0.04665 | 0.003989 | 2.400 | 8.50 |
| 0.05108 | 0.004368 | 2.563 | 8.29 |
| 0.05195 | 0.004413 | 2.528 | 8.04 |
| 0.06071 | 0.005164 | 3.025 | 8.23 |
| 0.06267 | 0.005404 | 3.149 | 8.30 |
| 0.06570 | 0.005547 | 3.253 | 8.18 |
| 0.06640 | 0.005627 | 3.228 | 8.03 |
| 0.08124 | 0.007000 | 4.155 | 8.45 |
| 0.08541 | 0.007334 | 4.240 | 8.20 |
| 0.10926 | 0.009173 | 5.476 | 8.28 |
| 0.12275 | 0.01047 | 6.175 | 8.31 |
| 0.07587 | 0.01206 | 3.775 | 8.22 |
| 0.27350 | 0.02907 | 13.675 | 8.26 |

Примечание. При $g = 0.07587$ г навеска растворялась в растворе аминокислоты моляльностью $m = 0.005627$ моль/кг. Стандартная энтальпия растворения L-фенилаланина в воде $\Delta_p H^\circ_{ср} = 8.23 \pm 0.07$ кДж/моль ($8.00 \pm 0.14$ [10], $8.31 \pm \pm 0.16$ кДж/моль [11]).

ния, поскольку изменение температуры в ходе опыта было незначительно и в большинстве случаев составляло тысячные доли градуса. Величина поправки на тепловой эффект разбивания ампулы и движения штока мешалки, определенная экспериментально в серии из пяти опытов, составила $-0.03 \pm 0.01$ Дж. Как видно из табл. 3, полученная в настоящем исследовании величина энтальпии растворения L-фенилаланина в воде на 3% больше, чем в [10], и близка к значению, приведенному в [11]. Она имеет заметно меньшую стандартную ошибку и, по нашему мнению, наиболее достоверна.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-96401-рег., № 06-03-96320-рег. и № 06-03-32169).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Батов Д.В., Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 253.
2. *Батов Д.В.* Энтальпии растворения неэлектролитов и межмолекулярные взаимодействия в их водных, спиртовых и вводно-спиртовых растворах: Дис. ... канд. хим. наук. 1987. 162 с.
3. *Wadsö I.* // LKB Instrum. J. 1966. № 13. P. 33.
4. *Parker V.B.* // Nat. B. Stand. (U. S.) // NSDS-NBS 2. 1965. Washington D.C. № 35.
5. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 47.
6. *Воробьев А.Ф., Соломатина Н.А., Соловьев С.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 11. С. 1377.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Изд. 8. Л.: Химия, 1983. С. 46.
8. *Hallen D., Nillson S.-O., Rothschild W., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 429.
9. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Savel'ev V.I., Korolev V.P.* // J. Sol. Chem. 2002. V. 30. № 1. P. 71.
10. *Бекенева А.В., Кустов А.В. и Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2004. V. 78. № 11. С. 1927.
11. *Abu-Hamdlyyah M., Shehabuddln A.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 74.

Сдано в набор 17.03.2006 г. Подписано к печати 04.07.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.0 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 325 экз. Зак. 1626

Учредитель Российская академия наук

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