ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 4

Апрель 2007



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 4 2007 Апрель

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редколлегия “Журнала физической химии” (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 4, 2007

Аппроксимация электростатического потенциала и поля в катионозамещенных формах алюмосиликатов
А. В. Ларин, Р. А. Семенюк, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен 583

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамический анализ растворимости газа в воде при высоких давлениях и сверхкритических температурах
А. Н. Вульфсон, О. О. Бородин 600

Квантово-химические расчеты энтальпий и энтропий газофазных реакций, возможных при химическом парофазном осаждении бинарных соединений III–V групп
А. Ю. Тимошкин 606

Характеристики процесса парообразования гексафторацетилацетоната эрбия по данным масс-спектрометрии
Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. И. Гиричева, А. В. Краснов, И. О. Зябко, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева 615

Сжимаемость и парциальные мольные объемы в системе вода–N,N-диметилформамид при 278–323 K и давлениях до 100 МПа
Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер 620

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Новые катализаторы и адсорбенты на основе полупроводниковой системы InSb–CdTe
И. А. Кировская 627

Окисление монооксида углерода на Mg-ферритсодержащем катализаторе шпинельной структуры
С. М. Эюбова, В. Д. Ягодовский 637

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики комплексообразования в системе ион цинка(II)–D,L-треонин в водном растворе
Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова, Г. Г. Горболетова 643

Константы кислотно-основного равновесия 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина в водном растворе
Л. М. Раменская, В. В. Жандарев 651

Предельные парциальные молярные объемы растворов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в циклогексане и бензоле
А. Г. Рамазанова, В. В. Королев, Е. В. Иванов 655

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Деформационная поляризация вещества
Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 660

Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков
Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 667

Состав насыщенных и перегретых паров и строение молекулы $Lu(C_5O_2HF_6)_3$
Г. В. Гиричев, Н. В. Твердова, Н. И. Гиричева, С. А. Шлыков, Н. П. Кузьмина, А. Ю. Рогачев 672

Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля
С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов 680

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез и адсорбционные свойства нанопленок поливинилхлорида с лигандными группами
А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе, Н. П. Соколова, Н. С. Поляков, Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук, Г. А. Петухова, И. И. Бардышев, А. М. Горбунов 690

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение системы индий–свинец в жидком и твердом состояниях
Т. М. Таова, Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Х. Б. Хоконов 695

Кинетика адсорбции макромолекул полистиролов из разбавленных растворов в метилэтилкетоне техническим углеродом
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 699

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение ионов металлов на карбоксильных сорбентах с применением техники хроматофокусирования
А. В. Иванов, Н. Ю. Смирнова, М. С. Вакштейн 704

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесценция β-дикетонатных комплексов европия(III) в мембране Nafion
А. А. Петушков, С. М. Шилов, М. В. Пузык, В. Н. Пак 710

Электронно-колебательные спектры растворов и золей фталоцианина меди
Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов 715

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Анализ кинетики термической модификации биотканей методом спекл-коррелометрии
Д. А. Зимняков, А. П. Свиридов, Л. В. Кузнецова, С. А. Баранов, Н. Ю. Игнатьева, В. В. Лунин 725

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузионно-кинетическая модель совместного растворения взаимодействующих труднорастворимых веществ
С. А. Чижик, В. В. Болдырев, Т. П. Шахтшнейдер 732

Микрогетерогенность в смесях бензола со спиртами и углеводородами. Аннигиляция позитронов и молекулярное светорассеяние
В. М. Бяков, С. В. Степанов, П. М. Зоркий, Л. В. Ланшина, О.П.Степанова 739

Взаимосвязь динамической вязкости углеводородов с топологическим индексом Винера
В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров 746

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности термического превращения вюртцитной формы нитрида бора
С. М. Гаврилкин, Л. Г. Болховитинов, С. С. Бацанов 750

Коэффициенты фугитивности водяного пара
А. Д. Чистяков 754
Адсорбционные свойства системы GaAs–CdS
И. А. Кировская, А. Е. Земцов 757
Теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия гиббса диборида тербия по калориметрическим данным в области 5–300 K
В. В. Новиков, А. В. Матовников 762

ХРОНИКА

К 100-летию со дня рождения А.В. Фроста 766

Contents

Vol. 81, No. 4, 2007

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

Electrostatic Potential and Field Approximation for Aluminosilicates in Cation-Substituted Forms
A. V. Larin, R. A. Semenyuk, D. N. Trubnikov, and D. P. Vercauteren 583

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Thermodynamic Analysis of the Solubility of Gases in Water at High Pressures and Supercritical Temperatures
A. N. Vul'fson and O. O. Borodin 600

Quantum-Chemical Calculations of the Enthalpies and Entropies of Gas-Phase Reactions Possible in Chemical Vapor Deposition of Group III–Group V Element Binary Compounds
A. Yu. Timoshkin 606

A Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Erbium Hexafluoroacetylacetonate
G. V. Girichev, S. A. Shlykov, N. I. Giricheva, A. V. Krasnov, I. O. Zyabko, N. P. Kuz'mina, and I. G. Zaitseva 615

Compressibility and Partial Molar Volumes in the Water–*N*,*N*-Dimethylformamide System
G. I. Egorov, D.M. Makarov, and A. M. Kolker 620

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

New Catalysts and Adsorbents on the Basis of the InSb–CdTe Semiconducting System
I. A. Kirovskaya 627

The Oxidation of Carbon Monoxide on a Catalyst with a Spinel Structure Containing Mg Ferrite
S. M. Eyubova and V. D. Yagodovskii 637

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation in the Zinc(II) Ion–Threonine System in Aqueous Solution
L. A. Kochergina, E. L. Ratkova, and G. G. Gorboletova 643

The Acid–Base Equilibrium Constants of 1,2,3,4-Tetrahydro-8-oxyquinoline in Aqueous Solution
L. M. Ramenskaya and V. V. Zhandarev 651

Partial Molar Volumes of Solutions of Oleic, Linoleic, and Linolenic Acids in Cyclohexane and Benzene
A. G. Ramazanova, V. V. Korolev, and E. V. Ivanov 655

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Deformation Polarization of Substances
N. M. Putintsev and D. N. Putintsev 660

The Permittivity of Polar Dielectrics
N. M. Putintsev and D. N. Putintsev 667

The Composition of Saturated and Superheated Vapors and Molecular Structure of $Lu(C_5O_2HF_6)_3$
G. V. Girichev, N. V. Tverdova, N. I. Giricheva, S. A. Shlykov, N. P. Kuz'mina, and A. Yu. Rogachev 672

Scale Factors as Effective Parameters for Correcting Nonempirical Force Fields
S. V. Krasnoshchekov and N. F. Stepanov 680

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Synthesis and Adsorption Properties of Polyvinylchloride Nanofilms with Ligand Groups
A. Ya. Fridman, A. Yu. Tsivadze, N. P. Sokolova, N. S. Polyakov, R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloshchuk, G. A. Petukhova, I. I. Bardyshev, and A. M. Gorbunov 690

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Surface Tension of the Indium–Lead System in the Liquid and Solid States
T. M. Taova, B. B. Alchagirov, O. I. Kurshev, and Kh. B. Khokonov 695

Kinetics of the Adsorption of Polystyrene Macromolecules from Dilute Solutions in Methyl Ethyl Ketone on Carbon Black
N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov 699

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Separation of Metal Ions on Carboxyl Sorbents with the Use of the Chromatofocusing Technique
A. V. Ivanov, N. Yu. Smirnova, and M. S. Vakshtein 704

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Luminescence of Europium(III) β-Diketonate Complexes in a Nafion Membrane
A. A. Petushkov, S. M. Shilov, M. V. Puzyk, and V. N. Pak 710

Vibronic Spectra of Solutions and Sols of Copper Phthalocyanine
Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva and Yu. A. Ershov 715

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

An Analysis of the Kinetics of the Thermal Modification of Biotissues by Speckle Correlation Method
D. A. Zimnyakov, A. P. Sviridov, L. V. Kuznetsova, S. A. Baranov, N. Yu. Ignat'eva, and V. V. Lunin 725

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Diffusional–Kinetic Regime of the Joint Dissolution of Interacting Poorly Soluble Substances
S. A. Chizhik, V. V. Boldyrev, and T. P. Shakhtshneider 732

Microheterogeneity in Mixtures of Benzene with Alcohols and Hydrocarbons: Positron Annihilation and Molecular Light Scattering
V. M. Byakov, S. V. Stepanov, P. M. Zorkii, L. V. Lanshina, and O. P. Stepanova 739

Relationship between the Dynamic Viscosity of Hydrocarbons and the Winer Topological Index
V. G. Uryadov, N. V. Aristova, and E. N. Ofitserov 746

SHORT COMMUNICATIONS

Specifics of the Thermal Transformations of the Wurtzite Phase of Boron Nitride
S. M. Gavrilkin, L. G. Bolkhovitinov, and S. S. Batsanov 750

Fugacity Coefficients for Water Vapor
A. D. Chistyakov 754

Adsorption Properties of GaAs–CdS system
I. A. Kirovskaya and A. E. Zemtsov 757

Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, and Gibbs Energy of Terbium Diboride as Determined from Calorimetric Measurements within 5–300 K
V. V. Novikov and A. V. Matovnikov 762

CHRONICLE

Andrei Vladimirovich Frost (On His Centenary) 766

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 583–599

УДК 541.13

АППРОКСИМАЦИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОЛЯ В КАТИОНОЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМАХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2007 г. А. В. Ларин*, Р. А. Семенюк*, Д. Н. Трубников*, Д. П. Веркаутерен**

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

**Университет Нотр-Дам, г. Намюр, Бельгия

E-mail: NaSGo@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2006 г.

Из рентгеноструктурных моделей цеолитов с элементарной ячейкой относительно небольшого размера (BIK, BRE, EDI, GIS, GOO, LAU, PHI) удалены молекулы воды, а катионы заменены на единственный тип (Mg или Zn). Полученные модели дегидратированных форм цеолитов оптимизированы с силовыми полями Буша и Катлоу. Методами функционала плотности с периодическими условиями для данных моделей рассчитаны зависимости атомных мультипольных моментов до четвертого порядка относительно так называемой кумулятивной координаты. С использованием зависимостей атомных мультипольных моментов оценены электростатический потенциал и электрическое поле в сечении одного из цеолитов, не использованного для определения зависимостей, и показано их удовлетворительное описание в предположении, что известны атомные заряды (использованы прямо из расчета).

Высокая каталитическая активность высококремниевых алюмосиликатных цеолитов, т.е. с высоким отношением Si/Al или модулем цеолита (отношение Si/Al более 3), с обменными многозарядными катионами остается не вполне понятым и объясненным явлением [1–3]. Близкое положение замещающего катиона Me^{n+}, $n = 2–3$, к одному из удаленных друг относительно друга атомов алюминия, замещающих кремний, может приводить к повышенной адсорбционной, а возможно, и реакционной активности другого Al центра, поле которого только частично компенсировано удаленным обменным катионом. Очевидна уместность обсуждения роли электростатических эффектов в реакциях внутри данных систем. Моделирование реакций на цеолитах, как и на других ионных объектах, сталкивается с проблемой адекватного описания дальнодействующих составляющих энергии взаимодействия (ЭВ), важность которых в ионных решетках не оспаривается [4], хотя можно указать ситуации, в которых роль дальнодействующих является как значимой для профиля реакции, например переноса протона между одними типами атомов кислорода в протонированных (Н-формах) алюмосиликатах, так и несущественной для переноса протона между другими типами кислорода в той же системе [5].

Предложенные методы для решения этой проблемы можно условно разделить на четыре группы. Во-первых, обращаются к использованию точечных зарядов, расположенных на произвольной сетке вокруг центральной части системы, рассматриваемой на квантовомеханическом (КМ) уровне, и подогнанных для воспроизведения электростатического потенциала (ЭПО) в конкретном цеолите [6]. Метод ограничен, как правило, цеолитами с ячейкой малого или среднего размера, для которой возможно точное периодическое решение [6]. Во-вторых, для моделирования не вступающей в реакцию молекулярно-механической (ММ) части системы используются силовые поля (СП) [7–9], базирующиеся на упрощенном представлении о распределении заряда в каркасе. Последнее позволяет совместно оптимизировать КМ- и ММ-части модели цеолита, но не приближает к пониманию роли дальнодействующих составляющих ЭВ при хемосорбции из-за грубости их представления с данными СП. Относящиеся к этой же группе методы эффективных фрагментов [10] или "двухатомных молекулярных фрагментов" [11] в приложении к задачам в твердом теле не располагают способами оценки атомных мультипольных моментов (АММ) для атомов инертной части, кроме как из их расчета в кластере аналогичного состава. Последняя возможность не была проверена, насколько нам известно.

Третий тип решений предлагает использование базисов более низкого качества для атомов инертной части [12], что может быть приемлемым решением при соответствующем анализе и выборе базисов скорее для больших молекул, чем периодических систем. Если целью выбора является воспроизведение вкладов в ЭПО со стороны инертной части цеолита, таковым не обязательно

оказывается базис чуть более низкого уровня [13]. Так, для базиса 85-11G*(Al)/85-21G*(P)/8-411G*(O) в алюмофосфатах более близким является минимальный базис STO-3G, а не 3-21G или 6-21G** [13]. Но относительная разница величин ЭПО, создаваемых разными базисами, не оценивается по сравнению с ЭПО, который создавался бы тем же базисом, что используется для центрального кластера. Другим недостатком подхода ONIOM [12], в отличие от пакета Qm-Pot [5], является проблема с оптимизацией геометрии всей системы. Существенная роль релаксации удаленных слоев ММ-части в энергии активации переноса протона, которая сопоставима с изменением энергии КМ-части системы, подтверждается выводами ПФП-расчета (ПФП – метод функционала плотности с периодическими условиями) энергии стабилизации алкокси-групп в Н-форме шабазита [14]. Как результат неточности используемого СП UFF [15, 16] или MNDO схемы [17] для удаленных слоев/слоя, в рамках ONIOM оптимизировали только геометрию КМ-части системы [15–17], поэтому учет влияния внешней ММ-части системы не является корректным. Такая ошибка в расчете барьера переноса протона между O1 и O4 кислородами в цеолите HY в рамках ONIOM составила 27 кДж/моль [18] при величине 100 кДж/моль [5], найденной с учетом полной релаксации [5]. Поэтому даже если энергию физисорбции молекул, не приводящей, по-видимому, к серьезному возмущению следующих слоев кристалла вокруг центра сорбции, удается описать с ONIOM [15], это не может служить гарантией малости ошибки энергии активации такого комплекса в последующей химической реакции, при которой релаксация может затрагивать более глубокие слои. Согласно выводам [17], можно получить согласие ONIOM-модели с периодическим расчетом, если берется достаточно широкий окружающий слой в двухслойной ONIOM-модели. Но аккуратность учета второго слоя для создания ЭПО и дисперсионной ЭВ данного этапа для цеолитов с большими ЭЯ не может быть проконтролирована из-за отсутствия данных о величинах ЭПО и ЭП (электрического поля) для таких цеолитов.

Четвертую группу составляют методы, ориентированные на разделение электронных переменных, относящихся к реакционной (КМ) и инертной (ММ) частям молекулярной системы и поиск соотношений, связывающих орбитальное представление КМ-части и ММ-описание второй [19–20]. Разумеется, всегда существует группа методов "изолированного кластера", где проблема дальнодействующих составляющих ЭВ просто не рассматривается. Таким образом, за исключением методов первой группы, ограниченных цеолитами с ячейкой среднего размера, детальное воспроизведение ЭПО со стороны атомов ММ-части не было найдено в уже развитых версиях КМ/ММ подходов для физи- и хемосорбции в твердом теле.

Поскольку в последнее время описание дальнодействующих составляющих на барьеры реакций более детально изучено в Н-формах в рамках разных вариантов комбинирования КМ- и ММ-схем, то и короткий анализ результатов для этих объектов позволяет понять, насколько важно точно учитывать эффекты со стороны атомов ММ-части. Для катионных форм эти оценки эффектов стабилизации могут рассматриваться как оценка снизу вследствие бóльших зарядов на катионах по сравнению с протонами и, как результат, большей возможной стабилизации заряженных переходных комплексов в катионных формах.

Подтверждение значимости дальнодействующей ЭВ, по существу электростатической ЭВ (ЭЭВ), для понижения барьера активации реакции каталитического расщепления этана было получено в рамках расчета на МП2/6-311 + G(3*df*, 2*p*) уровне для центрального 5Т-кластера, являющегося фрагментом Н-формы цеолита HZSM-5, и учете ЭЭВ с окружающими 53 тетраэдрами на уровне HF/6-31G* [21]. Учет ЭЭВ в расчете барьера активации крекинга этана понизили его на 20% до разумной величины 54.1 ккал/моль [21] относительно экспериментальной цифры 47 ± 3 ккал/моль [22], известной для пропана и *н*-бутана. ЭЭВ-вклады в барьеры активации других реакций на этом и других цеолитах оказываются еще больше. Так, вклад ЭЭВ в барьер переноса протона между соседними кислородами в данном цеолите при другом соотношении Si/Al и том же 5Т-кластере составляет 61.9 кДж/моль от окружающих 23Т при общей величине 92.6 кДж/моль [5]. Не менее важной является неравномерность ЭВ-вкладов в барьер, зависящих от типа атомов кислорода, между которыми переносится протон [5]. Именно эта особенность ЭЭВ и была ранее отмечена в ряде работ по расчету ЭВ физисорбированных изотопов молекулярного водорода [23]. ЭЭВ может быть не самым значимым вкладом по абсолютной величине в полную ЭВ, но его изменение между разными адсорбционными центрами может быть крайне важным для выбора более вероятного центра адсорбции. Неоднозначность оценки ЭЭВ на цеолитах привела к тому, что современные расчеты молекул, физисорбированных на цеолитах, ограничены, как правило, случаями неполярных молекул, таких как метан [24], для которых можно предложить, что вклады ЭЭВ не будут иметь решающего значения. Однако, как показано Кляйном и др. [25], даже для производных бензола преимущественная локализация молекулы существенным образом зависит от ЭЭВ, которая может и не быть наибольшей по величине составляющей ЭВ. Современные расчеты барьеров вращения метана могут опираться уже на точный расчет методами функционала плотности

с периодическими условиями (ПФП), методика которого пока не обсуждалась [24].

Решение задачи о корректной оценке ЭПО [26] и ЭП (электрического поля) [27, 28] было ранее нами предложено для алюмофосфатных сит, просто устроенных с точки зрения строгого чередования Al- и P-атомов каркаса. Для этого метод кумулятивной координаты (КК) используется для расчета атомных мультипольных моментов (АММ) [13], а предварительная аппроксимация рассчитанных зарядов для серии структур дает оценку зарядов для новой неизученной системы идентичного состава [29]. С точки зрения рассмотренной выше классификации данный подход может стать удачным дополнением к методам второй группы, обеспечивающим перенос результатов периодического решения типа Хартри-Фока (ПХФ) и ПФП на рассматриваемую систему аналогичного состава. Если рассматривать данный подход с точки зрения создания нового СП, то принципиальным преимуществом последнего является зависимость параметров СП от геометрии. Для применения данной методики аналогично работам [26–28] к алюмосиликатным цеолитам должны быть последовательно аппроксимированы атомные заряды и построены КК-функции для АММ. В данной работе обсужден выбор и оптимизация моделей цеолитов, аппроксимация АММ, рассчитанных методами ПФП. Метод КК позволяет сначала количественно "достроить" АММ, стартуя с зарядов, а затем получить описание ЭП и ЭПО. Будет показано, что наличие точной аппроксимации Малликеновских зарядов (МЗ) и параметров аппроксимации АММ достаточно для аккуратного описания ЭП и ЭПО в полостях катионной (Mg) формы алюмосиликата, доступных для молекул адсорбата. Сами аппроксимации зарядов (первый этап) в духе, ранее представленном в работе [29], будут обсуждены отдельно [30]. Забегая вперед, можно добавить, что для H-форм такие зависимости зарядов уже получены с учетом и локальных (среднее расстояние до соседей ближайшего окружения, максимальное отклонение длины связи от среднего для данного атома, угол T-O-T' для атомов кислорода). и нелокальных (средний заряд соседей ближайшего окружения) координат атомов [30].

МЕТОД РАСЧЕТА

Выбор форм, подходящих для описания двухзарядных катионов, более ограничен, чем для систем с обменными однозарядными катионами. При выборе цеолитов для оптимизации положения двухзарядных катионов мы ограничились теми, в которых присутствие двухзарядных катионов наблюдалось экспериментально (BRE [31], EDI [32], GIS [33], GOO [34], LAU [35], PHI [36]). По-видимому, это требование является избыточным, так как экспериментальные РС данные относятся в большинстве к гидратированным формам, а эффективный радиус катиона с гидратной оболочкой в них сильно увеличен. Поэтому рассмотрение дегидратированных цеолитов не требует выбора только тех каркасов, в которых были экспериментально зарегистрированы катионы большего размера по сравнению с размером катиона, используемого в данной работе. Поэтому мы добавили в рассматриваемый набор и бикитаит, для которого была получена форма с большим цезиевым катионом [37]. В рассматриваемых моделях предполагалось полное замещение одним типом катионов, что вполне оправданно, если не доказана необходимость совместного замещения или присутствия других катионов для стабильности системы. Ранее качественный анализ АММ показал, что атомы кислорода воды и кислорода каркаса описываются разными КК зависимостями как результат разного ближайшего окружения (рис. 2а в [38]). Введение H_2O усложняет картину, поэтому первую попытку получить все параметры для системы мы провели для полностью дегидратированных цеолитов.

В случае филипсита (PHI) и бревстерита (BRE) были построены два типа моделей, не противоречащих правилу Ловенштейна, при замещении Al в положениях T1 и T3 и для филипсита (PHI), и для бревстерита. Предполагалось, что один из четырех типов T-атомов PHI- и BRE-типов заселен атомами Al, что давало Si/Al соотношение 3 : 1 для этих форм. Такое соотношение совпадает с экспериментальным для BRE [31] и выше экспериментального для PHI (5 : 3) [36]. При замещении в филипсите по двум другим T-положениям – T2 и T4 и том же Si/Al отношении – появляются Al-O-Al-группы, само присутствие которых противоречит правилу Ловенштейна. Отсутствие в структурах цеолитов Al-O-Al-групп является одним из основополагающих принципов построения каркаса по экспериментальным рентгеноструктурным (РС) данным. Поэтому такие модели здесь не рассматривались.

Были выбраны катионы Mg^{2+} и Zn^{2+}, для которых имеются вспомогательные базисы для интегрирования [39] при ПФП-расчетах, что позволяет при необходимости сравнить ПХФ- и ПФП-решения. Все алюмосиликаты (табл. 1) оптимизированы пакетом GULP [40] с силовым полем (СП) Катлоу [7, 8] для атомов каркаса. Для катиона Mg^{2+} сравнивались параметры для силовых полей Буша [9] и Катлоу [7, 8], для Zn^{2+} использовали только СП Буша [9]. Разница между СП заключается в наличии потенциала либо только для точечного заряда ядра катиона типа "ядро Mg^{2+} – оболочка O" в СП Катлоу, либо потенциалов для зарядов и ядра "ядро Mg^{2+} – оболочка Mg^{2+}", и оболочки – "оболочка Mg^{2+} – оболочка O" в СП Буша. В данной работе мы рассмотрим в основном магниевые формы.

Таблица 1. Символ, число атомов на ЭЯ (N), число Al, Si и O типов, атомных орбиталей (AO) на ЭЯ (UC), группа симметрии цеолитов

Цеолит	N	$n_{Al}/n_{Si}/n_O$	AO	Симметрия
Жисмондин (GIS)	52	2/2/8	780	$P2_1/c$
Бревстерит (BRE)	50	1/3/9	718	$P2_1/m$
Гусикрекит (GOO)	50	2/6/16	718	$P2_1$
Филипсит (PHI)	50	1/3/9	718	$P2_1/m$
Лаумонтит (LAU)	38	2/1/8	554	$C2/m$
Эдингстонит (EDI)	32	1/2/5	472	$P2_12_12$
Бикитаит (BIK)	19	2/4/12	277	$P1$

Примечание. AO – число атомных орбиталей на ЭЯ для Zn-замещенных форм с базисом *ps*-21G**; в случае лаумонтита (LAU) – только Zn-замещенные формы.

После оптимизации электронная плотность рассчитана пакетом CRYSTAL98 [39] с использованием функционала B3LYP, который для алюмофосфатов дает, как правило, тот же результат, что и PW91, при этом несущественно отличаясь от PBE [13]. Рассмотрены базисы *ps*-21G** (две звезды относятся к наличию поляризационных функций и на Si, Al, и на O атомах) и 85-11G*(Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O) (далее сокращенно как 85-11G**). Параметры первого базиса стандартные [39], для второго – даны в [13]. Экспонента поляризационной d-функции, добавленной на атом Mg, была 0.54 а.е.$^{-2}$ для обоих базисов [39].

Аппроксимация мультипольных моментов

Использованная в данной работе схема распределенного мультипольного анализа [41] является продолжением малликеновской схемы распределения ЭПЛ. Как показано [42], выражение Стоуна для изолированной молекулы [43] позволяет получить простые аналитические выражения для АММ Q_L^m (A) данного кристаллографически независимого атома A в периодической бесконечной решетке (L и m являются, соответственно, порядком гармоники и проекции АММ). Обрыв полного выражения Стоуна на первом члене (при $K = Q = 0$ в (11) в работе [43]) для Q_L^m (A) соответствует его представлению через заряды и геометрию соответствующих N окружающих атомов [42]:

$$Q_L^m(\mathrm{A}) = a_L R_L^m(\mathrm{A}) + b_L, \qquad (1)$$

где a_L и b_L можно рассматривать как подгоночные параметры, а функция R_L^m (A):

$$R_L^m(\mathrm{A}) = \sum_{i=1}^{N} Q_0^0(i) X_L^m(\mathrm{A}, i), \qquad (2)$$

где индекс i нумерует соседей атома A, $Q_0^0(i)$ – малликеновский заряд i-соседа, $X_L^m(\mathrm{A}, i)$ соответствует ненормированным полиномам Лежандра, зависящим от вектора, направленного от рассматриваемого атома A к атому i. Выражения для X_L^m могут быть найдены в работе [44]. Выполненная подгонка с выражением (1) показала, что полученные коэффициенты a_L совпадают для всех m, так что a_L относятся только к порядку L (b_L можно всегда считать нулем в пределах ошибки определения этого члена, см. табл. 2 в [13]).

Как мы обсуждали раньше [26], выражение (2) было модифицировано. Мы использовали форму R_L^m (A), масштабированную по расстоянию $d_{i\mathrm{A}}$ между атомами A и i:

$$R_L^m(\mathrm{A}) = \sum_{i=1}^{N} Q_0^0(i) X_L^m(\mathrm{A}, i) d_{i\mathrm{A}}^{-K}, \qquad (3)$$

где $d_{i\mathrm{A}} = ((X_i - X_\mathrm{A})^2 + (Y_i - Y_\mathrm{A})^2 + (Z_i - Z_\mathrm{A})^2)^{1/2}$, K был эмпирически выбран как $GL + 1$. Как показано [26–27], оптимизация (K или G) в выражении (3) позволяет повысить точность подгонки электростатического потенциала (ЭПО).

Для оценки ошибки ЭПО и электрического поля (ЭП) был использован соответствующий критерий отклонения приближенной величины (аппр) от рассчитанной (расч):

$$\sigma_i = (1 - V_{i,\,\text{аппр}}/V_{i,\,\text{расч}}) \times 100\%, \qquad (4)$$

где V = ЭП или ЭПО, ЭП = $(|F_x|^2 + |F_y|^2 + |F_z|^2)^{1/2}$, F_i – компонента ЭП вдоль i-координаты. В качестве интегральной оценки аккуратности приближенного ЭП или ЭПО оценена величина ε или относительная среднеквадратичная ошибка (ОМНК) [45, 46]:

$$\varepsilon = \left(\sum_i (V_{i,\,\text{аппр}} - V_{i,\,\text{расч}})^2 / \sum_i V_{i,\,\text{расч}}^2 \right)^{1/2}. \qquad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Энергетические и структурные особенности оптимизированных моделей

Преимущество СП Буша для иона Mg^{2+} относительно СП Катлоу подтверждено сравнением ПФП энергий для двух структур EDI и двух BIK, полученных при оптимизации с указанными силовыми полями, с соответствующими энергиями, полученными пакетом GULP [40]. Преимущество структур, оптимизированных с СП Буша, много

меньше по величине ПФП энергии (0.012 и 0.008 а.е. для EDI и BIK), чем по величине GULP энергии (0.158 и 0.082 а.е. соответственно). Это подтверждает большую аккуратность СП Буша для Mg^{2+}. Применение экономной оптимизации с указанными силовыми полями оправдывается наблюдаемой корреляцией между величинами ПФП и GULP энергий (оценка ПФП-энергии по оси OY или GULP энергии по оси OX на рис. 1). На рис. 1 использованы обозначения, объясняемые в табл. 2. Традиционно считается более выгодным положение катиона возле кислородов типа Si-O-Al (знак + на рис. 1 и в табл. 2) по сравнению с SiOSi (знак –) как следствие большей энергии взаимодействия катиона и анионной подрешетки на близких расстояниях. Таким образом, обозначение (3++–) соответствует катиону, координированному по двум ближайшим кислородам Si-O-Al-типа (O_{as}) и одному более удаленному Si-O-Si-типа (O_{ss}).

Отличия в координационном числе, расстояниях Mg-O, числе O_{as} или O_{ss} ближайших соседей, каждый из которых может влиять на общую энергию системы, не позволяют на ограниченном наборе структур подтвердить предпочтительность занятия катионом мест возле O_{as}, а не возле O_{ss}-атомов. Однако, во-первых, во всех рассматриваемых случаях ближайшим к катиону является кислород O_{as}-типа (рис. 2а). Более выгодное положение катиона возле кислородов O_{as}-типа относительно O_{ss} подтверждается для всех магниевых форм цеолитов (табл. 2). И для Zn^{2+}, и для Mg^{2+} наиболее выгодными на уровне ПФП-расчета оказались координационные числа 4, 5. Исключение составляют цеолиты GIS и BIK. В них координационные числа 2 и 3 отличны от случаев координации в других цеолитах, как и существенно более короткое расстояние Mg–O. Рентгеноструктурное расстояние Mg^{2+} до кислорода молекулы воды, например, того же порядка (1.98 Å и более), что и расстояние от Mg^{2+} до цеолитного атома кислорода [47]. Эта величина коррелирует с суммой ионных радиусов, определенных по Шэннону [48], которая при координационном числе 2 для атома кислорода (ионный радиус r_{ion} = 1.35 Å) меняется от 1.92 до 2.07 Å с изменением координационного числа магния от 4 (r_{ion} = 0.57 Å) до 6 (r_{ion} = 0.72 Å) [48].

Кроме того, для общей энергии системы имеет значение и плотность каркаса (ПК, табл. 2), например, более плотные сита более стабильны [8]. Для сравнения результатов оптимизации приведем интервалы величин ПК дегидратированных Zn- и Mg-замещенных форм, общей тенденцией для которых является меньшая плотность при замещении ионом Mg. Более точно, интервал изменения ПК для всех моделей ZnBRE составляет от 2.067 до 2.114 г/см^3, а для всех моделей MgBRE – от 1.981 до 2.055 г/см^3, тогда как интервалы изменения ПК для ZnGOO и MgGOO составляют от

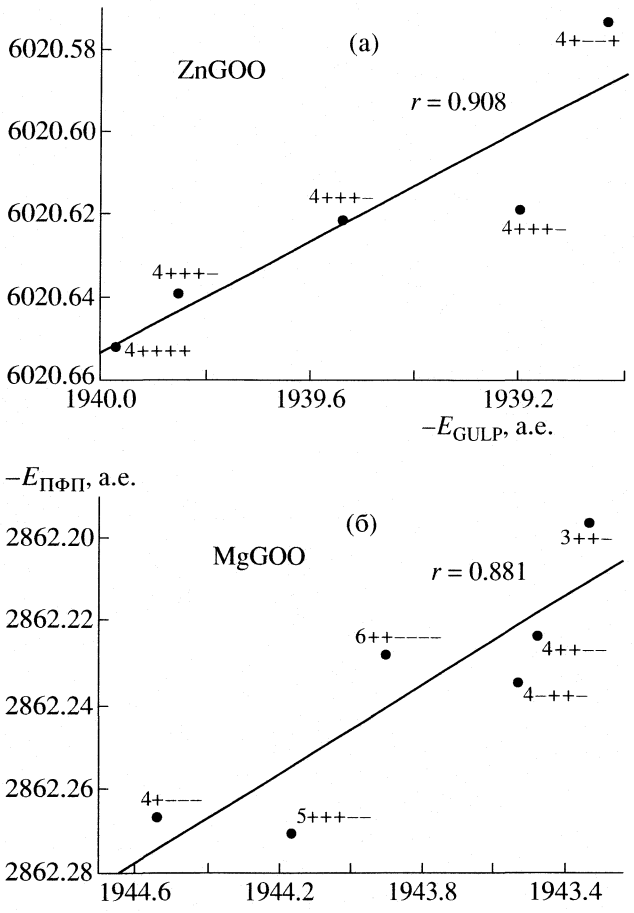


Рис. 1. ПФП-энергия относительно GULP-энергии для Zn-замещенных (а) и Mg-замещенных (б) структур GOO типа с *ps*-21G**-базисом. Коэффициент корреляции *r* соответствует прямой линии.

2.196 до 2.396 и 1.812 до 2.188 г/см^3 соответственно. Оптимизация может приводить и к повышению, и к уменьшению ПК относительно ПК исходной модели. Дегидратированный MgBIK, оптимизированный с GULP, имеет объем ЭЯ 300.3 а.е.^{3}, что соответствует ПК = 2.115 г/см^3, относительно экспериментального объема 294.9 а.е.^{3} гидратированного LiBIK (ПК = 20.3 *T*/1000 Å^3 для данной модели, но нет ПК, выраженной в г/см^3).

Как следует из сравнения ПК различных типов, отдельные структуры могут оптимизироваться в широком и узком интервалах величин ПК (табл. 2). Так, для PHI и GOO интервал величин ПК занимает ~0.35 и 0.38 г/см^3 соответственно, а для BRE – только 0.06 г/см^3. Данный разброс следует, по-видимому, отнести к меньшей аккуратности СП Катлоу в приложении к цеолитам. В пользу данного вывода указывает и появление похожих дефектов $SiOAl_2$ типа в двух различных (EDI и BRE) структурах. Так, для модели BRE3 расстояния O-Al в дефекте составляют 1.798 и 1.988 Å. Другой ее особенностью является при-

Таблица 2. Модели цеолитов, позиция замещения атома кремния на алюминий, плотность каркаса (ПК, г/см^3), энергии (U/базис, а.е.), рассчитанные на ПФП-уровне с двумя базисами (сдвиг на $-\Delta U_1$ а.е. с *ps*-21G**-базисом или на $-\Delta U_2$ а.е. с 85-11G**-базисом) для моделей, оптимизированных пакетом GULP (эВ, 1 эВ = 0.03674 а.е.), расстояния до атомов кислорода и обозначения типов координации катионов Mg в Mg-формах

Цеолит	Место Al	ПК	$-U$/85-11G**	$-U$/*ps*-21G**	$-U$/GULP	Расстояния до O
			$\Delta U_2 = 7253$, $\Delta U_1 = 2862$			
BRE6	Al1	2.016	0.991417	0.299749	1945.29	2*1.974, 2*2.006, 4++++
BRE7	Al1	2.013	0.962733	0.273122	1944.82	2*1.981, 2*2.049, 4++– –
BRE4	Al1	2.045	0.913516	0.234033	1944.00	2*1.956, 2.048, 3++–
BRE5	Al1	1.981	0.897573	0.212695	1942.69	2*1.917, 2*2.310, 4++++
BRE3	Al2	2.041	0.877553	0.226139	1946.90	2*1.862, 2*2.233, 4++++
			$\Delta U_2 = 7253$, $\Delta U_1 = 2862$			
PHI32	Al1	2.175	0.986362	0.281782	1943.38	2*2.042, 2*2.059, 2.092, 5++– – –
PHI21	Al3	1.940	0.959437	0.260056	1944.02	2*2.076, 2*2.112, 2.221, 5++– – –
PHI11	Al3	1.826	0.908497	0.199334	1942.89	2*1.924, 2++
PHI15	Al1	1.866	0.896305	0.194209	1942.79	2*2.001, 2*2.198, 2.312, 5++– – –
			$\Delta U_2 = 7253$, $\Delta U_1 = 2862$			
GOO8	Al7.8	2.188	0.963399	0.270669	1938.44	1.991, 2.022, 2.046, 2.129, 2.262, 5+++–
GOO12	Al7.8	1.995	0.961433	0.266907	1939.67	1.911, 1.989, 1.991, 2.145, 4+–+–
GOO7	Al7.8	2.063	0.929003	0.234989	1944.08	1.966, 1.971, 2.001, 2.216, 4–++–
GOO9	Al7.8	1.812	0.902858	0.227973	1937.90	2*1.996, 2*2.066.2*2.148, 6++– – – –
GOO10	Al7.8	2.036	–	0.223418	1944.68	1.913, 1.981, 2.052, 2.141, 4++– –
GOO11	Al7.8	1.995	0.890741	0.196287	1939.67	1.886, 1.989, 2.000, 3++–
			$\Delta U_2 = 2746$, $\Delta U_1 = 1122$			
BIK7	Al3.4	2.212	0.787079	0.491176	715.78	1.877, 1.884, 1.921, 3+++
BIK2	Al3.4	2.116	0.780457	0.491016	715.88	1.886, 1.860, 1.885, 3+++
BIK4	Al3.4	2.273	0.742515	0.443567	715.88	1.884, 1.916, 1.941, 3+++
BIK5	Al3.4	2.047	0.706339	0.415215	714.42	1.720, 1.907, 1.919, 3+++
			$\Delta U_2 = 4613$, $\Delta U_1 = 1936$			
EDI30	Al3	2.236	0.358875	0.318049	1173.95	2*1.908, 2*2.196, 4++++
EDI31	Al3	2.152	–	0.305545	1169.62	2*1.994, 2*2.216, 4++++
			$\Delta U_2 = 7466$, $\Delta U_1 = 3255$			
GIS10	Al3	1.952	0.021378	0. 003864	1827.40	1.809, 1.892, 2++

Примечание. Модель PHI32 не рассматривалась при подгонке параметров (3); рассмотрена как система для сравнения аппроксимированных и рассчитанных электростатического потенциала и электрического поля.

сутствие пятикоординационного AlO_5 с расстояниями Al-O от 1.730 до 2.005 Å. Для EDI типов второе расстояние O-Al в дефекте $SiOAl_2$ существенно больше, 2.178 и 2.296 Å, в EDI30 и EDI31 соответственно. Дефект другого вида, Si_2OAl был получен в модели BIK5, где также Al был замещен на Mg, что привело к трехкоординационной позиции Mg в каркасе с одним очень коротким расстоянием 1.72 Å. Однако при моделировании такого замещения Al на ион Mg на уровне ПФП в алюмофосфате $ALPO_4$-34 был получен в четырехкоординационной позиции с существенно большими расстояниями Mg-O [49], что указывает на некорректный результат нашей эмпирической оптимизации BIK5. Все эти отклонения от традиционных структур указывают на необходимость тщательного отбора моделей, полученных с помощью эмпирической оптимизации.

Дефекты решетки и их связь с используемым СП заслуживают детального анализа в будущем. Для наших целей наиболее важно избежать аппроксимации АММ атомов, составляющих дефект всей структуры (дефект не является типичным для рассматриваемых цеолитов).

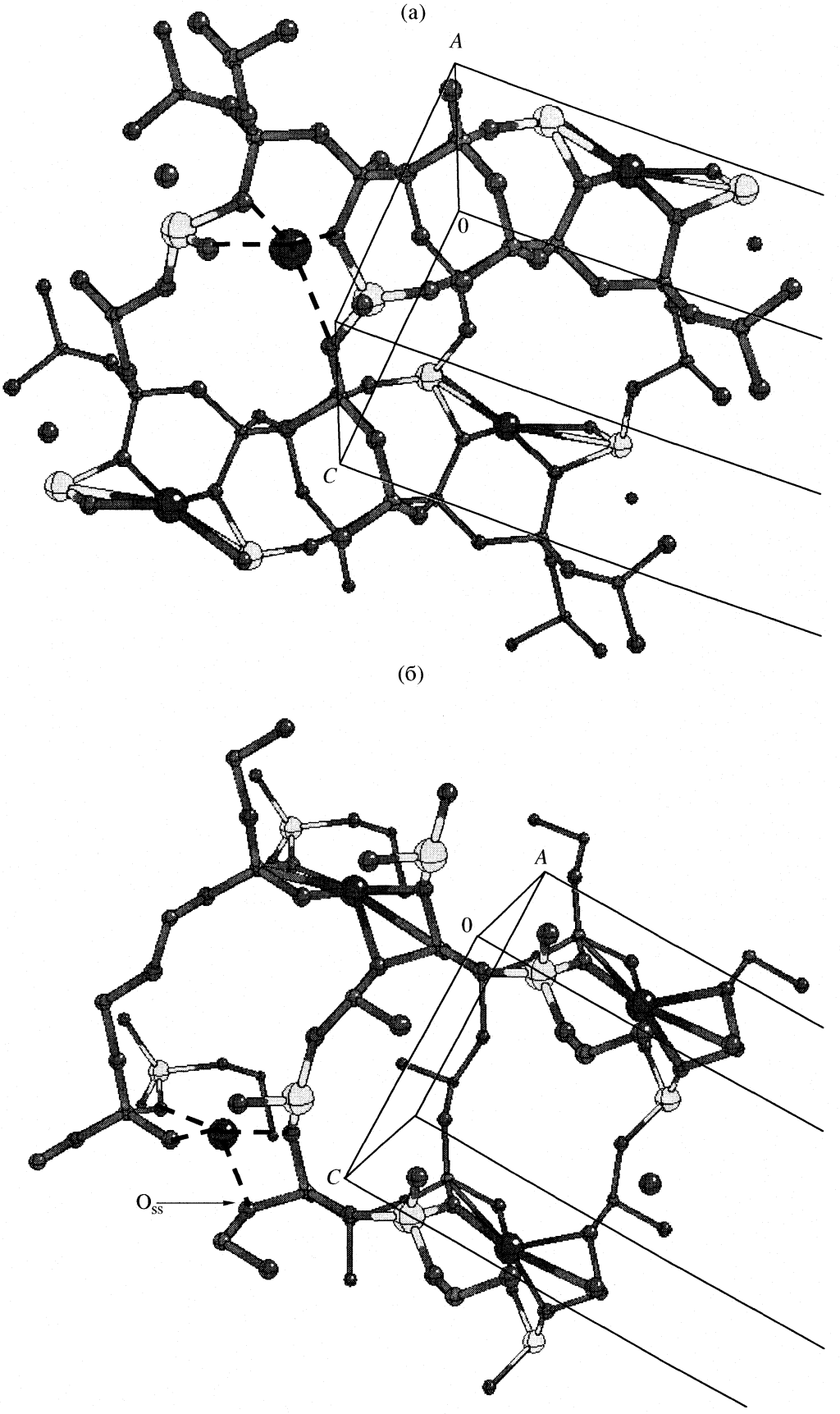


Рис. 2. Структуры моделей BRE5 (а) и GOO7 (б). Штриховой линией показаны связи иона Mg с ближайшими атомами кислорода. Отмечен ближайший к Mg атом кислорода O_{ss}-типа.

Аппроксимация АММ

Основой интерес работы представляет возможность единого описания АММ любого из атомов в данных Mg-замещенных цеолитах. В работе, посвященной гидратированным моновалентным формам, показаны возможности такого представления для октуполей катионов (Na, Li), Si, Al, диполей и квадруполей O-атомов, но не были даны количественные оценки параметров АММ зависимостей [38]. В данной работе этот вопрос рассмотрен для базиса 85-11G**. Центральным вопросом является качественная классификация типов атомов. Аналогичные проблемы решаются при построении силовых полей. Слишком детальное разделение атомов на типы в зависимости от различных структурных или других особенностей окружения усложняет анализ, поэтому предпочтительной является возможно более общая классификация атомов, позволяющая описать требуемую величину с необходимой точностью. Очевидно, учет вышеупомянутых дефектов решетки усложняет такое рассмотрение, и поэтому оптимизированные модели с дефектами не рассматривались в данном разделе. Степень разбиения на подгруппы требует обсуждения и для замещающих катионов, и для атомов каркаса.

При рассмотрении возможных типов катионных позиций вопрос о их качественной классификации возникает как результат разной координации и различного числа ближайших атомов O_{as}- и O_{ss}-типов. Надо ли АММ обменных катионов в данных случаях описывать общим выражением (1)? Во всех структурах (табл. 2) координация катиона к O-атомам типа Al-O-Si является предпочтительной по сравнению с Si-O-Si-типом. Однако катионы неизбежно координируются и по O_{ss}-атомам в цеолитах с высоким модулем Si/Al. Поэтому должны быть рассмотрены и АММ в положениях смешанного типа, например (4+ – + –) и т.п..

Потребности в более детальной классификации Si-атомов возникают при переходе к структурам с модулем, отличным от 1. Большее разнообразие типов Si (при Si/Al > 1) атомов связано с разными комбинациями T = Si и Al атомов второго окружающего слоя. Для обозначения типа Si-атомов по T-атомам (второго слоя) будем использовать принятые в твердотельном ЯМР обозначения nSi(4 – n)Al. Расстояние от Si-атомов до катионов не менее 2.9–3 Å, и можно предположить, что разное взаимодействие с катионом не является причиной дополнительного расщепления АММ групп Si-атомов. Однако расстояние Al–Mg уменьшено до 2.58 Å в модели BIK2, что требует проверки корректного положения АММ атомов данного типа Al относительно других случаев. Как следует из табл. 3, более высокая корреляция была получена для диполей nSi(4 – n)Al-атомов при n = 0–2, а худшая – при n = 3–4. Большая во всех случаях, кроме n = 4, оптимальная величина G (от 8 до 15) не вполне понятна, так как диполь Si-атомов должен зависеть от искажения симметрии и позиций атомов второго окружения. Оптимальные величины G для остальных АММ Al- и O-атомов сопоставимы с ранее найденными в ситах.

Более детальная классификации O-атомов может потребоваться как результат существенно разной координации к обменному катиону. Относительно невысокая корреляция квадруполей атомов и O_{as}-, и O_{ss}-типов – очевидное следствие совместной подгонки квадруполей O-атомов, координированных и не координированных к катионам. Квадруполи кислородов O_{as} одного типа (гусекрекита) разделяются на подгруппы (вдоль сплошной и штриховой линий на рис. 3б), кардинально отличающиеся наклоном KK-зависимостей. Однако малый вес одной из подгрупп (*1–5* вдоль штриховой линии на рис. 3б) не привел к существенному искажению наклона аппроксимирующей KK-зависимости для основного массива величин АММ. Поэтому мы не переопределяли KK-параметры в данном случае. Раздельный анализ АММ координированных и не координированных O_{as}- и O_{ss}-атомов дает дополнительную возможность для повышения точности для важной группы АММ кислорода. Степень отклонения диполей O_{as}, сильно координированных к Mg, показана для структур BIK5 и BIK7 на рис. 3а (обведены эллипсом). В BIK7 разница между Mg–O и Al–O составляет от 0.04 до 0.13 Å, что, как видно, уже отражается на диполях.

Ранее нами найдено, что ПК является одним из параметров, определяющих поведение KK-зависимостей для некоторых АММ атомов алюмофосфатных сит. В отличие от сит, цеолиты одного типа, но с разным положением катионов были получены с относительно узким разбросом ПК, что не позволило нам поделить цеолиты на "открытые" и плотные типы. Из рассмотренных структур только филипсит и лаунардит (магниевые формы) сохранили при оптимизации относительно низкую плотность, поэтому в качестве открытых типов для сравнения выбрали серию MgPHI типов: PHI11, PHI15, PHI21, а в качестве плотных – все остальные модели. На рис. 4 показаны KK-зависимости для всех АММ до четвертого порядка иона Mg с базисом *ps*-21G**. Рассмотрение АММ катиона Mg для "открытых" и плотных типов позволяет сделать вывод, что и в случае цеолитов ПК является важной характеристикой для описания АММ. Только в случае диполей Mg корреляция понижается при переходе в подгруппу атомов из цеолитов с более низкой ПК.

В данной работе подгонка с базисом 85-11G** для всех типов атомов выполнена без ограничений по величине ПК, но оказалась вполне результативной. В качестве первого шага отбора струк-

Таблица 3. Коэффициенты a_L, оптимальные величины G и соответствующий коэффициент корреляции (r) для масштабированных (3) зависимостей АММ порядка L с базисом 85-11G**. Курсивом отмечены случаи невысокой корреляции ($r < 0.8$)

Атом	Величина	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
4Si0Al	a_L	5.329	9512.65	3947.98	317.52
	G	3	5	3	2
	r	*0.558*	*0.718*	0.984	0.941
3Si1Al	a_L	1.585×10^6	1944.56	4113.22	327.50
	G	15	4	3	2
	r	*0.589*	0.955	0.976	0.829
2Si2Al	a_L	15948.5	13677.1	3925.39	288.03
	G	10	5	3	2
	r	0.847	0.945	0.996	0.880
1Si3Al	a_L	124756.6	1985.41	3465.6	226.96
	G	12	4	3	2
	r	0.860	0.974	0.998	0.858
0Si4Al	a_L	3416.6	160956.8	131.50	277.71
	G	8	6	2	2
	r	0.924	0.971	0.999	0.967
Al	a_L	66859.6	2489.05	160.23	380.85
	G	11	4	2	2
	r	*0.625*	0.895	0.981	*0.751*
O_{as}	a_L	−2.924	16.802	4593.38	147.65
	G	3	3	4	2
	r	*0.778*	*0.708*	*0.363*	*0.786*
O_{ss}	a_L	−3.195	1121.55	–	12072.6
	G	3	5	–	3
	r	0.826	*0.683*	–	0.845
Mg	a_L	63.167	192.20	59.74	81083.1
	G	5	3	2	3
	r	0.829	0.839	0.800	*0.753*

тур при аппроксимации АММ те из моделей (EDI, BRE3, BIK5), в которых были обнаружены дефекты, такие как $SiOAl_2$, не были рассмотрены (табл. 3). Удаление дефектных структур целиком привело к существенному повышению корреляции для дипольных моментов относительно КК (рис. 3). Надо отметить, что основная ошибка КК-схемы в применении к Mg-формам возникает при аппроксимации низших АММ, дипольных моментов, как и для сит [26]. Мы не проводили оценку вкладов в ошибку описания ЭП/ЭПО (см. след. часть) отдельно от диполей разных атомов, но наибольшее значение погрешности относится, по-видимому, к диполям кислорода, как показано и для сит [26]. Для последних хотя и были получены более аккуратные оценки диполей ($r \sim 0.91$), но ошибка в величине ЭПО была больше, т.е. максимальная ошибка <30%, чем в данной работе (<20% в нижней части рис. 5в). Такое разное влияние при большей ошибке в данной работе ($r \sim$ ~ 0.78 и 0.83 для O_{as} и O_{ss} соответственно) и в [26] объясняется существенно большей ионностью сит с использованным в работе [26] базисом 3-21G, когда величины всех АММ кислорода и их роль возрастают.

Как видно из сравнения моделей, достоинством КК-метода является возможность использования для расчета КК-параметров зависимостей АММ не самых стабильных моделей цеолитов, а и близких к ним. Все рассмотренные модели каждого из катионов привели к совпадающим КК-зависимостям, хотя разница энергий между конфигурациями составляла, например, для MgOO типов до 0.073 а.е. или ~46 ккал/моль.

Сравнение между ситами и цеолитами оптимальных величин G для одних и тех же АММ наи-

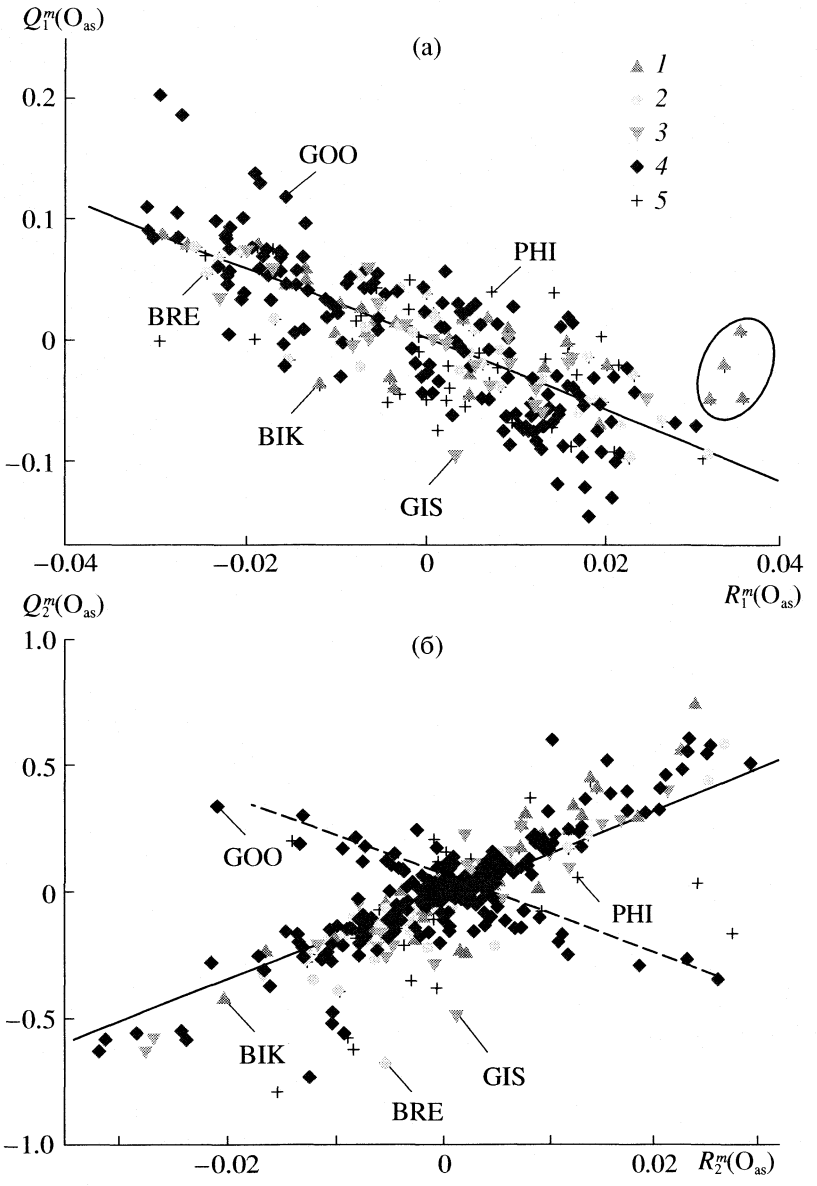


Рис. 3. Аппроксимации (3) для Q_2^m (O_{as}) (а) и Q_1^m (O_{as}) (б) (а.е.) относительно KK-координат (3) для Mg-замещенных структур (табл. 1) с 85-11G**-базисом: BIK – 1, BRE – 2, GIS – 3, GOO – 4, PHI – 5. Обведены данные для BIK5 и BIK7 форм, штриховая линия показывает отличное поведение части квадруполей O атомов GOO структур (см. текст) от общего (аппроксимация показана сплошной линией).

более интересно для атомов кислорода, электронное распределение на которых зависит от появления катионов на расстоянии порядка суммы ван-дер-ваальсовых радиусов или даже больше. Отклонение от сферической симметрии распределения неподеленных пар на атоме кислорода, в существенной степени определяющее его квадруполь, зависит от положения катионов, способных координироваться по этим электронным парам. Поэтому в присутствии катионов оптимальная величина G для квадруполей кислорода снижается с 6–10 для O в ситах [26–27] до G = 3–5 с 85-11G**-базисом и до G = 2 с *ps*-21G**-базисом, что соответствует более "делокализованному" характеру данного АММ в катионной форме. Такое поведение атомных диполей контрастирует со слабым изменением оптимальной величины G для O-диполей в ситах (G = 4 с STO-3G- и 6-21G**-базисами) и цеолитах (G = 3 с 85-11G**-базисом и G = 4–5 с *ps*-21G**-базисом), отражающим независимость распределения валентных электронов связей Al-O и Si-O от присутствия катионов.

Другим фактором, определяющим точность подгонки АММ, является ионность q_0 рассматри-

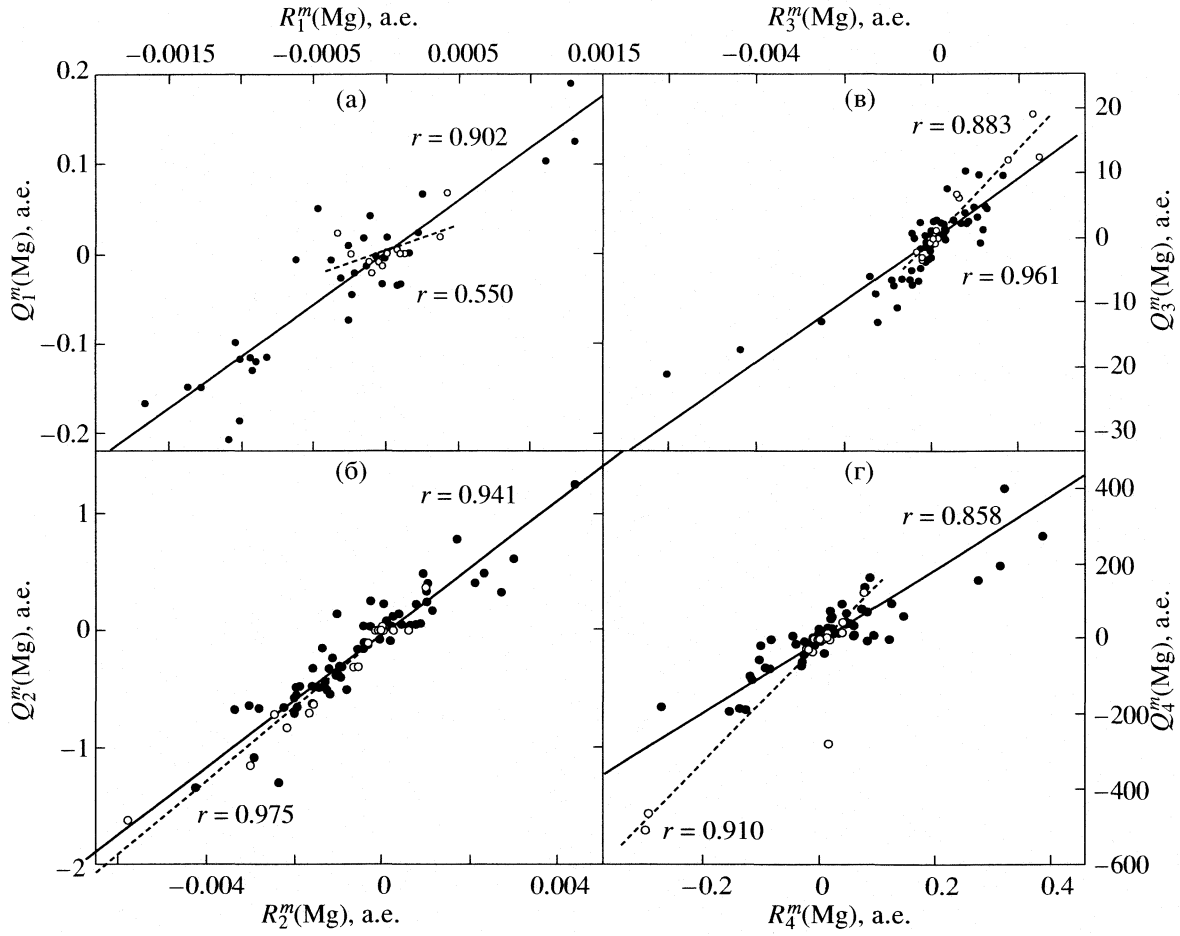


Рис. 4. Аппроксимации (3) для рассчитанных диполей (а), квадруполей (б), октуполей (в) и гексадекаполей (г) катионов Mg на B3LYP/*ps*-21G** уровне для открытых (незаштрихованные символы) и более плотных (заштрихованные символы) цеолитов. Штриховая линия соответствует KK-подгонке (3) для открытых форм, сплошная линия соответствует KK-подгонке (3) для всех MgPHI-форм вместе.

ваемой системы, т.е. абсолютная величина заряда катионной или анионной подрешеток в расчете на формульный состав. В данной работе АММ систематически изучены на уровне 85-11G**-базиса. Он приводит к умеренной ионности, при которой для расчета ЭПО значение имеют АММ атомов и анионной, и катионной подрешеток. Примеры распределения зарядов приведены в табл. 4. Для сравнения можно заметить, что в моделях СП заряды равны предельным значениям 4, 3, –2 а.е. для Si-, Al- и O-атомов [7]. Бейдеровские атомные заряды (БЗ) приближаются к ним независимо от базиса, например, 2.57, –1.64 а.е. для Al- и O-атомов в ситах [13]. Можно отметить, что добавление поляризационных функций на атом Mg незначительно влияет на распределение зарядов, как и в случае однозарядных катионов [38]. Близкие величины q_0 для двух рассматриваемых базисов здесь не позволяют детально обсуждать влияние этого фактора на АММ.

Таблица 4. Малликеновские заряды (а.е.), рассчитанные на ПФП-уровне с *ps*-21G** и 85-11G**-базисами с учетом и без поляризационных *d*-функций на атоме Mg для MgPHI (модель PHI32)

Атом	*ps*-21G**/85-11G(Mg)	*ps*-21G**/85-11G(Mg)*	85-11G**/85-11G(Mg)
Mg	1.494	1.439	1.595
Al	1.522	1.522	1.565
Si(2.2)	1.567	1.568	1.638
Si(2.2)	1.563	1.563	1.673
Si(4.0)	1.657	1.659	1.659
O_{1ss}	–0.8130	–0.8129	–0.7978
O_{2as}	–0.8871	–0.8870	–0.9543
O_{3as}	–0.8645	–0.8644	–0.8765
O_{4ss}	–0.9371	–0.9282	–0.9821
O_{5as}	–0.8780	–0.8774	–0.9113
O_{6ss}	–0.8480	–0.8480	–0.8495
O_{7as}	–0.9501	–0.9398	–1.042
O_{8ss}	–0.9446	–0.9366	–1.019
O_{9ss}	–0.8123	–0.8122	–0.8208

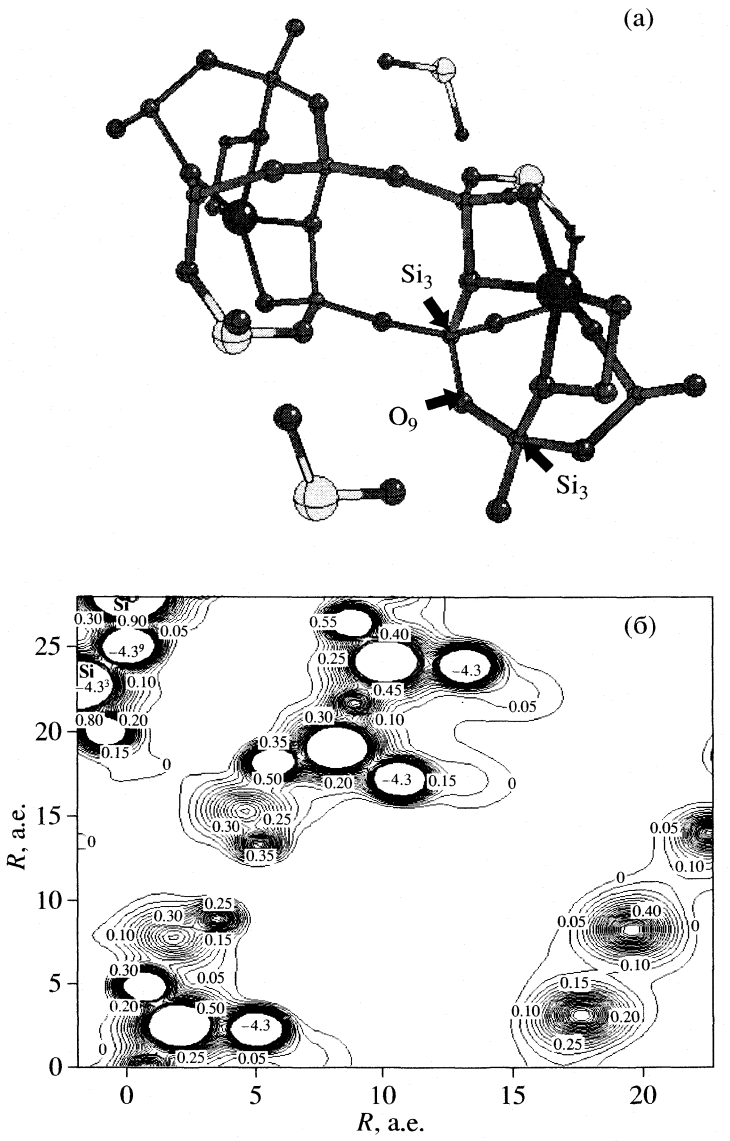


Рис. 5. Структура MgPHI-сита (PHI32 модель) (а). Стрелками показаны атомы Si_3 и O_9, через которые проведена плоскость сечений ЭПО. Эквипотенциальные сечения поверхности ЭПО (б) и ошибка ЭПО (4) – (в), рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 [37] на уровне B3LYP/85-11G** внутри MgPHI сита (PHI32 модель) в плоскости, проходящей через точки Si_3-O_9-Si_3. Область, выделенная черным (в), соответствует положительному ЭПО, недоступна для молекул адсорбата.

Аппроксимация ЭП/ЭПО

В перспективе целью данного подхода является оценка электростатического потенциала (ЭПО) и электрического поля (ЭП) для структуры, для которой ПФП-расчет невозможен. В данной работе выполнена проверка различия рассчитанных и аппроксимированных ЭПО/ЭП. Для тестирования выбрана одна из моделей (PHI32), для которой расчет выполнен аналогично другим объектам и ее данные представлены в табл. 2, а сама структура – на рис. 5а. Для атомных зарядов используются величины, точно оцененные из ПФП-расчета. Поэтому данное сравнение ЭПО/ЭП следует рассматривать как способ анализа погрешностей, возникающих из аппроксимации только АММ, но не зарядов. Ошибки аппроксимации ЭПО/ЭП в сечении, проходящем через точки Si_3-O_9-Si_3, сравнивались с использованием выражений и σ (4) (рис. 5в, 6б), и ε (5) (табл. 5). Можно сравнить полученные нами величины ОМНК-ошибки с меньшими величинами ЭПО-ошибки, полученными ранее вокруг изолированных циклических гексамеров аланина и глицина [45]. Но при этом надо подчеркнуть разницу между условиями расчета ЭПО в каждом из случаев. Оценка ОМНК-типа (5) использована авторами [45] для характеристики ЭПО на поверхности Конноли [50], которую нельзя построить для цеолитов с

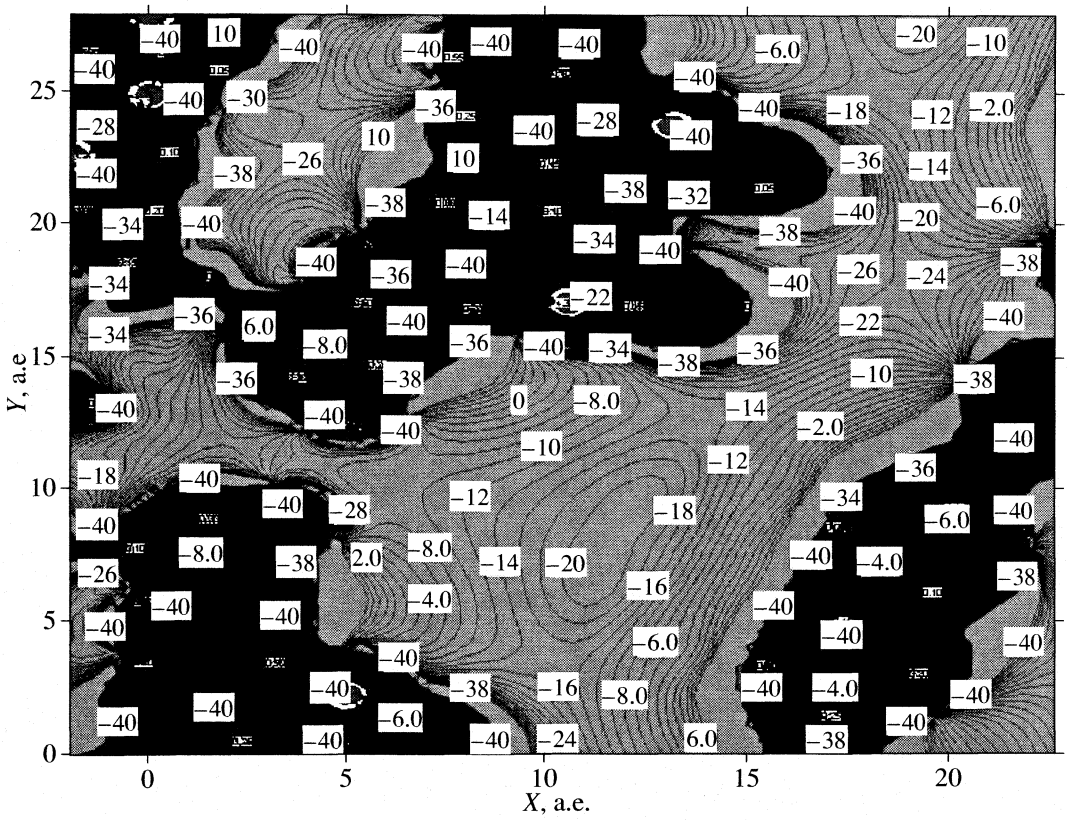


Рис. 5. Окончание.

пакетом CRYSTAL, как и аналогичные поверхности постоянной электронной плотности [51]. Такая поверхность на расстоянии радиуса Ван-дер-Ваальса от молекулы обходит все особенности, обусловленные близким положением атомов.

Пакет CRYSTAL располагает возможностью построения сечения ЭП/ЭПО в плоскости, задаваемой тремя точками (MAPN-опция). Такой расчет производится по всей плоскости, куда попадает и область возле атомов с ЭПО < 0 (на расстояниях ~1–2 а.е.), недоступная молекулам адсорбата по стерическим причинам, хотя ошибка аппроксимации ЭПО в этой области может быть велика. Очевидно, тогда такое сечение будет включать и точки, в которых члены V = ЭПО или ЭП в знаменателе (4) или (5) обращаются в ноль и существенно ухудшают ошибку расчета в любом из представлений (4) и (5). При расчете ОМНК по такой области возле изолинии ЭПО = 0 результат (5) получается ~1, что соответствует ситуации, когда погрешность того же порядка, что и сама величина ЭПО. Такая ситуация имеет место для области ЭПО [X, Y] = [–0.02, 0.0 а.е.] (левый столбец в среднем ряду табл. 5). Однако количество точек в данной области невелико (<600), и вклад ошибки в данной зоне в общую погрешность несуществен. При расширении зоны до минимально необходимой величины –0.3 а.е., число точек в зоне увеличивается на порядок (~5300, средний столбец в среднем ряду табл. 5), ошибка (5) в данной зоне изменяется от 0.16 до 0.191 при учете аппроксимации АММ от L = 1 до 4 соответственно. Поскольку –0.3 а.е. выбрана как величина, меньшая минимального ЭПО в данном сечении, то ошибка не изменится при любой большей (по абсолютной величине) нижней границе, как –10 а.е. (правый столбец в среднем ряду табл. 5).

Различие в описании ошибки расчета по точкам (4) и интегрально (5) в том, что интегральная оценка позволяет показать, как незначительно сказывается на общей величине ОМНК-ошибки (5) погрешность ЭПО в области малых величин (около изолинии ЭПО = 0). Это видно из сравнения относительной среднеквадратичной ошибки ОМНК (5) для ЭПО в области ЭПО < 0 (ε = 0.191, средний столбец в среднем ряду табл. 5) с ОМНК по той же зоне за вычетом слоя [X, 0], где величину X варьировали от -2×10^{-2} (ε = 0.173, средний столбец в нижнем ряду табл. 5) до -1.2×10^{-2} а.е. (ε = 0.191, левый столбец в нижнем ряду табл. 5). При графическом представлении ошибки (4), которое мы обычно использовали [13, 26–28], наличие большой погрешности в узком слое величин возле линии ЭПО = 0, соответствующем области, заселенной с малой вероятностью, производит впечатление неадекватного описания, хотя те-

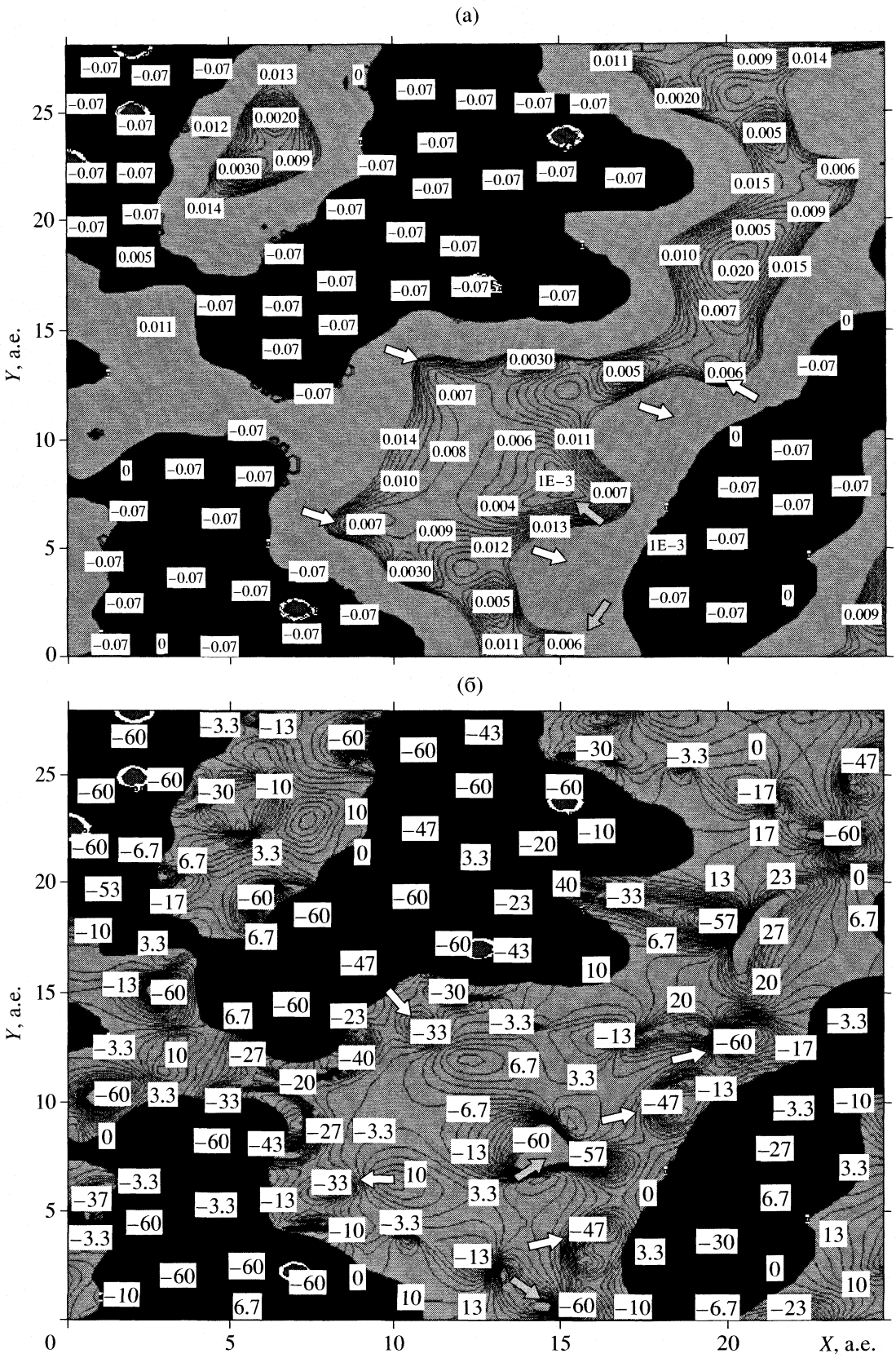


Рис. 6. Эквипотенциальные сечения электростатического поля (ЭП) – (а) и ошибки (4) аппроксимации ЭП (б), рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 [37] на уровне B3LYP/85-11G(Mg)/85-11G*(Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O) внутри MgPHI сита (PHI32 модель) в плоскости, проходящей через точки Si_3-O_9-Si_3. Серые стрелки соответствуют большим отклонениям аппроксимированного ЭП от расчетного возле минимумов ЭП, белые стрелки соответствуют большим отклонениям ЭП вблизи атомов каркаса (см. текст).

перь понятно, что роль этой области в интегральной ошибке невелика.

Описание поля в указанной, проблематичной для оценки ЭПО области, наоборот, является вполне адекватным (левый и средний столбцы в верхнем ряду табл. 5). Оно во многом совпадает с ранее обсуждавшимся для сит [27–28]. Различия аппроксимированных и рассчитанных ЭП по доступному пространству сечения (широкая серая зона в центре нижней половины рис. 6) невелики. Точки, в которых ошибки ЭП (4) велики, можно разделить на две группы, как и для сит. Во-первых, ошибка аппроксимации велика возле минимумов ЭП (первая группа). В нее входят две области с приблизительными координатами центров $\{X, Y\} = \{15, 6\}, \{15, 1\}$, показанные серыми стрелками на рис. 6а, 6б с разницей ЭП на 60%. На рис. 6б данным точкам соответствуют минимумы с абсолютными величинами полей 1×10^{-3} и $6 \times \times 10^{-3}$ а.е. соответственно. Во вторую группу можно отнести те, которые находятся близко к атомам каркаса: {8, 6.5}, {11, 12}, {13.5, 16}, {17, 10}, {20, 12} (стрелки на рис. 6а, 6б).

Как мы уже обсуждали для сит [27], более важными с количественной точки зрения являются точки первого типа. Вторые находятся, по-видимому, вне области, доступной молекулам адсорбата. Ошибка в точках первого типа объясняется возрастанием погрешности (4) при приближении к точке минимума ЭП. Качественно мы показали что, во-первых, ошибки аппроксимации ЭП в данных точках могут быть существенны только для сильно полярных молекул, а во-вторых, что именно для сильно полярных молекул эти точки не будут заселены, кроме, возможно, случая высоких заполнений [28]. Первое справедливо потому, что именно для полярных молекул ошибка в ведущем члене энергии взаимодействия (ЭВ), пропорциональном полю μF, приобретает заметное значение как следствие погрешности ЭП при расчете полной ЭВ. Второе же верно вследствие доминирующей роли этого члена, и молекула окажется не в точке минимума ЭП, а в ближайшей соседней с большей величиной ЭП и разрешенной по стерическим соображениям. Следовательно, в случае атомов и неполярных молекул ведущий член ЭВ $1/2\alpha F^2$ будет малым относительно общей ЭВ в любой точке, где ошибка σ велика. Поэтому схема оказывается приемлемой для моделирования адсорбции в цеолитах широкого класса атомов и молекул.

ОМНК-ошибка аппроксимации ЭП оказывается меньшей, чем для ЭПО, по всей области ЭПО < 0. Для сит ранее рассмотрена только максимальная ошибка, которая систематически больше (~30% величины ЭП [28]), чем для ЭПО (20%) [27]. При расширении области оценивания от той узкой зоны, в которой ЭПО близок к нулю, до полной области ЭПО < 0, ОМНК-ошибка (5) увеличивается лишь незначительно.

Таблица 5. Ошибка ε (5) ОМНК типа для аппроксимации ЭПО и ЭП для N точек в плоскости сечения $Si_3–O_9–Si_3$ для выделенной области ЭПО $[X, Y]$ (ЭПО < 0 соответствует серой области на рис. 6а) в MgPHI (модель PHI32, см. табл. 2)

L	ε	N	ε	N	ε	N
	ЭП					
	$[-1.2 \times 10^{-2}, 0]$		$[-2 \times 10^{-2}, 0]$		$[-0.3, 0]$	
1	0.050	334	0.051	585	0.071	5316
2	0.069	350	0.067	593	0.084	5323
3	0.086	340	0.085	602	0.113	5337
4	0.124	347	0.132	601	0.144	5336
	ЭПО					
	$[-2 \times 10^{-2}, 0]$		$[-0.3, 0]$		$[-10, 0]$	
1	0.979	585	0.160	5316	0.160	5316
2	1.085	593	0.175	5323	0.175	5323
3	1.067	602	0.189	5337	0.189	5337
4	1.129	601	0.191	5336	0.191	5336
	ЭПО					
	$[-3, -1.2 \times 10^{-2}]$		$[-3, -2 \times 10^{-2}]$		$[-3, 10]$	
1	0.152	4982	0.145	4731	0.032	9149
2	0.175	4973	0.157	4730	0.073	9149
3	0.189	4988	0.172	4735	0.360	9149
4	0.191	4989	0.173	4735	1.126	9149

Мы не планировали получить описание по всему пространству цеолита, но проверка его работоспособности при произвольной величине ЭПО оказалась поучительной (правый столбец в нижнем ряду табл. 5). Ошибка, рассчитанная по всей области, включая ЭПО > 0, мала (даже меньше рассчитанной по области ЭПО < 0) на уровне дипольных (ε = 0.032) и квадрупольных (ε = 0.073) моментов. ЭПО, рассчитанный с учетом аппроксимации АММ при $L < 4$, дает плохое качественное описание (ε = 0.36) и неудовлетворительную погрешность (8) при $L < 5$ (ε = 1.13). Аналогично себя ведет и ошибка ЭП, рассчитанная по той же области (9149 точек из всех 9180), не приведенная в табл. 5. Это указывает на необходимость более точных КК-аппроксимаций АММ высших порядков, если требуется описание ЭПО и ЭП в области ЭПО > 0. Для наших целей такая задача не ставится, а потому мы можем пользоваться аппроксимацией (4), (5) для АММ всех порядков в области, где ЭПО < 0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные корреляции позволили получить уже полуколичественные результаты для ЭП/ЭПО

(см. далее). Мы напоминаем, что данные ошибки (4) или (5) могут рассматриваться как начальные в рамках итерационной схемы, учитывающей влияние АММ всех порядков на рассматриваемый АММ, а не только зарядов. Аналогичную схему оценки зарядов мы реализовали пока только в ситах, выделив локальные и нелокальные заряды, из которых первые определяются только геометрией окружения, а для вторых оказывается важным и средний заряд окружения, который, как можно показать, является нелокальной переменной [27]. Как только мы получаем оценки всех зарядов в первом (геометрическом) приближении, мы можем переходить к использованию более точного выражения, зависящего и от среднего заряда окружающих атомов. Точно так же, как только мы получаем оценки всех АММ в первом (зарядовом) приближении (3), мы можем использовать и более полную схему их взаимосвязи от АММ низших порядков соседних атомов [43], заранее проверенную на аналогичных объектах. Проверка подразумевает анализ корреляции всех АММ атома А относительно модифицированного выражения (3), т.е. измененного для случая, учитывающего в КК-выражении (3) и члены $Q_K^p(i)x_{L-K}^{m-p}(\mathrm{A}, i)$, где $0 < K < L$, $p = -K, ..., K$.

То, что базовыми для расчета ЭПО/ЭП оказались малликеновские заряды (МЗ) и соответствующая схема распределения зарядов, происходит из ее более простого представления, отклонения от которого были протестированы как несущественные для периодического расчета [44]. Поэтому в прошлом и появились схемы распределенного мультипольного анализа, компенсирующие неполноту МЗ для описания ЭП и ЭПО. Если целью работы является использование точной схемы аппроксимации ЭП, прилагаемой в пакете CRYSTAL для твердых тел, то выбор МЗ является единственно возможным. Использование завышенных бейдеровских атомных зарядов (БЗ) для оценки ЭП и ЭПО требует, по-видимому, перемасштабирования, способы которого не очевидны. Более того, принципиальным моментом является то, что для БЗ неизвестна схема построения АММ высших порядков, требующихся для аккуратного описания ЭП, как это предложено для МЗ [43].

В пользу малликеновской схемы указывает и недавно найденный Стоуном вариант [52] интегрирования электронной плотности (ЭПЛ) для оценки АММ, результаты которого стабильны относительно улучшения качества базиса. Изменение АММ с ростом качества базиса в рамках первоначальной схемы [43] не характеризовалось сходимостью и создавало неопределенность, хотя ЭПО вокруг молекулы при этом меняется слабо. В отличие от молекулярных расчетов, в твердотельном случае изменение и ЭПО, и АММ происходит скачками с улучшением базиса [13]. При этом следует заметить, что в последних расчетах использовались базисы более низкого уровня [13], чем обычно применяются для молекулярных расчетов и обсуждения подобной сходимости. Новая схема интегрирования ЭПЛ теперь дает возможность определить распределенные моменты с базисами умеренного качества, такими как *cc-aug-p*VDZ. Может оказаться, что нет необходимости в подобной модификации расчета АММ [52] для твердотельного случая, поскольку для него избегают использования слишком диффузных функций, к которым применяется модифицированный алгоритм [52].

Другим аргументом в пользу использования малликеновской схемы является неинвариантность зарядов более точных схем, как, например, Лёвдина [53], относительно поворотов при построении гибридных орбиталей с базисами 6-31G* типа и более высокого уровня (если используется 6*d* представление *d*-орбиталей) [54]. Рецепты, как избежать этой проблемы, уже разработаны, но существующие схемы распределения по Лёвдину в рамках имеющихся пакетов пока не модернизированы с учетом этих поправок (преортогонализация). Эмпирические схемы представления ab initio зарядов также не инвариантны относительно поворотов, но в другом смысле, так как требуют их оптимизации зарядов на заданной сетке для лучшего описания ЭПО при разных ориентациях молекулы [46].

Таким образом, показано, что электростатический потенциал и электрическое поле в катионной форме дегидратированного цеолита могут быть удовлетворительно оценены с помощью подхода кумулятивной координаты (КК) [13, 27, 28, 40] в предположении, что известны атомные заряды (здесь использованы прямо из расчета). Данное допущение не является критическим, так как предварительно уже показано [29], что заряды атомов для нескольких базисных наборов могут быть аппроксимированы с достаточно высокой точностью в аналогичных протонных формах цеолитов. При этом разделение типов атомов кислорода соответствовало учету типов только ближайших соседей, SiOAl или SiOSi. Разбиение на типы атомов кремния в соответствии с обозначениями типов соседних атомов второго слоя nSi(4 – n)Al оказалось вполне адекватным и позволило добиться относительной среднеквадратичной ошибки 0.14 и 0.19 для ЭП и ЭПО, соответственно, по области ЭПО < 0. Дополнительное деление типов катиона в зависимости от координационного числа не требуется, так как и общее описание АММ катионов всех типов координации одновременно характеризуется достаточно высокой корреляцией с рассмотренным здесь базисом 85-11G*(Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O). В качестве основной рекомендации по повышению точ-

ности подгонки АММ относительно КК следует отдельно рассмотреть подгруппы из O_{ss}- и O_{as}-типов атомов кислорода, координированных или нет катионом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kazansky V.B., Serykh A.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 70. P. 151.
2. *Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Kazansky V.B., Van Santen R.A.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 489.
3. *Kazansky V.B., Subbotina I.R., Rane N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3088.
4. *Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.R.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2095.
5. *Sierka M., Sauer J.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 106. P. 1603.
6. *Greatbanks S.P., Sherwood P., Hillier I.H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 234. P. 367.
7. *Schröder K.P., Sauer J., Leslie M. et al.* // Ibid. 1992. V. 188. P. 320.
8. *Gale J.D., Henson N.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3175.
9. *Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.D.* // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 831.
10. *Day P.N., Pachter R., Gordon M.S., Merrill G.N.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 2063.
11. *Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Topol I.A., Burt S.K.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 2958.
12. *Dapprich S., Komáromi I., Suzie Byun K. et al.* // J. Mol. Struc. (Theochem.) 1999. V. 461. P. 1.
13. *Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2005. V. 101. P. 807.
14. *Boronat M., Viruela P.M., Corma A.* // JACS. 2004. V. 126. P. 3300.
15. *Namuangruk S., Pantu P., Limtrakul J.* // J. Catal. 2004. V. 225. P. 523.
16. *Joshi Y.V., Thomson K.T.* // Ibid. 2005. V. 230. P. 440.
17. *Rozanska X., Demuth Th., Hutschka F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3248.
18. *Fermann J.T., Moniz T., Kiowski O. et al.* // J. Chem. Theory and Comput. 2005. V. 1. P. 1232.
19. *Tokmachev A.M., Tchougreeff A.L.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 358.
20. *Assfeld X., Rivail J.-L.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 263. P. 100.
21. *Zygmunt S.A., Curtiss L.A., Zapol P., Iton L.E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 1944.
22. *Blaszkowski S.R., Nascimento M.A.C., van Santen R.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3463.
23. *Larin A.V., Parbuzin V.S.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. P. 869.
24. *Anil Kumar V., Yashonath S., Sluiter M., Kawazoe Y.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. P. 011203.
25. *Klein H., Kirschhoch C., Fuess H.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12345–12360.
26. *Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1138.
27. *Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П.* // Там же. 2005. Т. 79. С. 1927.
28. *Larin A.V., Hansenne C., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2005. V. 105. P. 839.
29. *Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P.* // J. Comp. Chem. Phys. JCC-06-0391. In press.
30. *Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. In press.
31. *Perrota A.J., Smith J.V.* // Acta Cryst. B. 1964. V. 17. P. 857.
32. *Kvick A., Smith J.V.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2356.
33. *Ficher K., Schramm V.* // Adv. Chem. Ser. 1971. V. 101. P. 250.
34. *Rouse R.C., Peacor D.R.* // Amer. Miner. 1986. V. 71. P. 1494.
35. *Artioli G., Smith J.V., Kvick A.* // Zeolites. 1989. V. 9. P. 377.
36. *Rinaldi R., Pluth J.J., Smith J.V.* // Acta Cryst. B. 1974. V. 30. P. 2426.
37. *Stahl K., Kvick A., Ghose S.* // Zeolites. 1989. V. 9. P. 303.
38. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 135. P. 263.
39. *Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C. et al.* CRYSTAL98 1.0. User's Manual. Torino. 1999.
40. *Gale J.D.* GULP 1.3, Royal Institution/Imperial Colledge, UK, 1992/1994.
41. *Saunders V.R., Freyria-Fava C., Dovesi V. et al.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. P. 629.
42. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 83. P. 70.
43. *Stone A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 233.
44. *Pisani C., Dovesi R., Roetti C.* Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems, N.Y.: Springer-Verlag, 1988.
45. *Kedzierski P., Sokalski W.A.* // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 1082.
46. *Spackman M.A.* // Ibid. 1996. V. 17. P. 1.
47. *Gard J.A., Tait J.M.* // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 825.
48. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
49. *Saadoune I., Corà F., Catlow C.R.A.* // J. Phys. Chem. B 2003. V. 107. P. 3003.
50. *Connoly M.L.* // Science. 1983. V. 221. P. 709.
51. *Whitehead C.E., Breneman C.M., Sukumar N., Ryan M.D.* // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 512.
52. *Stone A.J.* // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. P. 1128.
53. *Löwdin P.-O.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 365.
54. *Mayer I.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 209.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 600–605

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3+532.7+536.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗА В ВОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2007 г. А. Н. Вульфсон, О. О. Бородин

Московский государственный институт электроники и математики
Российская академия наук, институт проблем нефти и газа, Москва
E-mail: vulfson@ipug.ru, matan@miem.edu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2006 г.

Предложена однопараметрическая форма закона Генри, соответствующая растворению реальных газов в воде для достаточно широкого диапазона изменений температуры и давления. Термодинамический вывод закона Генри основан на модели неразбавленного газового раствора Вант-Гоффа. Развитый аналитический подход рассмотрен как одни из вариантов строгой термодинамической теории, обеспечивающих уточнение и обобщение уравнения Кричевского–Казарновского. Предложенная термодинамическая теория сопоставлена с экспериментальными данными по растворению метана и азота в воде.

При растворении газов в жидкости в области высоких давлений наблюдаются существенные отклонения от закона Генри. Первая эмпирическая модель, обобщающая закон Генри и устанавливающая пропорциональность между растворимостью и летучестью чистого газа, была предложена в [1]. При термодинамической постановке задачи о растворимости газа в воде [2, 3] следует выделить два случая: 1) растворимый газ имеет критическую температуру T_c больше температуры существования жидкой воды $T < T_c$; 2) растворимый газ имеет критическую температуру T_c меньше температуры существования жидкой воды $T > T_c$. В первом случае вычисление растворимости газа в воде реализуется на основе одного из вариантов метода VLE[1] (подробнее см. [2, 3]). Во втором случае растворимость газа в воде может быть определена либо по уравнению Кричевского–Казарновского [4], либо по уравнению Кричевского–Ильинской [5]. Однако, как было отмечено в [6], эти уравнения недостаточно обоснованы и носят полуэмпирический характер.

Термодинамический метод, разработанный в настоящей работе, ориентирован на второй случай. В основу предлагаемого подхода положена модель молекулярного раствора Вант-Гоффа произвольной концентрации, в котором растворитель предполагается неиспаряющим. Полученные результаты, основанные на условии фазового равновесия, приводят к общей форме закона Генри. Показано, что для растворов умеренной концентрации общая форма закона Генри редуцируется к однопараметрической форме, подобной уравнению Кричевского–Казарновского.

Уравнения состояния свободной газовой фазы. Для описания реальных газов с критической температурой ниже основного диапазона существования воды $0°C < t < 100°C$ целесообразно использовать вириальное разложение по степеням давления с четырьмя коэффициентами [7]

$$p v_g/RT = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3, \quad (1)$$

где p – давление, T – температура, v_g – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная; B', C' и D' – вириальные коэффициенты уравнения.

При вычислении вириальных коэффициентов $B'(T)$ и $C'(T)$ уравнения (1) для неполярных газов использован метод линейного разложения по фактору ацентричности (подробнее см. [8]). Вычисление $B'(T)$ и $C'(T)$ выполнено в соответствии с методикой [3]. Вириальный коэффициент $D'(T)$ подбирался так, чтобы минимизировать погрешность вычисления сжимаемости $Z = p v_g/RT$ согласно (1) по отношению к сжимаемости, рассчитанной по наиболее полному уравнению состояния WBRS (подробнее см. [9, 10]).

Вычисленные значения вторых, третьих и четвертых вириальных коэффициентов (1) для азота N_2 и метана CH_4 в зависимости от температуры представлены в табл. 1.

Следует подчеркнуть, что в указанных температурных диапазонах уравнение (1) корректно для азота в области $0 < p < 500$ атм, а для метана – в области $0 < p < 250$ атм. При использовании большего числа коэффициентов предел корректности вириального уравнения может быть расширен.

[1] VLE – аббревиатура от английских слов Vapor Liquid Equilibrium.

Пусть $\varphi_g(T, p)$ – молярная энергия Гиббса чистого газа, идентичная его химическому потенциалу. Тогда в условиях изотермии при фиксированном значении T

$$\varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0) = \int_{p_0}^{p} v_g dp, \qquad (2)$$

где p_0 – фиксированное значение давления. Определим также летучесть газа $f(T, p)$, полагая, что

$$\ln\frac{f(T, p)}{f(T, p_0)} = \frac{\varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0)}{RT}, \qquad \lim_{p\to 0}\frac{f(T, p)}{p} = 1. \qquad (3)$$

Подставляя (1) в (3), с учетом (2), получим

$$f(T, p) = p\exp\left[B'(T)p + \frac{1}{2}C'(T)p^2 + \frac{1}{3}D'(T)p^3\right]. \qquad (4)$$

Соотношение (4) представляет явное выражение летучести газа с вириальным уравнением состояния (1).

Уравнение состояния чистой воды и растворенного газа. Пусть N_w и N_{gs} – число молей воды и газа, растворенного в жидкости; v_w и v_{gs} – молярные объемы воды и растворенного газа. Чтобы не усложнять изложение малосущественными деталями, будем считать далее, что вода абсолютно несжимаема, т.е. $v_w = \text{const}$.

Введем концентрацию растворенного газа в мольных долях $c = N_{gs}/N_w$. Очевидно, что молекулы растворенного газа занимают весь предоставленный объем раствора V_s, величину которого можно отождествить с объемом чистой воды, так что

$$V_s = N_w v_w, \quad N_{gs} v_{gs} = N_w v_w, \quad v_{gs} = v_w/c. \qquad (5)$$

Согласно соотношениям (5), газ растворяется в воде без увеличения объема жидкости, что соответствует модели растворения Гуггенгейма по типу "абсолютного поглощения" (подробнее см. [11]).

Описание молекулярных растворов произвольной концентрации реализуется в рамках общего уравнения состояния типа [12]

$$\frac{\pi^* v_w}{RT} = cX(\pi^*), \quad \lim_{\pi^*\to 0} X(\pi^*) = 1, \qquad (6)$$

где $X(\pi^*) > 0$ – функция, известная из теоретических соображений либо экспериментальных данных. Очевидно, что для предельно разбавленных растворов при $c \ll 1$ и $X(\pi^*) = 1$ уравнение (6) переходит в известное уравнение Вант-Гоффа. В условиях растворения (5) уравнение состояния раствора Вант-Гоффа произвольной концентрации (6) примет вид, идентичный уравнению квазиидеального газа

Таблица 1. Значения вторых, третьих и четвертых вириальных коэффициентов в зависимости от температуры для азота и метана

T, K	$B' \times 10^3$, атм$^{-1}$	$C' \times 10^6$, атм$^{-2}$	$D' \times 10^9$, атм$^{-3}$
	Азот		
298.1	−0.17837	2.42359	−1.1
323.1	0.00674	2.02472	−1.2
348.1	0.13916	1.68310	−1.14
373.1	0.23495	1.39902	−1.0
	Метан		
293.1	−1.85292	0.84430	18.0
313.1	−1.44572	1.43726	11.0
333.1	−1.12607	1.69439	7.0
353.1	−0.87196	1.76662	4.0

$$\pi^* v_{qs}/RT = X(\pi^*). \qquad (7)$$

Для класса растворов Вант-Гоффа произвольной концентрации (6) удобно ввести функцию "осмотической активности" растворенного вещества $x(\pi^*)$, форма которой определяется соотношениями

$$\frac{d}{d\pi^*}\ln x(\pi^*) = \frac{1}{\pi^*}X(\pi^*), \quad \lim_{\pi^*\to 0}\frac{x(\pi^*)}{\pi^*} = 1. \qquad (8)$$

Существенно, что, в соответствии с (8), "осмотическая активность" раствора Вант-Гоффа произвольной концентрации $x(\pi^*)$ зависит только от осмотического давления π^*. При бесконечном разбавлении $\pi^* \longrightarrow 0$ "осмотическая активность" стремится к осмотическому давлению раствора $x(\pi^*) \longrightarrow \pi^*$. С учетом (8) уравнение Вант-Гоффа для раствора произвольной концентрации в форме (7) примет вид

$$v_{qs} = RT\frac{d}{d\pi^*}\ln x(\pi^*). \qquad (9)$$

Известно, что в растворе Вант-Гоффа химический потенциал растворенного вещества выражается формой, аналогичной полученной для энергии Гиббса чистого газа. При этом термодинамический потенциал растворенного газа как компонента водного раствора задается соотношением $\varphi_{gs} = \varphi_{gs}(T, \pi^*)$. Следовательно, в изотермических условиях для умеренного разбавленного раствора Вант-Гоффа (6) с учетом (9) получим

$$\varphi_{gs}(T, \pi^*) - \varphi_{gs}(T, \pi_0^*) = \int_{\pi_0^*}^{\pi^*} v_{gs} d\pi^* = RT\int_{\pi_0^*}^{\pi^*}\frac{d}{d\pi^*}\ln x(\pi^*)d\pi^* = RT\ln\frac{x(\pi^*)}{x(\pi_0^*)}, \qquad (10)$$

где π_0^* – фиксированное при данной температуре значение осмотического давления. Таким образом, "осмотическая активность" $x(\pi^*)$, соответствующая (8), оказывается пропорциональной классической активности Льюиса.

Конструктивный пример реализации умеренно разбавленного раствора Вант-Гоффа – раствор с вириальным уравнением состояния. Ограничиваясь разложением (7) с двумя вириальными коэффициентами, получим

$$\frac{\pi^* v_{gs}}{RT} = 1 + \frac{\pi^*}{p_w^0}, \quad X(\pi^*) = 1 + \frac{\pi^*}{p_w^0}, \quad x(\pi^*) = \pi^* \exp\left(\frac{\pi^*}{p_w^0}\right), \tag{11}$$

где p_w^0 – постоянный параметр, имеющий размерность давления. Очевидно, что $1/p_w^0$ является аналогом второго вириального коэффициента в разложении уравнения состояния реального газа (1) по степеням давления. В условиях растворения (5) однопараметрическое вириальное уравнение (11) переходит в следующую форму:

$$\frac{\pi^*}{p_w^0} = \frac{\varepsilon c}{1 - \varepsilon c}, \quad \varepsilon = \frac{RT}{p_w^0 v_w}, \tag{12}$$

где ε – безразмерная функция температуры. Подобное соотношение использовалось для описания эффекта гидратации растворенного вещества (подробнее см. [13]). Равенство (12) удобно выразить через псевдоконцентрацию c^*, полагая, что

$$c^* = c/(1 - \varepsilon c), \quad \pi^* = \varepsilon p_w^0 c^*. \tag{13}$$

Следует подчеркнуть, что вириальный параметр p_w^0 в уравнениях (12), (13) является неизвестной величиной и в рамках термодинамической теории может быть определен только исходя из эксперимента.

Условие фазового равновесия и общая форма закона Генри для неразбавленного раствора Вант-Гоффа. Концентрацию растворенного газа будем определять из термодинамического условия фазового равновесия между свободным газом и газом, растворенным в воде. В приближении неиспаряющей жидкости это уравнение имеет форму

$$\varphi_{gs}(T, \pi^*) = \varphi_g(T, p), \tag{14}$$

Очевидно, что подобное уравнение имеет место и при $p = p_0$.

Вычитая полученное уравнение из (14), запишем основное термодинамическое равенство в форме термодинамических потенциалов Планка

$$\frac{\varphi_{gs}(T, \pi^*) - \varphi_{gs}(T, \pi_0^*)}{RT} = \frac{\varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0)}{RT}, \tag{15}$$

где $\pi_0^* = \pi^*(T, p_0)$ – зависящее от температуры осмотическое давление газа, соответствующее давлению p_0. Подставляя в (15) равенства (3) и (10), найдем, что

$$\frac{f(T, p_0)}{x(\pi_0^*)} x(\pi^*) = f(T, p). \tag{16}$$

Переходя к пределу при $p_0 \longrightarrow 0$ в равенстве (16), получим

$$\left\{\lim_{p_0 \to 0} \frac{f(T, p_0)}{x(\pi_0^*)}\right\} x(\pi^*) = f(T, p). \tag{17}$$

Не опираясь на конкретные формы уравнений состояния свободных газов и газовых растворов в неиспаряющей жидкости, определим параметр Генри $H(T)$, полагая, что

$$H(T) = \lim_{p \to 0} \frac{p}{c(T, p)}. \tag{18}$$

Используя определение летучести (3) и учитывая, что при $p \longrightarrow 0$ равновесная концентрация $c(T, p) \longrightarrow 0$, в соответствии с (8), (13) запишем следующие пределы:

$$\lim_{p \to 0} \frac{f(T, p)}{p} = 1, \quad \lim_{p \to 0} \frac{c(T, p)}{c^*(T, p)} = 1, \quad \lim_{p \to 0} \frac{\pi^*(T, p)}{c^*(T, p)} = \frac{RT}{v_w}, \quad \lim_{p_0 \to 0} \frac{x^*(T, p)}{\pi^*(T, p)} = 1. \tag{19}$$

С учетом (18) и (19) можно утверждать, что

$$\lim_{p \to 0} \frac{f(T, p)}{c^*(T, p)} = \lim_{p \to 0}\left[\frac{f(T, p)}{p} \frac{p}{c(T, p)} \frac{c(T, p)}{c^*(T, p)}\right] = H(T), \tag{20}$$

$$\lim_{p \to 0} \frac{f(T, p)}{x^*(T, p)} = \lim_{p \to 0}\left[\frac{f(T, p)}{c^*(T, p)} \frac{c^*(T, p)}{\pi^*(T, p)} \frac{\pi^*(T, p)}{x^*(T, p)}\right] = \frac{v_w}{RT} H(T). \tag{21}$$

Подстановка (21) в (17) приводит к соотношению

$$\frac{v_w}{RT} H(T) x(\pi^*) = f(T, p). \tag{22}$$

Соотношение (22) представляет собой общую форму закона Генри для растворения реального газа в воде в приближении отсутствия испарения при условии, что растворенный газ образует умеренно разбавленный раствор Вант-Гоффа (6). Согласно (22), осмотическая активность газа в растворе $x(\pi^*)$ оказывается пропорциональной

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (26) при растворе азота и метана в воде (δ – отклонение)

Газ	t, °C	a_H	b_H	c_H	d_H	δ
N_2	1–73	162.723	–8435.7	–21.5655	–0.00843921	0.94
CH_4	2–80	181.516	–9114.8	–25.0467	0.000143485	1.8

летучести свободного газа $f(T, p)$. В частности, для предельно разбавленного раствора Вант-Гоффа $x(\pi^*) = \pi^*$ в соответствии с (8), и, следовательно,

$$H(T)c = f(T, p). \qquad (23)$$

Уравнение (23) было, по-видимому, впервые предложено в [1].

Однопараметрическая форма закона Генри. В специальном случае уравнения состояния (11) общая форма закона Генри (22) редуцируется к виду

$$\ln\frac{f(T, p)}{\pi^*(T, p)} = \frac{1}{p_w^0}\pi^*(T, p) + \ln\frac{v_w}{RT}H(T). \qquad (24)$$

Преобразуем (24) с учетом (13), тогда

$$\begin{cases} \ln\dfrac{f(T, p)}{c^*(T, p)} = \varepsilon(T)c^*(T, p) + \ln H(T), \\ c^*(T, p) = \dfrac{c(T, p)}{1 - \varepsilon(T)c(T, p)}, \quad \varepsilon(T) = \dfrac{RT}{p_w^0 v_w}. \end{cases} \qquad (25)$$

Соотношение (25) представляет однопараметрическую форму закона Генри, соответствующую растворению реального газа в воде с образованием неразбавленного раствора Вант-Гоффа с вириальным уравнением состояния (11).

Термодинамическая теория утверждает, что в ограниченном температурном диапазоне зависимость параметра Генри $H(T)$ от температуры должна быть аппроксимирована соотношением

$$\ln H = a_H + b_H/T + c_H \ln T + d_H T. \qquad (26)$$

Значения коэффициентов уравнения (26) для азота и метана определены по экспериментальным данным в [14] и приведены в табл. 2.

Сопоставление однопараметрической формы закона Генри с экспериментальными данными. Пусть T_0, p_0 – постоянные, соответствующие нормальным условиям, т.е. температуре 25°C и давлению 1 атм. Тогда согласно однопараметрической форме закона Генри (25), получим

$$\begin{cases} \ln\dfrac{f(T, p)}{f(T_0, p_0)}\dfrac{c^*(T_0, p_0)}{c^*(t, p)} = \varepsilon(T)c^*(T, p) - \\ -\left[\ln\dfrac{H(T)}{H(T_0)} - \varepsilon(T_0)c^*(T_0, p_0)\right], \\ c^*(T, p) = \dfrac{c(T, p)}{1 - \varepsilon(T)c(T, p)}, \quad \varepsilon(T) = \dfrac{RT}{p_w^0 v_w}. \end{cases} \qquad (27)$$

Для упрощения записи используем следующие символы: $c_{00} = c(T_0, p_0)$, $c_{00}^* = c^*(T_0, p_0)$, $f_{00} = f(T_0, p_0)$, $H_0 = H(T_0)$, $\varepsilon_0 = \varepsilon(T_0)$.

С учетом принятых обозначений уравнение (27) примет вид[2]

$$\ln\frac{f}{f_{00}}\frac{c_{00}^*}{c^*} = (\varepsilon c_{00}^*)\frac{c^*}{c_{00}^*} - \left(\ln\frac{H}{H_0} - \varepsilon_0 c_{00}^*\right). \qquad (28)$$

Пусть $c = c(T, p)$ – известный дискретный набор экспериментальных данных. По измеренным значениям температуры, давления и концентрации можно вычислить f и c^*. Величина c_{00} известна из таблиц растворения, приведенных в [3]; величина f_{00} определяется согласно (4); значения H/H_0 известны из таблиц [14]. Представим экспериментальные данные о растворимости газов в графической форме при различных температурах и давлениях. В соответствии с (28), по вертикальной оси отложим величину $y = \ln(fc_{00}^*/f_{00}c^*)$, по горизонтальной – величину $x = c^*/c_{00}^*$. Выполнение однопараметрического закона Генри (28) с малой погрешностью означает, что при заданной температуре все экспериментальные точки располагаются вблизи семейства прямых с угловым коэффициентом εc_{00}^* и смещением $\ln(H/H_0) - \varepsilon_0 c_{00}^*$. Варьируя величину ε_0, можно подобрать семейство прямых (28) так, чтобы минимизировать отличие теоретических значений от измеренных величин концентрации растворенного газа. Экспериментальные данные о растворимости азота и метана в воде приведены в [14] и представлены в табл. 3.

[2] Неявное уравнение (28) может быть решено итерационным методом, в котором в качестве нулевого приближения естественно принять закон Генри. Тогда первое приближение (28) соответствует соотношению, в котором величина c^*/c_{00}^* заменена на относительное давление p/p_0. Полученное таким образом первое приближение представляет аналог уравнения Кричевского–Казарновского [6].

Таблица 3. Мольные растворимости азота и метана в воде ($c \times 10^3$), в зависимости от температуры и давления

p, МПа	Азот			Метан			
	298.1 K	323.1 K	348.1 K	293.1 K	313.1 K	331.1 K	353.1 K
2.53	0.279	0.219	0.204	0.602	0.482	0.393	0.361
5.07	0.541	0.428	0.397	1.204	0.883	0.747	0.691
10.13	1.015	0.812	0.760	1.951	1.566	1.365	1.261
15.2	–	–	–	2.529	2.048	1.815	1.702
20.27	1.812	1.469	1.391	3.035	2.449	2.208	2.112
25.33	–	–	–	3.372	2.786	2.513	2.401
30.4	2.458	2.035	1.938		3.099	2.802	2.722
40.53	–	–	–		3.653	3.348	3.188
50.66	3.566	2.987	2.877		3.983	3.677	3.581
60.8	–	–	–		4.328	4.047	3.918
81.06	4.925	4.192	4.065				
101.33	5.741	4.916	4.765				

На рис. 1 и 2 представлены данные табл. 3 о растворимости азота и метана, а также теоретические прямые (28) с параметрами $c_{00} = 1.19 \times 10^{-5}$, $\varepsilon_0 = 80$ для N_2 и $c_{00} = 2.48 \times 10^{-5}$, $\varepsilon_0 = 40$ для CH_4. Видно, что выражение (28) адекватно описывает расположение шести точек каждого из изучаемых газов на представленных экспериментальных изотермах сорбции. Таким образом, согласно табл. 3 однопараметрический закон Генри (28) для азота выполняется в температурном диапазоне $25°C < t < 75°C$ вплоть до давлений $p = 500$ атм, а для метана – в температурном диапазоне $10°C < t < 80°C$ вплоть до давлений $p = 250$ атм. При больших значениях давления отклонение термодинамической теории от экспериментальных данных, по-видимому, связано с несовершенством вириального уравнения в форме (1).

Таким образом, предложенная модель газового раствора Вант-Гоффа произвольной концентрации может быть эффективно использована для построения как общей, так и однопараметрической форм закона Генри, соответствующих

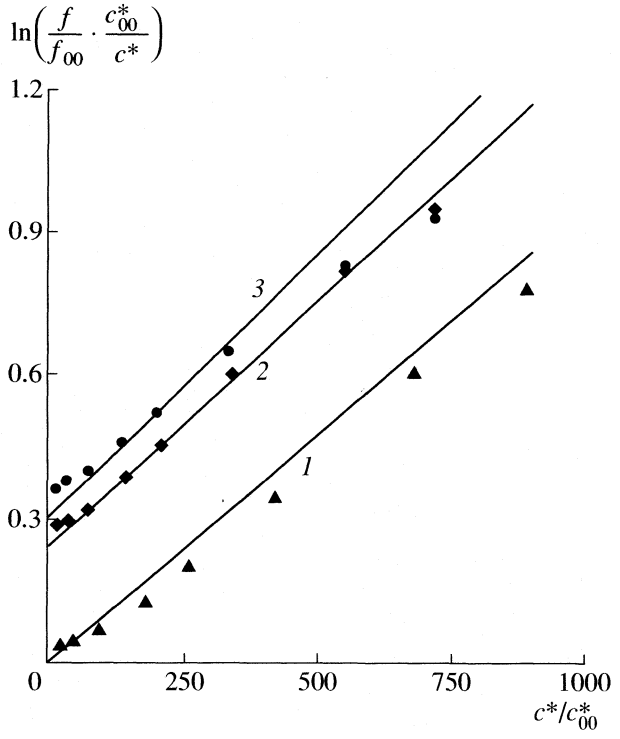


Рис. 1. Зависимости растворимости азота N_2 в воде, соответствующие однопараметрическому закону Генри (28) при $c_{00} = 1.19 \times 10^{-5}$ и $\varepsilon_0 = 80$; экспериментальные данные [14] при 25 (*1*), 50 (*2*) и 75°C (*3*).

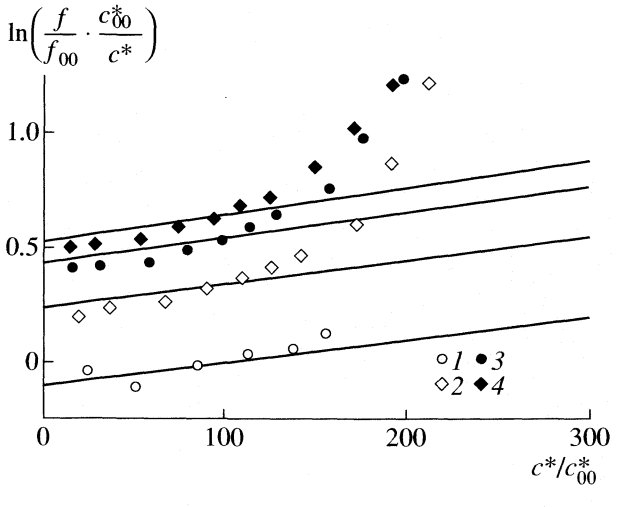


Рис. 2. Зависимости растворимости метана CH_4 в воде, соответствующие однопараметрическому закону Генри (28) при $c_{00} = 2.48 \times 10^{-5}$ и $\varepsilon_0 = 40$; экспериментальные данные [14] при 20 (*1*), 40 (*2*), 60 (*3*) и 80°C (*4*).

растворению реальных газов в воде для достаточно широкого диапазона изменений температуры и давления. Выполненные расчеты убедительно демонстрируют выводы работы для растворения газов, обладающих низкими критическими температурами и не способных к конденсации в температурном диапазоне существования воды. Развитый аналитический подход следует рассматривать как один из вариантов строгой термодинамической теории, обеспечивающих уточнение и общение уравнений Кричевского–Казарновского [4] и Кричевского–Ильинской [5].

Авторы выражают глубокую признательность А.Н. Дмитриевскому за ряд консультативных замечаний и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weibe R., Gaddy W.L., Heins G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 947.
2. *Van Ness H.C., Abbott M.M.* Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions with Application to Phase Equilibria / N.Y.: Mc. Graw Hill. Book Company, 1982. 482 p.
3. *Walas S.M.* Phase Equilibira in Chemical Engineering. Boston–London–Toronto: Butterworth Publishers, 1985; *Уэлес С.М.* Фазовые равновесия в химических технологиях // М.: Мир, 1989. Ч. 1, Ч. 2. 662 с.
4. *Кричевский И.Р., Казарновский Я.С.* // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. С. 1320.
5. *Кричевский И.Р., Ильинская А.А.* // Там же. 1945. Т. 19. № 12. С. 621.
6. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гостехтеориздат, 1956. 507 с.
7. *Hirchfielder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. J. Willey and Sons. Inc. N.Y.: Chapman and L.: Hall Lim. 1954. 980 p.; *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 939 с.
8. *Pitzer K.S., Curl R.F.* (Jr.) // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2369.
9. *Benedict M., Webb G.B., Rubin L.C.* // Chem. Eng. Progress. 1951. V. 47. № 8. P. 419.
10. *Starling K.E.* Fluid Thermodynamics Properties for Light Petroleum Systems. N.Y.: Culf Publishing Company, 1973.
11. *Guggenheim E.A.* Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. L.: Methuem & Co. Ltd, 1933; *Гуггенгейм.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.; М.: ГНТИ Хим. лит., 1941. 187 с.
12. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
13. *Moelwin-Hughes E.A.* Physical Chemistry. L.; N.Y.; Paris: Pergamon Press, 1961; *Мелвин-Хьюз Э.М.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 520 с.
14. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 170 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 606–614

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНТРОПИЙ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ, ВОЗМОЖНЫХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПАРОФАЗНОМ ОСАЖДЕНИИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ III–V ГРУПП

© 2007 г. А. Ю. Тимошкин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: alextim@AT11692.spb.edu

Поступила в редакцию 21.02.2006 г.

Обобщены результаты квантово-химического моделирования возможных газофазных реакций в процессах химического парофазного осаждения бинарных соединений элементов III–V групп. Показано, что современные расчетные методы позволяют получить термодинамические характеристики газофазных процессов, адекватно согласующиеся с экспериментальными данными. Сделан вывод, что использование квантово-химических расчетов позволяет оценить возможность и определить температурные условия образования олигомерных интермедиатов в ходе процессов осаждения, предсказать возможность синтеза новых стержневидных неорганических полимеров и развить концепцию прекурсоров для направленного синтеза III–V-композитов.

Бинарные соединения элементов III–V групп и композиты на их основе широко используются в современной микроэлектронике в качестве светодиодов, лазеров, элементов солнечных батарей. Один из методов синтеза таких соединений – химическое парофазное осаждение (CVD – chemical vapor deposition). В общем случае процесс осаждения описывает следующая реакция:

$$R_3M(г) + YH_3(г) = MY(тв.) + 3RH(г),$$

где M – элемент III группы, Y – элемент V группы, R – органический радикал или галоген.

Несмотря на огромное число экспериментальных работ по синтезу соединений элементов III–V групп методом CVD, газофазные реакции в процессах химического осаждения остаются сравнительно малоизученными. В большинстве ранних исследований $A^{III}B^{V}$ методом CVD полагали, что процесс осаждения протекает исключительно по радикальному или диссоциативному механизму (рис. 1а), основными интермедиатами являются адсорбированные молекулы RM и YH, а реакция между ними на поверхности подложки приводит к осаждению твердого MY [1, 2]. Однако в последние годы экспериментальные данные свидетельствуют о протекании процессов ассоциации и образования наночастиц непосредственно в газовой фазе при осаждении GaAs [3, 4], AlN [5–9], GaN [8–12]. Это позволяет расширить схему процессов осаждения с учетом образования донорно-акцепторных (ДА) комплексов R_3MYH_3 и протекания процессов элиминирования RH с сохранением связи M–Y:

$$R_3MYH_3(г) = R_2MYH_2(г) + RH(г) =$$

$$= RMYH(г) + 2RH(г).$$

Олигомеризация (полимеризация) координационно-ненасыщенных соединений R_2MYH_2 и RMYH и последующая агрегация олигомеров приводят к образованию наночастиц (рис. 1б). Идентификация олигомерных интермедиатов $[R_2MYH_2]_m$, $[RMYH]_n$ и определение их термодинамических характеристик представляют существенные экспериментальные сложности, затрудняющие выбор оптимальных условий проведения процесса осаждения. В такой ситуации квантово-химические расчеты являются доступным и зачастую единственным способом получения термодинамических данных. Отметим также, что квантово-химические методы позволяют получить согласованную картину термодинамических свойств, в то время как экспериментальные данные, полученные различными методами, зачастую противоречивы.

Нами было проведено систематическое исследование влияния природы элементов III и V групп и заместителей R на термодинамику диссоциативных и ассоциативных процессов в парах [13–33]. В настоящей работе обобщены полученные в этих работах результаты и представлена концепция направленного синтеза III–V-композитов с использованием ассоциатов и кластеров в качестве прекурсоров.

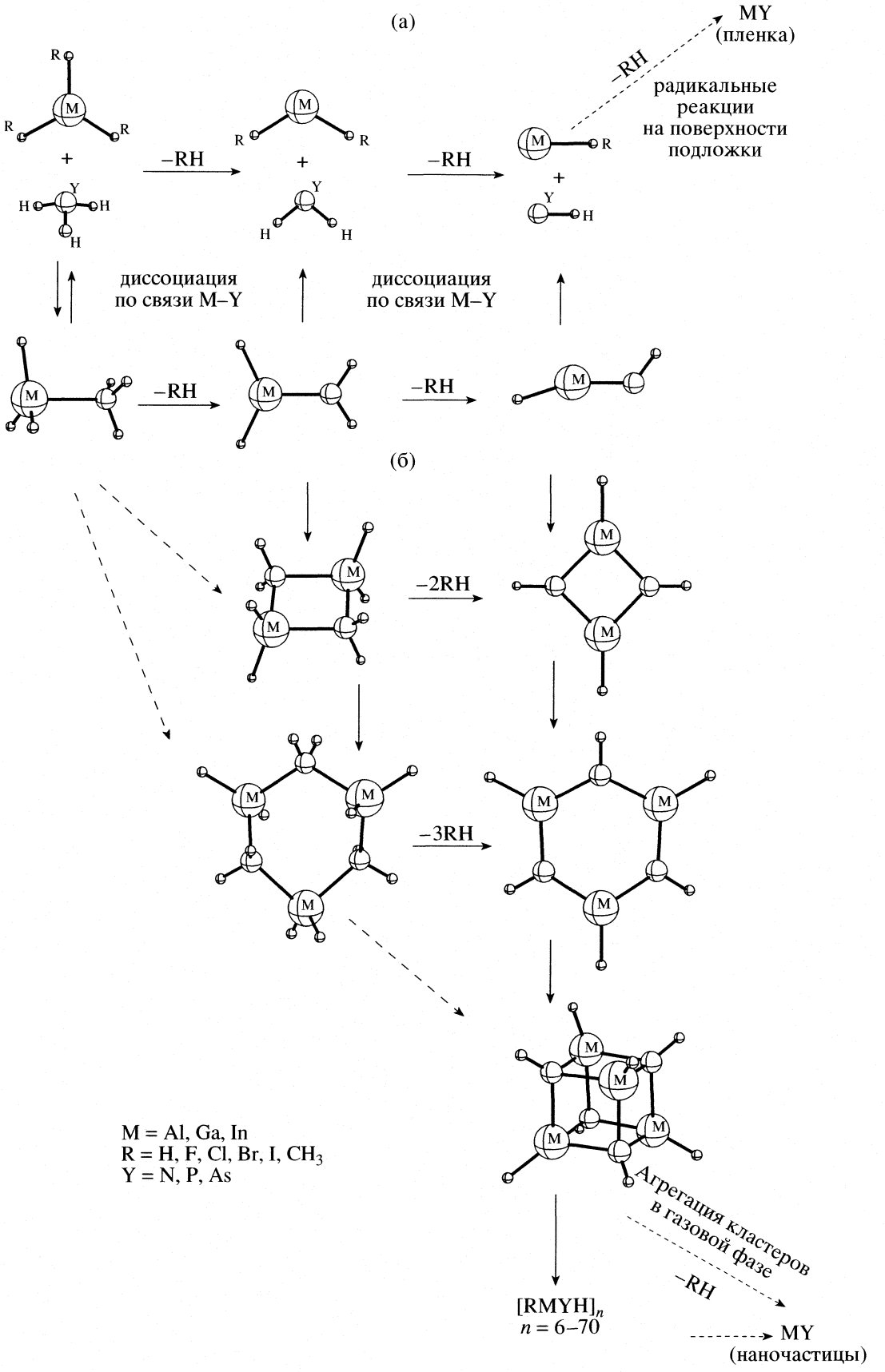


Рис. 1. Схема процессов диссоциации (а) и ассоциации (б) в ходе химического парофазного осаждения MY.

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных методом B3LYP/LANL2DZ(*d*, *p*) и экспериментальных термодинамических характеристик процесса (I)

M	R	$-\Delta H^\circ_{298}$, кДж/моль		$-\Delta S^\circ_{298}$, Дж/(моль K)	
		B3LYP	опыт	B3LYP	опыт
Al	F	255.9	250.7 ± 7.9	16.1	15.6 ± 0.05
	Cl	207.2	211.7 ± 10.7	16.1	15.9 ± 0.06
	Br	205.6	211.2 ± 22.3	16.1	16.1 ± 0.11
	I	191.7	220.4 ± 22.3	15.6	15.6 ± 0.40
Ga	F	211.1	173.5 ± 17.9	15.8	15.0 ± 0.03
	Cl	192.6	204.8 ± 14.3	15.5	15.8 ± 0.05
	Br	197.2	215.4 ± 14.3	15.6	16.0 ± 0.06
	I	191.0	224.7 ± 21.9	15.3	15.9 ± 0.06
In	F	199.0	136.2 ± 17.8	15.7	14.4 ± 0.05
	Cl	194.3	192.5 ± 10.3	15.5	15.4 ± 0.05
	Br	205.8	215.7 ± 14.2	15.7	15.9 ± 0.09
	I	203.9	230.4 ± 14.2	15.5	–

Примечание. Экспериментальные значения получены расчетом с использованием данных из [45].

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При проведении квантово-химических расчетов один из ключевых моментов – выбор расчетного метода и базисного набора. Подробное сопоставление возможностей различных квантово-химических методов для расчета термодинамических характеристик проведено в [34, 35]; для неорганических и координационных соединений такое сопоставление проведено в работе [36]. Современные квантово-химические методы позволяют в принципе достичь спектроскопическую точность (1 $см^{-1}$), однако их применение весьма ресурсозатратно и ограничено молекулами с небольшим числом атомов. Поскольку одна из задач работы – систематическое исследование сложных олигомерных молекул, то мы остановили свой выбор на теории функционала плотности в форме гибридного трехпараметрического функционала B3LYP [37, 38], являющегося в настоящей момент одним из стандартных функционалов для термохимии. Среднее абсолютное отклонение рассчитанных методом B3LYP энтальпий образования от экспериментальных для 147 молекул из G2/97 тестового набора составляет 13 кДж/моль, максимальное – 84 кДж/моль [35]. При этом метод B3LYP существенно менее ресурсозатратен по сравнению с высокоуровневыми ab initio методами и может быть применен к достаточно большим молекулярным системам.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием стандартного пакета программ Gaussian 94 [39] и Gaussian 98 [40] в Центре вычислительной квантовой химии университета Джорджии (США) и Университете Марбурга (Германия). В работе использовали базисный набор с эффективным потенциалом остова LANL2DZ(*d*, *p*), который состоит из стандартного базисного набора LANL2DZ [41–43], дополненного поляризующими *d*- и *p*-функциями со следующими экспонентами: *d* – для B 0.6, Al 0.4, Ga 0.16, In 0.16, N 0.8, P 0.5, As 0.25, F 0.8, Cl 0.56, Br 0.25, I 0.15 и *p* – для H 1.0. Для ряда соединений использовали полноэлектронный базисный набор pVDZ [44]. Для всех соединений проводили полную оптимизацию геометрии с последующим колебательным анализом; все структуры отвечали минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Сопоставление расчетных и экспериментальных термодинамических характеристик проводили для ряда модельных реакций. Для малых молекул галогенидов использовали реакцию обмена

$$MH(г) + HR(г) = MR(г) + H_2(г), \qquad (I)$$

где M = Al, Ga, In; R = F, Cl, Br, I [30]. Расчетные и экспериментальные характеристики представлены в табл. 1. Среднее абсолютное отклонение для стандартной энтальпии составляет 21 кДж/моль, а для энтропии – 0.4 Дж/(моль K). Наибольшие отклонения наблюдаются для иодидных и фторидных систем, результаты расчета хлоридных и бромидных соединений находятся в гораздо лучшем согласии с экспериментом.

При обсуждении ассоциативных процессов существенным становится описание термодинамики диссоциации ДА-комплексов по связи M–Y. Теоретическое исследование ДА-комплексов с аммиаком проведено в работах [14, 15], а комплексы с пиридином исследовались в [49, 50]. Как показывает сопоставление расчетных и экспериментальных данных (табл. 2), среднее абсолютное отклонение для энтальпии диссоциации составляет 11 кДж/моль, а для энтропии диссоциации 14 Дж/(моль K), что согласуется с литературными данными о точности метода B3LYP [35]. В работе [15] отмечено, что рассчитанные и экспериментальные значения энергии Гиббса хорошо совпадают даже в тех случаях, когда рассчитанные и экспериментальные значения энтальпий и энтропий диссоциации расходятся достаточно сильно. Тот факт, что рассчитанные методом B3LYP термодинамические характеристики модельных реакций находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными, позволяет рекомендовать метод B3LYP для исследования термодинамики газофазных процессов.

Таблица 2. Сопоставление рассчитанных методом B3LYP и экспериментальных термодинамических характеристик процесса диссоциации донорно-акцепторных комплексов

Процесс	$\Delta H°$, кДж/моль		$\Delta S°$, Дж/(моль K)	
	B3LYP	опыт	B3LYP	опыт
$AlCl_3NH_3 = AlCl_3 + NH_3$	156.7 [15]	137.1 ± 5.9 [46]	136.1 [15]	120.4 ± 6.3 [46]
$AlBr_3NH_3 = AlBr_3 + NH_3$	148.3 [15]	143.8 ± 4.6 [46]	135.2 [15]	140.9 ± 6.3 [46]
$AlI_3NH_3 = AlI_3 + NH_3$	141.3 [15]	134 (оценка [47])	136.5 [15]	–
$GaCl_3NH_3 = GaCl_3 + NH_3$	137.8 [15]	134.2 ± 2.5 [46]	127.3 [15]	141.3 ± 3.8 [46]
$GaBr_3NH_3 = GaBr_3 + NH_3$	125.4 [15]	137.1 ± 0.8 [46]	123.7 [15]	157.6 ± 2.5 [46]
$GaMe_3NH_3 = GaMe_3 + NH_3$	75.6 [17]	68.2 ± 2.1 [48]	166.0 [17]	135.6 ± 5.0 [48]
$InCl_3NH_3 = InCl_3 + NH_3$	134.3 [15]	112.1 ± 5.4 [46]	141.3 [15]	117.5 ± 7.1 [46]
$InBr_3NH_3 = InBr_3 + NH_3$	123.8 [15]	114.1 ± 4.3 [46]	142.2 [15]	129.6 ± 8.4 [46]
$AlCl_3py = AlCl_3 + py$	157.5 [49]	166 ± 6 [52]	142.1 [49]	–
$AlI_3py = AlI_3 + py$	133.4 [49]	156 ± 7 [53]	146.2 [49]	146 ± 9 [53]
$GaCl_3py = GaCl_3 + py$	138.4 [50]	141 ± 8 [54]	137.0 [50]	–
$GaCl_3pyz = GaCl_3 + pyz$	111.3 [51]	124.2 ± 2.8 [51]	134.0 [51]	133.6 ± 2.6 [51]
$GaCl_3ppy = GaCl_3 + ppy$	157.1 [49]	159.4 [55]	158.2 [49]	–
$GaI_3py = GaI_3 + py$	112.5 [50]	124 ± 7 [56]	145.2 [50]	143 ± 7 [56]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние природы центральных атомов M и Y, количества и природы заместителей R на прочность связи M–Y в ряду мономерных соединений R_xMYH_x (x = 3, 2, 1)

Как видно из рис. 1, протекание процессов ассоциации означает сохранение связи M–Y, в то время как радикальный путь подразумевает разрыв такой связи. Поэтому сопоставление энергии связи M–Y в ряду соединений R_xMYH_x (x = 1, 2, 3) представляет существенный интерес. В качестве параметра, наиболее близкого к энергии ДА-связи, принята энтальпия диссоциации соединений в газовой фазе:

$$R_xMYH_x(г) = R_xM(г) + YH_x(г).$$

Значения стандартных энтальпий процессов диссоциации приведены в табл. 3 на примере соединений с R=H. Видно, что после элиминирования одной молекулы RH от донорно-акцепторных комплексов, энергия связи M–Y существенно возрастает. Этот рост во многом обусловлен тем, что продукты диссоциации R_2M и YH_2 являются радикальными частицами, весьма склонными к рекомбинации. Таким образом, соединения R_2MYH_2 достаточно стабильны по отношению к разрыву связи M–Y. Так как атомы металла и пниктогена в данных соединениях координационно-ненасыщенны, они обладают склонностью к полимеризации (олигомеризации) в газовой фазе. Действительно, синтезированные амидосоединения существуют в парах в виде ди- и тримерных молекул. Элиминирование следующей молекулы RH приводит к понижению прочности связи M–Y, однако ее энергия существенно больше энергии ДА-связи в исходных комплексах. Таким образом, наблюдается общая тенденция понижения прочности связи в ряду $x = 2 > x = 1 > x = 3$.

Для всех соединений R_xMYH_x (x = 3, 2, 1) энтальпия диссоциации уменьшается в рядах Al > Ga > In, N ≫ P > As. Алюминийсодержащие соединения обладают повышенной стабильностью, причем наиболее стабильны соединения со связью Al–N.

Влияние природы заместителей R на прочность связи M–Y в ряду ДА-комплексов R_3MYH_3 обсуждалось в работах [14, 15]; для амидосоединений – в [19–22] и для имидосоединений – в [30]. В настоящей работе проиллюстрируем вляние заместителей на примере системы со связью Ga–N,

Таблица 3. Стандартные энтальпии диссоциации (кДж/моль) соединений H_xMYH_x по связи M–Y, метод B3LYP/LANL2DZ(d, p)

MY	x = 3	x = 2	x = 1
AlN	112	439	339
GaN	92	391	281
InN	83	336	204
AlP	45	266	211
GaP	36	251	159
InP	30	224	126
AlAs	34	248	192
GaAs	27	234	127
InAs	22	212	101

Таблица 4. Стандартные энтальпии (кДж/моль) диссоциации соединений $R_xGaNR'_x$ по связи галлий–азот

R	R'	$x = 3$	$x = 2$	$x = 1$
CH_3	CH_3	59	313	196
H	CH_3	88	321	200
CH_3	H	76	378	264
H	H	100, 92*	382, 391*	266, 281*
F	H	153*	377*	168*
Cl	H	137, 137*	345, 366*	150, 175*
Br	H	125*	354*	178*
I	H	115*	344*	184*

* Значения получены методом B3LYP/LANL2DZ(*d*, *p*), остальные – методом B3LYP/pVDZ.

наиболее подробно изученной теоретически [14, 15, 17–23, 29, 30]. Значения стандартных энтальпий диссоциации суммированы в табл. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что влияние природы заместителя различно для соединений с разным числом заместителей x. Для ДА-комплексов (x = 3) энтальпии диссоциации уменьшаются в ряду F > Cl > Br > I > H > CH_3; для соединений R_2GaNH_2 ($x = 2$) они убывают в ряду H ≥ CH_3 ≥ F > > Cl > Br > I, причем наблюдается некое выравнивание энтальпий диссоциации: если для ДА-комплексов разность между максимальным и минимальным значением составляла 90 кДж/моль, то для R_2GaNH_2 соединений она составляет всего 45 кДж/моль. При переходе к RGaNH соединениям ($x = 1$) эта разность снова возрастает до 110 кДж/моль, а энтальпии диссоциации уменьшаются в ряду H ≥ CH_3 > I > Br > Cl > F.

Таким образом, при уменьшении x от 3 до 1 происходит обращение ряда устойчивости, для $x = 1$ гидридные и метильные заместители приводят к наибольшим энтальпиям диссоциации. Отметим, что различие между гидридными и метильными производными невелико. Это позволяет использовать гидридные системы в качестве модельных для металлоорганических производных [17, 18, 29]. Ожидается, что выводы, полученные при рассмотрении модельных соединений с R = H, будут справедливы и для их металлоорганических аналогов.

Конкуренция процессов ассоциации и диссоциации

При рассмотрении возможности протекания процессов ассоциации в парах, ключевым представляется конкуренция двух процессов: диссоциации ДА-комплексов с разрывом связи M–Y

$$R_3MYH_3(г) = MR_3(г) + YH_3(г) \qquad (1)$$

и элиминирования RH с сохранением этой связи. Поскольку соединения R_2MYH_2 имеют координационно-ненасыщенные атомы M и Y, то следует учесть возможность их димеризации или тримеризации:

$$R_3MYH_3(г) = (1/2)[R_2MYH_2]_2(г) + RH(г), \qquad (2)$$

$$R_3MYH_3(г) = (1/3)[R_2MYH_2]_3(г) + RH(г). \qquad (3)$$

Анализ зависимости энергии Гиббса процессов (1)–(3) от температуры позволил разделить все изученные системы на три группы. Зависимости энергии Гиббса процессов (1)–(3) от температуры для этих групп схематически представлены на рис. 2. Для каждой конкретной системы положение линий определяется природой металла, пниктогена и заместителей R, но их взаимное расположение (друг относительно друга и относительно прямой $\Delta G^\circ_T = 0$) в пределах каждой группы остается неизменным.

Для систем с R = H, CH_3 M = Al, Ga, In, Y = N, P, As (рис. 2а) изменение энергии Гиббса для процессов (2), (3) всегда меньше нуля, и образование ди- и тримерных молекул термодинамически разрешено во всем интервале температур. При пониженных температурах образование олигомеров более термодинамически выгодно, чем диссоциация ДА-комплекса на компоненты, однако при повы-

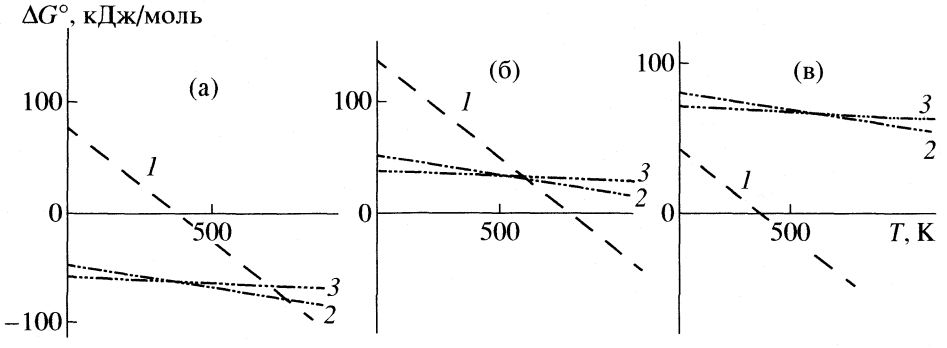


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса процессов (1)–(3) от температуры; M = Al, Ga, In; а: R = H, CH_3; Y = N, P, As; б: R = = F, Cl, Br, I; Y = N; в: R = F, Cl, Br, I; Y = P, As.

шении температуры процесс диссоциации становится доминирующим. Температуры, при которых диссоциация ДА-комплекса становится более выгодной, для систем с R=H приведены в табл. 5

Таким образом, процессы ассоциации термодинамически выгодны до 750–780 K для фосфор- и мышьяксодержащих систем, а для азотсодержащих систем – до 1300 K. В случае алюминийсодержащих систем температуры существенно больше, что указывает на бóльшую стабильность алюминийсодержащих олигомеров.

Исследование механизма процессов элиминирования метана проведено в работах [57–59]. Барьеры для элиминирования CH_4 невелики и составляют (кДж/моль) для Me_3AlNH_3 31 и 12, для Me_3GaNH_3 62 и 48, для Me_3InNH_3 58 и 42 для моно- и бимолекулярного механизма соответственно. Таким образом, кинетика не противоречит возможности протекания процессов ассоциации.

Для систем с R = F, Cl, Br, I M = Al, Ga, In, Y = N (рис. 2б) изменение энергии Гиббса для процессов (2), (3) больше нуля, и образование ди- и тримерных молекул термодинамически запрещено в широком интервале температур. При повышении температуры процесс диссоциации по ДА-связи (1) становится термодинамически разрешенным раньше, чем процессы элиминирования (2), (3). Поэтому процессы (2), (3) в данных системах термодинамически невыгодны.

Для систем с R = F, Cl, Br, I M = Al, Ga, In, Y = P, As (рис. 2в) изменение энергии Гиббса для процессов (2), (3) больше нуля, и во всем интервале температур они более термодинамически невыгодны, чем процесс (1), разрешенный при повышенных температурах. Таким образом, для этих систем процессы олигомеризации в парах термодинамически запрещены.

Тот факт, что для гидридных систем и металлоорганических прекурсоров процессы ассоциации термодинамически выгодны, позволяет перейти к рассмотрению процессов элиминирования второй молекулы RH с образованием имидосоединений.

Имидосоединения: стержневидные олигомеры и полимеры

Формальным результатом элиминирования RH от амидосоединений $[R_2MYH_2]_{2,3}$ является образование серии имидосоединений $[RMYH]_n$, химия которых подробно отражена в [60]. Соединения с n = 1, 2, 3 имеют координационно-ненасыщенные атомы металла и пниктогена и склонны к дальнейшей полимеризации. Наименьший олигомер с координационно-насыщенными атомами металла и пниктогена – тетрамер, имеющий структуру кубана. Термодинамические характеристики процессов олигомеризации имидосоединений с n = 1–6, а также процессов их образования из ДА-

Таблица 5. Температуры, при которых $\Delta G^\circ_T(1) = \Delta G^\circ_T(2)$ для систем с R = H

Система	T, K	Система	T, K	Система	T, K
Al–N	1840	Al–P	970	Al–As	910
Ga–N	1380	Ga–P	780	Ga–As	750
In–N	1300	In–P	840	In–As	870

комплексов подробно представлены в работе [30]. Образование гетерометаллических кубанов обсуждается в работе [27]. Отметим, что высокая экзотермичность процессов ассоциации указывает на возможность получения олигомеров с большими значениями n. Анализ возможных изомеров для n = 7–16 позволил установить, что наиболее выгодны стержневидные структуры с n = 7, 10, 13, 16 [26, 32, 33].

Для обсуждения возможности образования олигомеров в парах удобно рассмотреть процесс их генерации из соответствующих гидридов:

$$H_3M(г) + YH_3(г) = (1/n)[HMYH]_n(г) + 2H_2(г). \quad (4)$$

Зависимость энергии Гиббса процесса (4) при 1000 K от степени олигомеризации n представлена на рис. 3. Видно, что для всех рассмотренных систем начиная с n = 2 энергии Гиббса процесса (4) меньше нуля. Образование олигомеров с бóль-

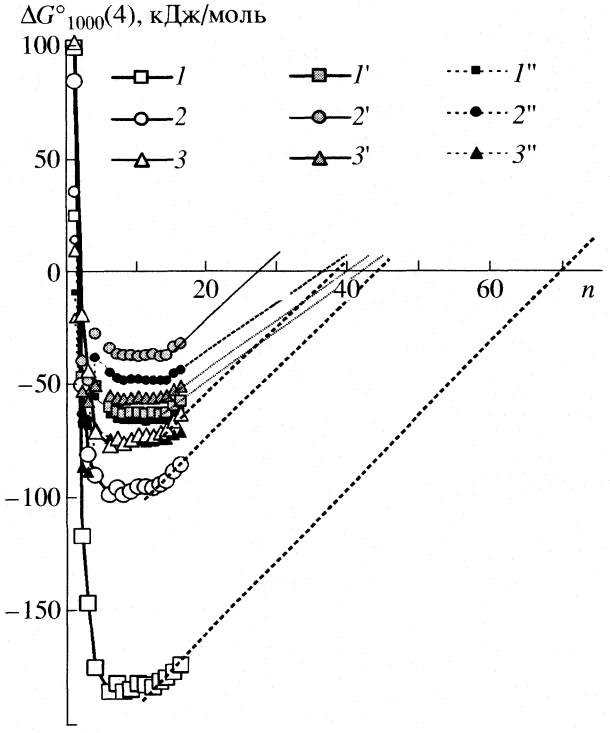


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса процесса (4) от степени олигомеризации n, метод B3LYP/LANL2DZ(d, p); M = Al(*1*–*1*"), Ga(*2*–*2*") и In (*3*–*3*"), Y = N(*1*–*3*), P(*1*'–*3*') и As(*1*"–*3*").

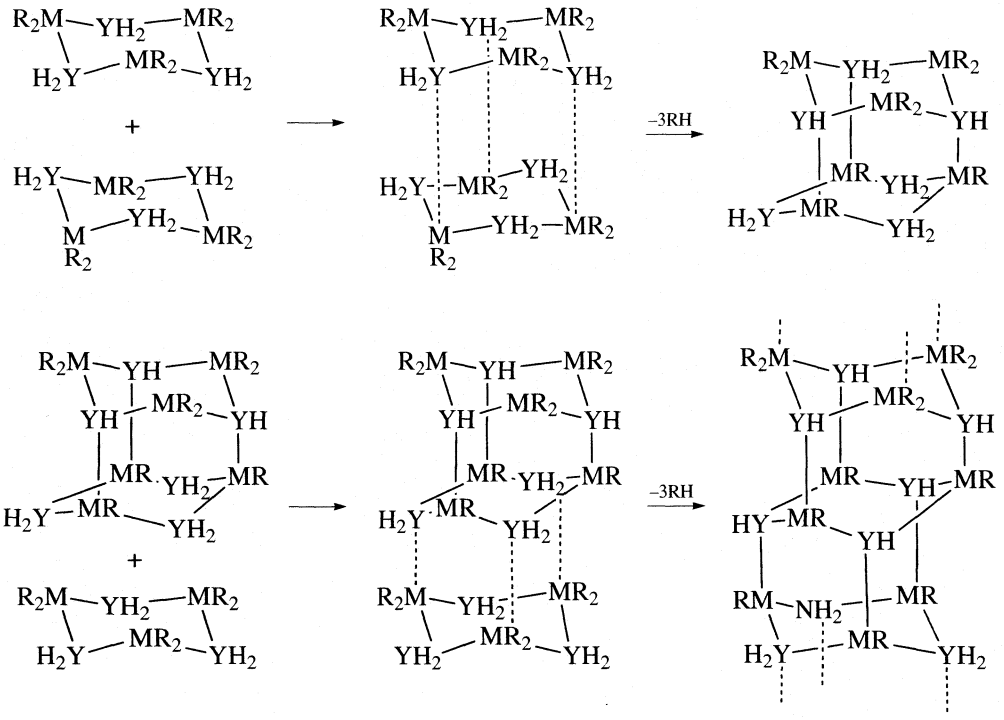


Рис. 4. Схема образования стержневидных неорганических полимеров $[RMYH]_n$ из амидотримеров $[R_2MYH_2]_3$.

шим значением n энтропийно невыгодно, однако оно достаточно выгодно энергетически. Экстраполяция зависимости энергии Гиббса от n до пересечения с прямой $\Delta G^\circ_{1000} = 0$ приводит к оценке максимально возможной степени олигомеризации в парах, которая меняется от $n = 25$ (система Ga–P) до $n = 70$ (система Al–N). При понижении температуры значения ΔG°_T процесса (4) становятся более отрицательными, а максимально возможная степень олигомеризации n возрастает, что позволило предсказать существование нового класса неорганических стержневидных полимеров, остов которых образован последовательным сопряжением циклов M_3Y_3 [32, 33]. Результаты расчетов позволили предложить схему возникновения таких полимеров за счет последовательной конденсации тримерных циклов $[R_2MYH_2]_3$ (рис. 4). Синтез предсказанных нами [29] неорганических стержневидных олигомеров $[RGaNH]_n$ был недавно осуществлен экспериментально [61].

Побочные реакции имидосоединений с R=CH_3 – образование циклов и кластеров, содержащих металл, азот и углерод, – исследовались в [16, 24, 28]. Показано, что внедрение углерода в остов кластера – термодинамически разрешенный процесс и может быть одной из причин экспериментально наблюдаемого загрязнения образующихся нитридов углеродом.

Прекурсоры для синтеза III–V-композитов. Теоретические основы

Как показывают квантово-химические расчеты, процессы ассоциации с образованием имидосоединений термодинамически разрешены, что позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую генерацию наночастиц в ходе процессов химического осаждения. Протекание процессов ассоциации с сохранением ДА-связи открывает возможность использования соединений, содержащих разные атомы металла как прекурсоров (исходных веществ) для синтеза нанокомпозитов типа $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ с контролируемой (заранее заданной) стехиометрией.

Для того чтобы соединение было хорошим прекурсором для синтеза композитов, оно должно удовлетворять следующим условиям: содержать различные атомы металла в заранее заданном соотношении, иметь прочную связь металл–азот (что обеспечивает контроль стехиометрии), обладать достаточной летучестью и иметь легко удаляемые терминальные группы.

На основании квантово-химических расчетов в качестве таких прекурсоров можно рекомендовать имидокластеры, содержащие разные атомы металла (рис. 5а). Теоретическое рассмотрение гетероциклов (“неорганических бензолов”), содержащих различные металлы, проведено в работе [25], а тетрамерных смешанных кубанов – в работе [27]. Показана принципиальная возможность

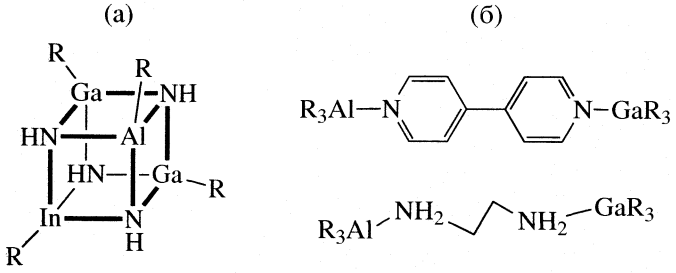


Рис. 5. Структуры потенциальных прекурсоров для синтеза III–V нанокомпозитов; а – тетрамерные имидокластеры $R_4AlGa_2InN_4H_4$, б – донорно-акцепторные комплексы AlR_3–4,4'bipy–GaR_3 и AlR_3–en–GaR_3.

синтеза данных соединений. Другими перспективными прекурсорами являются ДА-комплексы с полидентатными азот-донорными лигандами, способными координировать две или более различных акцепторных молекулы (рис. 5б). Теоретические и экспериментальные исследования модельных ДА-комплексов с 4,4-бипиридилом [62, 63], пиразином [51] и тетраметилэтилендиамином [64] доказали принципиальную возможность существования комплексов различных металлов в парах. Теоретические предсказания рядов устойчивости комплексов совпали с полученными экспериментально по данным масс-спектрометрии [62].

Таким образом, термодинамическая выгодность процессов ассоциации в парах позволяет предложить путь синтеза композитов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ заданного состава в виде наночастиц непосредственно в газовой фазе. Перспективными прекурсорами являются неорганические гетероциклы и имидокластеры, а также прочные ДА-комплексы с различными акцепторами (рис. 5). Дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование подобных соединений представляет существенный практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке администрации С.-Петербурга (грант № PD05-1.3-71) и фонда Александра фон Гумбольдта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tirtowidjojo M., Pollard R.* // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 108.
2. *Breiland W., Coltrin M.E., Creighton J.R. et al.* // Mater. Sci. Engineering. 1999. V. R24. P. 241.
3. *Sercel P.C., Saunders W.A., Atwater H.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 696.
4. *Vahala K.J., Saunders W.A., Tsai C.S. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. P. 1660.
5. *Egashira Y., Kim H.J., Komiyama H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. P. 2009.
6. *Kim H.J., Egashira Y., Komiyama H.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2521.
7. *Kim H.J., Egashira Y., Komiyama H.* // Chem. Vap. Deposition. 1992. V. 1. P. 20.
8. *Creighton J.R., Breiland W.G., Coltrin M.E., Pawlowski R.P.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2626.
9. *Demchuk A., Simpson S., Koplitz B.* // Electrochem. Soc. Proc. 2001. V. 13. P. 389.
10. *Thon A., Kuech T.F.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 55.
11. *Demchuk A., Porter J., Koplitz B.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 8841.
12. *Demchuk A., Simpson S., Koplitz B.* // Ibid. 2003. V. 107. P. 1727.
13. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 5668.
14. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Шефер Г.Ф.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 7. С. 1138.
15. *Timoshkin A.Y., Suvorov A.V., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 5687.
16. *Тимошкин А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 377.
17. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3240.
18. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // Ibid. 2001. V. 105. P. 3249.
19. *Timoshkin A.Y.* // Electrochem. Soc. Proc. 2001. V. 13. P. 25.
20. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 222. P. 170.
21. *Timoshkin A.Y.* // Phosph. Sulf. Silicon and Relat. Elem. 2001. V. 168. P. 275.
22. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Шефер Г.Ф.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 1. С. 10.
23. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 738.
24. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Chem. Record. 2002. V. 2. P. 319.
25. *Timoshkin A.Y., Frenking, G.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 60.
26. *Timoshkin A.Y.* // Inorg. Chem. Commun. 2003. V. 6. P. 274.
27. *Timoshkin A.Y.* // Solid State Electr. 2003. V. 47. P. 543.
28. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 9998.
29. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Ibid. 2004. V. 126. P. 12141.
30. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 3080.
31. *Timoshkin A.Y.* // Phosph. Sulf. Silicon and Relat. Elem. 2004. V. 179. P. 707.
32. *Тимошкин А.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 8. С. 1328.
33. *Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 843.
34. *Computational Thermochemistry.* Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics / Ed. by K.K. Irikura, D.J. Frurip. W.: ACS, 1997. 470 p.
35. Quantum-mechanical prediction of thermochemical data // Ed. by J. Cioslowski. L.: Kluwer Academic Publishers, 2001. 252 p.

36. *Тимошкин А.Ю.* // Физические методы исследования неорганических веществ / Под ред. А.Б. Никольского. М.: Академия, 2006. С. 392–415.
37. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
38. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
39. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN 94 Revision C. 3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1995.
40. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN 98 Revision A. 3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1998.
41. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
42. *Wadt W.R., Hay P.J.* // Ibid. 1985. V. 82. P. 284.
43. *Hay P.J., Wadt W.R.* // Ibid. 1985. V. 82. P. 299.
44. *Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.* // Ibid. 1992. V. 97. P. 2571.
45. Electronic database "Thermal Constants of Substances" / Ed. by V.S. Yungman. Version 28.05.2003. Internet: http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl@show = welcome.html.
46. *Трусов В.И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1974. 16 с.
47. *Суворов А.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1977. 32 с.
48. *Creighton J.R., Wang G.T.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 133.
49. *Litvinenko A.S., Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2465.
50. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Шефер Г.Ф.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1250.
51. *Тимошкин А.Ю., Березовская Е.А., Суворов А.В., Мишарев А.Д.* // Там же. 2005. Т. 75. № 8. С. 1239.
52. *Григорьев А.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1987. 16 с.
53. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 12. С. 1980.
54. *Ершов С.Д.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1982. 16 с.
55. *Greenwood N.N., Perkins P.G.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 1145.
56. *Тимошкин А.Ю., Григорьев А.А., Суворов А.В.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 10. С. 1634.
57. *Tachibana A., Makino O., Tanimura S. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 1999. V. 176. P. 699.
58. *Nakamura K., Makino O., Tachibana A., Matsumoto K.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 611. P. 514.
59. *Makino O., Nakamura K., Tachibana A. et al.* // Appl. Surface Sci. 2000. V. 159. P. 374.
60. *Timoshkin A.Y.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2094.
61. *Kormos B.L., Jegier J.A., Ewbank P.C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 1493.
62. *Berezovskaya E.A., Timoshkin A.Yu., Sevastianova T.N. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 9561.
63. *Березовская Е.А., Севастьянова Т.Н., Тимошкин А.Ю. и др.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2004. Вып. 1. № 4. С. 47.
64. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д., Чинь К.* // Там же. 2006. Вып. 2. С. 37.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 615–619

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЭРБИЯ ПО ДАННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2007 г. Г. В. Гиричев*, С. А. Шлыков*, Н. И. Гиричева, А. В. Краснов*, И. О. Зябко*, Н. П. Кузьмина***, И. Г. Зайцева*****

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Ивановский государственный университет*

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

E-mail: girichev@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.02.2006 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара исследован процесс сублимации *трис*-гексафторацетилацетоната эрбия $Er(C_5O_2HF_6)_3$. Зарегистрированы группы ионов, содержащих один, два и три атома металла. Энтальпия сублимации мономерной, димерной и тримерной форм ΔH_s^0 (362 K) составляет 133 ± 4, 135 ± 7 и 139 ± 38 кДж/моль соответственно. Температура плавления $Er(C_5O_2HF_6)_3$ найдена равной 390 ± 2 K. Отмечено, что в паре, перегретом выше 430 K, олигомерных форм не наблюдается.

Гексафторацетилацетонаты металлов, $M(hfa)_n$ (где hfa, обозначаемый далее как L, является органическим лигандом состава CF_3–C(O)–CH–C(O)–CF_3), как правило, отличаются высокой летучестью [1]. В полной мере это относится и к *трис*-гексафторацетилацетонатам РЗЭ, хотя процесс парообразования этих соединений изучен мало.

В [2] при проведении синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента по изучению паров $Sc(hfa)_3$ установлено, что это соединение переходит в газовую фазу исключительно в виде мономеров.

Информация о термодинамике парообразования и составе газовой фазы имеется лишь для *трис*-hfa-комплексов иттрия и лантана [3, 4]. Авторами [3, 4] установлено, что в насыщенных парах $Y(hfa)_3$ и $La(hfa)_3$ представлены в виде мономерной и димерной форм. Найденные энтальпии сублимации мономерной и димерной форм этих соединений близки, но для комплекса лантана несколько больше, чем для иттрия.

Настоящая работа посвящена изучению состава пара и определению энтальпии сублимации *трис*-гексафторацетилацетоната эрбия, $Er(hfa)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат $Er(hfa)_3$ перед проведением масс-спектрометрического эксперимента был очищен вакуумной перегонкой при температуре 410–420 K и давлении 0.01 Top, после чего представлял собой сыпучий бледно-розовый порошок. Температура плавления препарата определена визуально в опыте с отпаянным в отвакуумированной стеклянной трубке образцом, который нагревался в масляной бане, и составила 390 ± 2 K. Проплавленный препарат приобретал желтовато-коричневый оттенок.

Сублимация $Er(hfa)_3$ изучена по второму закону термодинамики в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. При этом использованы монополярный масс-анализатор АПДМ-1, модифицированный для работы с молекулярными пучками и с диапазоном масс, расширенным до 2500 а.е.м. [5], а также серийный масс-спектрометр МИ-1201, переоборудованный для термодинамических исследований. Ионизация осуществлялась электронами с энергией 50 эВ. Для исследования насыщенного пара применялись эффузионные ячейки из нержавеющей стали Х18Н10Т с отношением площадь испарения/площадь эффузионного отверстия, равным 500 и 1000 для экспериментов на приборе АПДМ-1 и МИ-1201 соответственно. Температура эффузионных ячеек измерялась вольфрам-рениевыми термопарами ВР-5/20, прокалиброванными по точкам плавления олова, алюминия и серебра.

На приборе АПДМ-1 исследовалась область 1–2500 а.е.м, в то время как на приборе МИ-1201 удалось надежно изучить лишь диапазон массовых чисел вплоть до 1400. При этом в силу большего быстродействия прибора АПДМ-1 на нем изучены температурные зависимости большего числа ионов, чем на приборе МИ-1201.

Таблица 1. Масс-спектр насыщенного пара $Er(hfa)_3$, полученный на приборе АПДМ-1 при 366 K

Ион	*m/e*	$I_{отн}$
Мономерная группа		
$(ErLF–CF_2)^+$	343	14
$(ErL + F)^+$	393	8
$(ErL_2–CF_2)^+$	531	45
$(ErL_2)^+$	581	19
$(ErL_3–CF_3)^+$	720	15
$(ErL_3)^+$	789	23
Димерная группа		
$(Er_2L_2 + F_3)^+$	807	17
$(Er_2L_3 + 2F)^+$	994	19
$(Er_2L_4 + F)^+$	1182	23
$(Er_2L_5)^+$	1370	100
$(Er_2L_6–F)^+$	1558	11
Тримерная группа		
$(Er_3L_6 + F)^+$	1763	5
$(Er_3L_6F + 2CF_2)^+$	1863	4
$(Er_3L_7 + F)^+$	1970	4
$(Er_3L_7 + 4F)^+$	2030	2

Обозначения: *m/e* – массовое число, $I_{отн}$ – относительная интенсивность ионного тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектры, записанные на разных приборах в диапазоне 50–1500 а.е.м., согласуются друг с другом.

Прибор АПДМ-1. В масс-спектре насыщенного пара, изученного в области температур 344–379 K, обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов эрбия. В табл. 1 приведен масс-спектр, соответствующий температуре насыщенного пара 366 K. В связи с недостаточной разрешающей способностью масс-спектрометра и большими массами ионов ошибка в определении *e/m* ионов в области массовых чисел 500–1000 составляет 10–20 единиц и в области 1000–2000 может достигать 20–50 единиц. Массовые числа ионов вплоть до 1370 а.е.м. удалось определить с точностью до 2–3 а.е.м. посредством сопоставления масс-спектров, записанных на приборе АПДМ-1, с масс-спектрами с прибора МИ-1201, обладающего принципиально более высокой разрешающей способностью. В то же время ионы, представленные в табл. 1 как тримерная группа, охарактеризованы с отмеченной выше погрешностью определения массовых чисел.

Самый интенсивный в масс-спектре насыщенного пара ион имеет стехиометрию $Er_2L_5^+$ и происходит, как минимум, из димерной молекулы Er_2L_6. Измеримой интенсивностью обладают также и ионы $(Er_3L_6 + F)^+$, $(Er_3L_6F + 2CF_2)^+$ и $(Er_3L_7 + F)^+$. Поскольку диапазон массовых чисел прибора ограничен величиной 2500 а.е.м., можно утверждать, что насыщенный пар над $Er(hfa)_3$ содержит олигомерные формы как минимум тримерного состава.

На рис. 1 представлены графики $\ln(IT) = f(1000/T)$, характеризующие температурные зависимости ионных токов в масс-спектре насыщенного пара $Er(hfa)_3$ и относящиеся к группам ионов, содержащих один (а), два (б) и три (в) атома металла. Энтальпии сублимации, соответствующие этим температурным зависимостям, приведены в табл. 2.

Прибор МИ-1201. Масс-спектр насыщенного пара изучен в области температур 354–370 K при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Диапазон 2–800 а.е.м. исследовался при ускоряющем напряжении в ионном источнике 5 кВ. При охвате области массовых чисел вплоть до 1400 ускоряющее напряжение было снижено до 2.86 кВ. Разрешающая способность прибора позволяла определять массовые числа ионов с точностью 1 а.е.м. при ускоряющем напряжении 5 кВ и с точностью 5 а.е.м. при напряжении 2.86 кВ.

Зарегистрированы ионы, содержащие вплоть до двух атомов эрбия. Температурные зависимости ионных токов представлены на рис. 2а. Характер графиков полностью идентичен таковому для зависимостей, полученных на приборе АПДМ-1. В табл. 2 представлены энтальпии сублимации, соответствующие мономерной и димерной группам ионов.

Представленные на рис. 1, 2 функции $\ln(IT) = f(1000/T)$ хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, что характерно для процесса парообразования, протекающего в данном диапазоне температур без изменения агрегатного состояния конденсированной фазы. Поскольку максимальная температура в этих зависимостях составляла 379°C и, с учетом погрешности определения, не превышала найденную в описанном выше эксперименте температуру плавления 390 ± 2°C, данным процессом является сублимация.

Серьезной проблемой является отнесение зарегистрированных ионов к их молекулярным предшественникам. В масс-спектре присутствуют ионы, содержащие один, два и три атома металла сравнимой интенсивности. Примечательным является также то, что зависимости $\ln(IT) = f(1000/T)$ имеют близкий наклон для всех групп ионов (рис. 1, 2, табл. 2).

С целью определения состава пара и термической устойчивости молекулярных форм выполнены эксперименты с двойной двухтемпературной эффузионной ячейкой на приборе АПДМ-1. Перегретые пары изучались в области температур 330–475 K. Установлено, что с ростом температуры происходит снижение интенсивностей ионных токов, относящихся к формам, содержащим два и

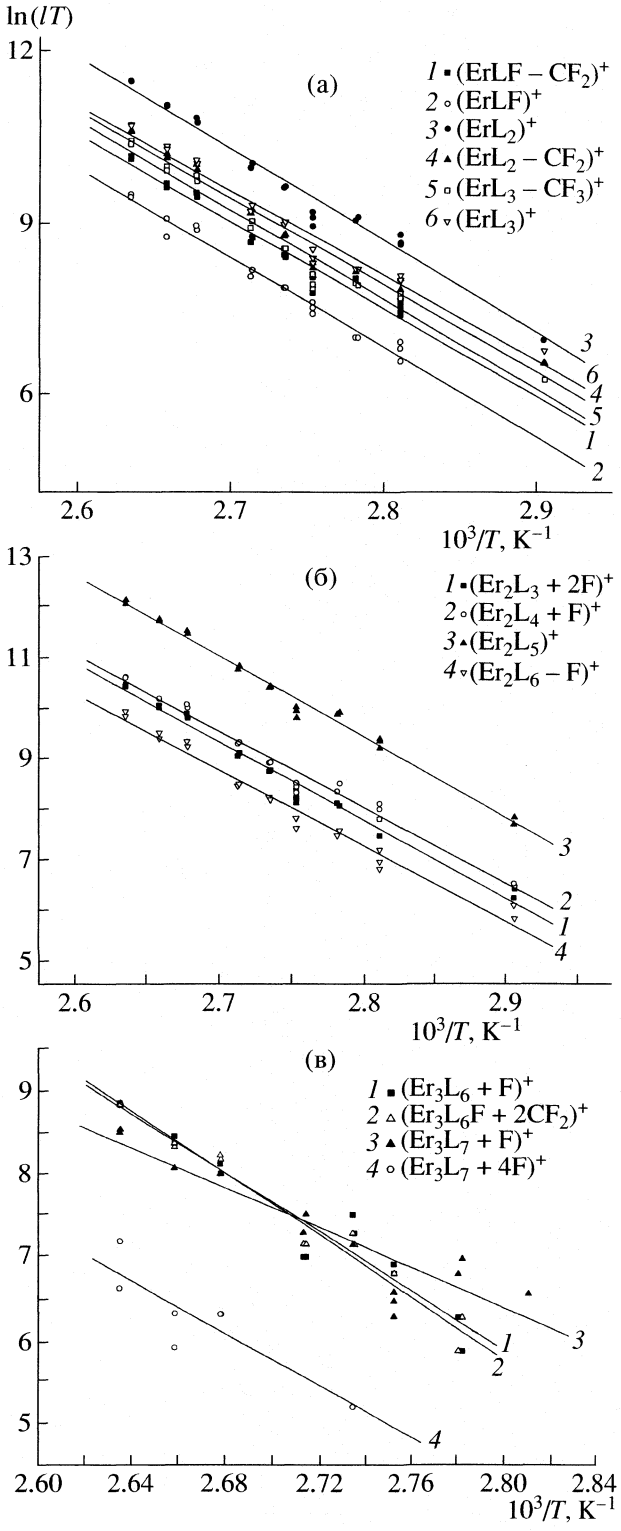


Рис. 1. Температурные зависимости токов ионов, в масс-спектре насыщенного пара над $Er(hfa)_3$ для мономерной (а), димерной (б) и тримерной (в) группы ионов. Прибор АПДМ-1.

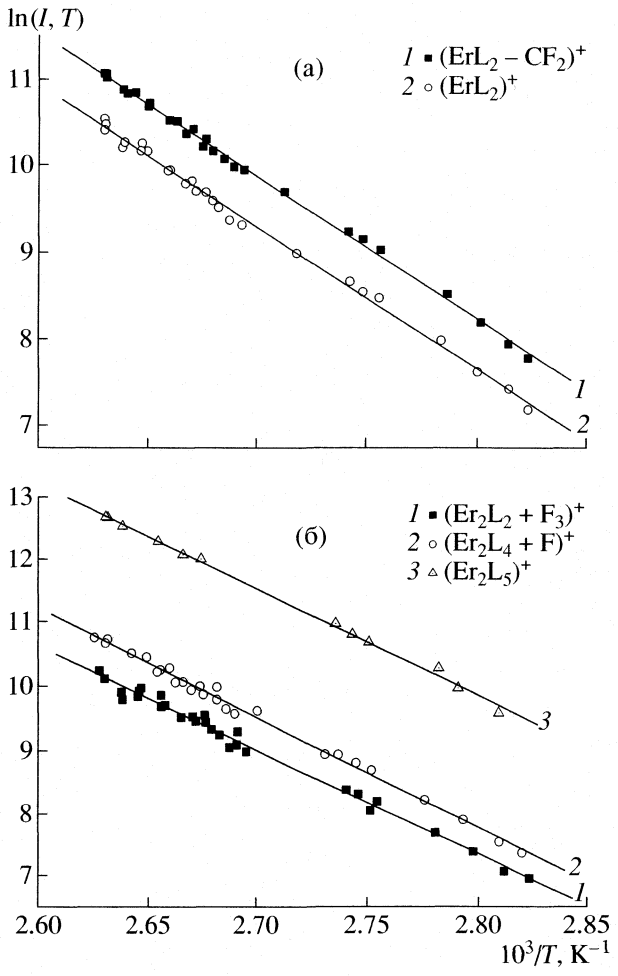


Рис. 2. Температурные зависимости токов ионов в масс-спектре насыщенного пара над $Er(hfa)_3$ для мономерной (а) и димерной (б) группы ионов. Прибор МИ-1201.

три атома металла, которые перестают существовать в газовой фазе при температурах камеры перегрева выше 430 K. Данное обстоятельство свидетельствует о низкой прочности олигомеров и не противоречит гипотезе об одновременном присутствии в насыщенном паре мономерной, димерной и тримерной молекулярных форм. Косвенное подтверждение этой гипотезы можно найти в работе [3], авторы которой с помощью кривых изотермического испарения доказали наличие в масс-спектре насыщенного пара *трис*-гексафторацетилацетоната иттрия мономерных и димерных молекул. Следует отметить, что в масс-спектре перегретого пара соотношение интенсивностей токов с одним атомом металла в указанном выше диапазоне температур остается практически неизменным. Это позволяет предположить, что ионы с одним атомом металла образуются преимущественно из мономеров. Развивая эту гипотезу, можно допустить, что ионы с двумя атомами металла имеют в качестве своего предшественника димеры, а с тремя атомами металла – тримеры. Однако справедливость последнего предположения имеет слабое экспериментальное

Таблица 2. Энтальпии сублимации мономерной, димерной и тримерной молекулярных форм (кДж/моль)

m/e	Молекулярная формула	$\Delta H_s^\circ(T)$	$\sigma(\Delta H_s)$	$\Delta H_s^\circ(T)$	$\sigma(\Delta H_s)$
		АПДМ-1 344–379 K		МИ-1201 354–370 K	
343	$(ErLF–CF_2)^+$	127.3	6.9	–	–
393	$(ErLF)^+$	130.6	4.9	–	–
531	$(ErL_2–CF_2)^+$	133.7	6.9	136.8	1.4
581	$(ErL_2)^+$	133.3	5.1	136.3	1.8
720	$(ErL_3–CF_3)^+$	130.3	6.9	–	–
789	$(ErL_3)^+$	123.5	5.4	–	–
		129.8[а]	*4.8*[б]	*136.6*[а]	*1.8*
			(133 ± 4)		
807	$(Er_2L_2 + F_3)^+$	–	–	136.4	2.5
994	$(Er_2L_3 + 2F)^+$	129.4	4.1	–	–
1182	$(Er_2L_4 + F)^+$	125.6	4.3	143.9	2.2
1370	$(Er_2L_5)^+$	133.1	3.6	139.5	2.4
1558	$(Er_2L_6–F)^+$	125.1	4.6	–	–
		128.9[а]	*5.7*[б]	*141.5*[а]	*6.6*[б]
			(135 ± 7)		
1763	$(Er_3L_6F)^+$	146.8	10.8	–	–
1863	$(Er_3L_6F + 2CF_2)^+$	154.6	7.7	–	–
1970	$(Er_3L_7F)^+$	99.2	11.0	–	–
2030	$(Er_3L_7 + 4F)^+$	130.5	32.5	–	–
		138.8[а]	*38.3*[б]	–	–

Примечание. Курсивом выделены средневзвешенные величины. В скобках приведены рекомендуемые значения; $\sigma(\Delta H_s)$ – стандартное отклонение $\sigma_{мнк}$, [а] – средневзвешенная величина $\Delta H_{s_{av}}^\circ$ для данной группы ионов, равная $\Sigma\Delta H_{s_i}^\circ w_i$. Вес измерения w_i рассчитывался по формуле: $w_i = \left(\sigma_i^2 \sum_i 1/\sigma_i^2\right)^{-1}$, где σ_i соответствует $\sigma_{мнк}$, [б] – погрешность в величине энтальпии сублимации для группы ионов принята равной 3σ, где $\sigma = \{(\Sigma\Delta H_{s_i}^\circ - \Delta H_{s_{av}}^\circ)^2/N(N-1)\}^{1/2}$.

подтверждение из-за низкой интенсивности тримерных ионов.

Принимая описанные выше предположения о происхождении ионов, для мономерной, димерной и тримерной форм $Er(hfa)_3$ можно рекомендовать величины энтальпии сублимации при температуре 362 K, полученные усреднением величин, найденных в двух независимых экспериментах, и равные 133 ± 4, 135 ± 7 и 139 ± 38 кДж/моль соответственно.

Отметим, что в группе тримерных ионов зависимость $\ln(IT)$ от обратной температуры для иона $(Er_3L_7F)^+$ имеет наклон, заметно отличающийся от наклонов для других ионов (рис. 1в). Однако энтальпия сублимации тримера, найденная по этому ионному току и равная 99 кДж/моль, в пределах утроенного стандартного отклонения согласуется с величинами энтальпии, найденными по зависимостям для других ионов тримерной группы. Поэтому результирующая величина энтальпии сублимации тримерной формы рассчитана как средневзвешенное значение по всем ионам тримерной группы (табл. 2).

Найденные величины энтальпии сублимации мономера и димера $Er(hfa)_3$ несколько превышают значения энтальпии сублимации мономерной (102 ± 7 кДж/моль) и димерной (117 ± 8 кДж/моль) форм *трис*-гексафторацетилацетоната лантана $La(hfa)_3$, рекомендуемых авторами [4]. Однако для установления надежных корреляций термодинамических характеристик в ряду *трис*-hfa-комплексов лантанидов и построения на их основе каких-либо предсказательных схем необходимо дальнейшее накопление материала.

Интересной особенностью зарегистрированных масс-спектров является то, что под действи-

ем электронного удара ($U_{иониз}$ = 50 В) высока вероятность образования ионов, в которых органические лиганды L или радикалы CF_3 в лиганде замещены на атомы фтора. Заметим, что согласно [4] для масс-спектра *трис*-гексафторацетилацетоната лантана, полученного при ионизирующем напряжении 80 В, замещение группы CF_3 атомом F не столь характерно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32661а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цыганова Е.И., Дягилева Л.М.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 334.
2. *Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.L. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 779. P. 23.
3. *Алиханян А.С., Малкерова И.П., Кузьмина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 969.
4. *Gleizes A., Julve M., Kuzmina N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. V. 5. P. 1169.
5. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // ПТЭ. 1986. № 4. С. 167.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 620–626

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1+536.412+531.756

СЖИМАЕМОСТЬ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ В СИСТЕМЕ ВОДА–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД ПРИ 278–323 K И ДАВЛЕНИЯХ ДО 100 МПа

© 2007 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Измерены коэффициенты сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$ бинарной системы вода–N,N-диметилформамид (ДМФА) во всей области концентраций при 278–323 K и давлениях до 100 МПа. Рассчитаны мольные парциальные коэффициенты сжимаемости и парциальные мольные объемы компонентов в смеси вода–ДМФА при указанных параметрах состояния. Обнаружено, что при всех давлениях на зависимости $k = f(x)$ (где x – мольная доля ДМФА в смеси) наблюдается минимум, который с повышением температуры смещается в область состава с меньшей концентрацией ДМФА. Найдено, что парциальный мольный объем воды при бесконечном разбавлении в ДМФА ($\bar{V}_1^\infty$) слабо зависит от давления; зависимость $\bar{V}_2 = f(x)$ проходит через глубокий минимум в области $x \sim 0.05$, и величина экстремума увеличивается с ростом давления или при понижении температуры.

Исследования объемных свойств бинарных водных растворов неэлектролитов наиболее информативны, если проводятся в широком температурном интервале и при воздействии давления, так как при этих условиях отчетливее проявляются структурные характеристики H_2O и особенности межмолекулярного взаимодействия вода–неэлектролит. Водные смеси амидов интересны благодаря близости их свойств к свойствам пептидов и белков – соединений, имеющих фундаментальное значение для всех жизненных процессов. Среди полярных апротонных растворителей N, N-диметилформамид (ДМФА) занимает особое место – для него характерны хорошие донорно-акцепторные свойства, высокие диэлектрические постоянные, слабая самоассоциация и реализация жидкого состояния в широком интервале температур и давлений.

Плотности системы H_2O–ДМФА были изучены при атмосферном давлении [1–17], в то же время результаты аналогичных исследований водных растворов ДМФА при высоких давлениях в литературе представлены крайне скудно. Объемные свойства данной системы при давлениях до 100 МПа и при 278.15 и 288.15 K были опубликованы нами ранее [18, 19]. Сжимаемость системы H_2O–ДМФА при давлении до 150 МПа и при 298.15 K во всем интервале составов была изучена в [20, 21]. Кроме того, была изучена сжимаемость ДМФА при давлении до 200 МПа при 298.15 K [22] и при 288.15, 298.15 и 313.15 K и давлениях до 275 МПа [23]. Результаты наших измерений и полученные в указанных работах совпадают в пределах погрешности измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе обсуждаются результаты измерения сжимаемости бинарной смеси вода–ДМФА во всей области составов при T = 278.15–323.15 K и давлениях от атмосферного (p_0 = 1.013 МПа) до 100 МПа и приводятся данные k при значениях 298.15, 308.15 и 323.15 K (данные по сжимаемости при 278.15 и 288.15 K в том же интервале давлений нами приведены ранее [17, 18]). Сжимаемость представлена как

$$k = (v_0 - v)/v_0, \qquad (1)$$

где v_0 и v – удельные объемы системы H_2O–ДМФА соответственно при p_0 = 0.101 МПа и давлении p.

Коэффициенты сжимаемости k измеряли на сконструированной нами установке [24–26]. Для каждых значений составов и температур измеряли 12–15 значений изменений объема, по которым рассчитывали коэффициент сжимаемости.

Полученные величины k каждого состава были описаны уравнением в зависимости от давления

$$k = A_0 + A_1 p + A_2 p^2 + A_3 p^3 \qquad (2)$$

и представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (3) и стандартное отклонение $s(k)$ в смеси вода–ДМФА при $T = 298$–323.15 K и давлениях до 100 МПа (x – мольная доля ДМФА)

x	T, K	$A_0 \times 10^5$	$A_1 \times 10^4$, МПа$^{-1}$	$-A_2 \times 10^6$, МПа$^{-2}$	$A_3 \times 10^{10}$, МПа$^{-3}$	$s(k) \times 10^5$
0.00	298.15	−1.639	4.4925	0.5979	3.9136	1.51
	308.15	0.21372	4.4067	0.5848	4.3843	0.17
	323.15	0.64200	4.3826	0.6097	5.9564	0.52
0.05	298.15	1.7665	4.0248	0.5223	5.8249	1.46
	308.15	0.85014	4.1001	0.5590	6.5207	0.70
	323.15	0.061007	4.2481	0.5807	4.0295	0.05
0.10	298.15	1.4463	3.8655	0.4741	2.0578	1.19
	308.15	−0.3660	4.0481	0.5855	6.0419	0.30
	323.15	−0.4107	4.2803	0.6404	5.7182	0.33
0.15	298.15	1.3779	3.8956	0.5156	2.4794	1.21
	308.15	1.8842	4.0766	0.5730	2.5996	1.55
	323.15	−1.941	4.4126	0.7337	8.2098	1.60
0.20	298.15	2.1677	3.9010	0.3509	10.760	5.34
	308.15	2.1758	4.2530	0.8017	14.916	1.79
	323.15	−3.221	4.6407	1.029	26.735	2.65
0.30	298.15	4.3302	4.3096	0.8507	16.383	3.73
	308.15	−1.492	4.6661	1.198	33.981	1.73
	323.15	−3.028	5.0140	1.136	22.895	2.66
0.40	298.15	−0.3168	4.6881	1.142	29.776	0.26
	308.15	−2.931	5.0154	1.354	37.040	2.41
	323.15	−4.035	5.4643	1.405	29.878	3.32
0.50	298.15	7.7019	5.0202	0.1245	2.8259	0.63
	308.15	−1.734	5.3230	1.336	27.659	1.43
	323.15	−3.918	5.8802	1.664	39.318	3.23
0.70	298.15	−0.07355	5.6324	1.428	26.235	0.61
	308.15	−2.478	6.0030	1.599	27.820	2.05
	323.15	−2.984	6.6037	1.988	44.999	2.69
0.90	298.15	−0.6335	6.2076	1.762	36.424	0.52
	308.15	−2.722	6.6452	2.071	46.274	2.24
	323.15	2.312	7.2809	2.435	61.151	1.90
0.95	298.15	−0.6503	6.3435	1.858	39.289	0.58
	308.15	−1.729	6.7767	2.169	50.911	1.42
	323.15	−1.328	7.4307	2.535	63.825	1.09
1.00	298.15	−0.3762	6.4746	1.945	41.475	0.31
	308.15	−0.4117	6.9002	2.257	55.274	0.33
	323.15	−0.05530	7.5751	2.628	65.849	0.04

В работе использовали свежеперегнанный бидистиллят, ДМФА марки "х.ч.", который подвергали двукратной вакуумной перегонке и хранили над молекулярными ситами 4 Å [27]. Остаточное содержание воды в ДМФА определяли по методу Фишера, оно не превышало 1×10^{-2} мас. %. Водные растворы ДМФА готовили гравиметрическим способом с точностью 1×10^{-3} мол. % из дегазированных растворителей. Исследовали 12 составов смеси ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 0.95; 1.0$), где x – мольная доля ДМФА.

Величины мольных объемов V_m при соответствующих параметрах рассчитывали из экспериментально измеренных коэффициентов сжимае-

Таблица 2. Парциальные мольные объемы воды ($\bar{V}_1$, см^3/моль) и стандартное отклонение $s(\bar{V}_1)$ в смеси вода–ДМФА в интервале температур 298–323.15 K при давлении до 100 МПа

x	T, K	B_0	$B_1 \times 10^2$, МПа$^{-1}$	$B_2 \times 10^6$, МПа$^{-2}$	$B_3 \times 10^8$, МПа$^{-3}$	$s \times 10^2$
0.00	298.15	18.069	−0.81797	12.182	−1.514	0.04
	308.15	18.123	−0.80390	11.709	−1.481	0.03
	323.15	18.232	−0.80169	11.651	−1.441	0.04
0.05	298.15	18.125	−0.76120	8.6544	−0.3885	0.02
	308.15	18.173	−0.75401	6.8015	0.089294	0.03
	323.15	18.274	−0.77507	9.6206	−0.3564	0.05
0.10	298.15	18.076	−0.71342	5.7016	1.1541	0.03
	308.15	18.127	−0.70461	2.4852	3.3683	0.05
	323.15	18.232	−0.72706	5.5211	1.7500	0.04
0.15	298.15	17.966	−0.66686	3.8982	1.7464	0.03
	308.15	18.025	−0.65458	0.69613	3.6688	0.06
	323.15	18.138	−0.68389	5.1076	1.1508	0.05
0.20	298.15	17.820	−0.6108	2.2794	1.9550	0.04
	308.15	17.889	−0.60932	2.8961	1.2719	0.03
	323.15	18.012	−0.62267	3.8766	0.26238	0.12
0.30	298.15	17.496	−0.47510	3.9506	−1.918	0.11
	308.15	17.587	−0.48618	8.4327	−5.496	0.13
	323.15	17.734	−0.46706	−0.04598	−0.5054	0.17
0.40	298.15	17.080	−0.28768	2.8696	−4.640	0.16
	308.15	17.192	−0.30101	6.9314	−8.403	0.26
	323.15	17.357	−0.27183	−5.891	−0.4924	0.17
0.50	298.15	16.672	−0.06823	−4.320	−3.836	0.28
	308.15	16.802	−0.07330	−4.128	−5.525	0.31
	323.15	16.978	−0.01121	−24.06	6.3290	0.39
0.70	298.15	15.865	0.49077	−56.32	19.677	0.16
	308.15	16.003	0.37218	−35.67	7.9953	0.23
	323.15	16.208	0.48045	−59.84	21.085	0.23
0.90	298.15	15.230	0.85341	−115.3	49.465	0.59
	308.15	15.310	0.92140	−131.7	62.195	1.04
	323.15	15.536	0.89349	−118.1	52.626	0.97
0.95	298.15	15.132	0.91954	−136.1	60.464	0.89
	308.15	15.207	0.84641	−127.2	60.975	0.79
	323.15	15.405	0.96488	−135.6	63.418	1.27
1.00	298.15	15.073	0.96974	−160.4	74.479	1.23
	308.15	15.108	0.91470	−155.9	78.771	1.12
	323.15	15.295	1.00881	−152.0	73.928	1.57

мости k с использованием значений плотности смеси, измеренных при атмосферном давлении. Парциальные мольные объемы воды ($\bar{V}_1$) и ДМФА ($\bar{V}_2$) рассчитывали по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m + x(\partial V_m/\partial x), \quad (3)$$

$$\bar{V}_2 = V_m - (1-x)(\partial V_m/\partial x). \quad (4)$$

Для получения производных $\partial V_m/\partial x$ зависимости мольных объемов смеси от состава описывали полиномом третьей степени и затем дифференциро-

Таблица 3. Парциальные мольные объемы ДМФА ($\bar{V}_2$, см^3/моль) и стандартное отклонение $s(\bar{V}_2)$ в смеси вода–ДМФА в интервале температур 298–323.15 K при давлении до 100 МПа

x	T, K	B_0	$-B_1 \times 10^2$, МПа$^{-1}$	$B_2 \times 10^6$, МПа$^{-2}$	$-B_3 \times 10^8$, МПа$^{-3}$	$s \times 10^2$
0.00	298.15	73.968	0.81494	−9.092	9.399	1.89
	308.15	74.807	1.55305	16.580	13.99	1.44
	323.15	76.042	2.39011	2.7905	−21.709	0.78
0.05	298.15	72.533	2.43886	80.324	32.89	0.53
	308.15	74.252	7.68050	1021.1	554.2	3.69
	323.15	75.057	3.36770	96.048	31.12	0.34
0.10	298.15	73.267	2.78683	78.427	25.66	0.33
	308.15	74.690	6.30278	691.11	363.1	3.01
	323.15	75.692	3.73180	102.71	27.52	0.38
0.15	298.15	73.900	3.11799	78.721	20.13	0.16
	308.15	75.082	5.22832	425.36	208.6	3.49
	323.15	76.244	4.07372	111.94	26.45	0.39
0.20	298.15	74.456	3.42656	81.904	17.01	0.04
	308.15	75.447	4.44100	222.83	90.51	1.91
	323.15	76.731	4.38612	122.32	27.21	0.37
0.30	298.15	75.414	3.94775	94.224	16.87	0.17
	308.15	76.151	3.56829	−27.97	−57.370	2.64
	323.15	77.582	4.90404	140.40	28.74	0.36
0.40	298.15	76.118	4.35024	110.33	20.61	0.21
	308.15	76.741	3.40567	−118.9	−113.64	4.40
	323.15	78.206	5.32006	161.71	34.24	0.31
0.50	298.15	76.669	4.64095	124.60	24.46	0.13
	308.15	77.279	3.73438	−99.20	−106.99	4.16
	323.15	78.699	5.58446	171.07	35.33	0.67
0.70	298.15	77.291	4.88290	132.64	24.39	0.24
	308.15	78.036	5.08398	119.71	10.41	0.81
	323.15	79.286	5.91745	196.93	45.57	0.08
0.90	298.15	77.439	5.03286	157.25	37.15	0.13
	308.15	78.273	5.68170	231.20	72.51	0.77
	323.15	79.455	6.02090	209.68	52.53	0.08
0.95	298.15	77.436	5.04781	161.17	40.04	0.09
	308.15	78.274	5.72048	238.55	76.91	0.95
	323.15	79.453	6.03103	211.54	53.58	0.08
1.00	298.15	77.430	5.05531	160.93	39.45	0.06
	308.15	78.218	5.42710	181.93	45.90	0.08
	323.15	79.441	6.04826	214.45	55.27	0.11

вали. Рассчитанные парциальные мольные объемы $\bar{V}_i$ для каждого состава описывали уравнением

$$\bar{V}_i = B_0 + B_1 p + B_2 p^2 + B_3 p^3. \qquad (5)$$

Полученные значения $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ представлены в табл. 2 и 3.

Парциальные мольные объемы ДМФА в воде при бесконечном разведении ($\bar{V}_2^{\infty}$) находили с использованием кажущихся мольных объемов

$$\Phi_{V_2} = \frac{(\rho_1 - \rho_{см})(1-x)M_1}{x\rho_{см}\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_{см}}, \qquad (6)$$

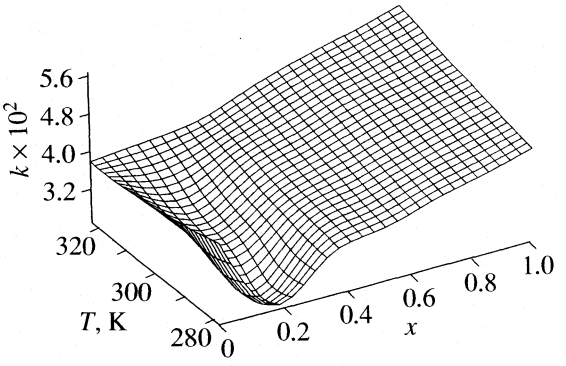


Рис. 1. Зависимости коэффициента сжимаемости k от состава и температуры в смеси вода–ДМФА при 100 МПа; x – мол. доли ДМФА.

где ρ_1 и $\rho_{см}$ – плотности воды и смеси вода–ДМФА соответственно, M_1 и M_2 – молярные массы воды и ДМФА соответственно. Для этого зависимости кажущихся мольных объемов ДМФА при всех давлениях для $x \le 0.2$ были представлены в виде

$$\Phi_{V_2} = \Phi^{\infty}_{V_2} + b_V m, \qquad (7)$$

где m – приведенная моляльная концентрация ДМФА в воде. При $m \longrightarrow 0$ величина $\Phi^{\infty}_{V_2} \longrightarrow \bar{V}^{\infty}_2$.

На основании полученных величин $\bar{V}^0_1$ и $\bar{V}^0_2$ рассчитывали значения парциальных коэффициентов сжимаемости воды ($\bar{k}_1$) и ДМФА ($\bar{k}_2$):

$$\bar{k}_1 = (\bar{V}^0_1 - \bar{V}_1)/\bar{V}^0_1, \qquad (8)$$

$$\bar{k}_2 = (\bar{V}^0_2 - \bar{V}_2)/\bar{V}^0_2. \qquad (9)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Упаковка любой жидкой системы зависит от внешних параметров. Повышение давления и температуры оказывает на структуру большинства растворителей противоположное действие [28]. Повышение давления вызывает уменьшение объема – сжимается прежде всего межмолекулярное пространство, уменьшается как свободный объем, и так и среднее межчастичное расстояние как в менее, так и в более компактной структуре смешанного растворителя. Увеличение давления смещает структурное равновесие в сторону более плотно упакованной структуры смешанного растворителя. Повышение температуры ведет к возрастанию амплитуды межмолекулярных колебаний и, следовательно, к увеличению объема.

Известно [29, 30], что в случае жидкой воды (в интервале температур от 273 K и до ~350 K) вследствие особенностей ее строения рост давления и температуры оказывают воздействие на структуру воды в одинаковом направлении – они делают ее менее открытой, сдвигая структурное равновесие в жидкой воде в сторону более компактного состояния. Увеличение внешнего давления приводит, прежде всего, к деформации межмолекулярных связей в растворителе, в воде – к деформации водородных связей, к изменению тетраэдрической структуры. При больших давлениях деформация пустотных каркасов идет сильнее, что неизбежно приводит к уменьшению тетраэдрической упорядоченности структуры воды [31, 32]. В том же направлении на структуру воды действует повышение температуры. Если увеличение давления смещает в структурном равновесии воды конфигурационную составляющую, то температура ответственна за колебательный вклад. Растворение в воде молекул неэлектролита, имеющих размеры (или размеры фрагментов молекулы), сравнимые с размерами каркасных пустот воды, также приводит к изменению структуры. И эти изменения будут различными в зависимости от величины давления и от температуры.

На рис. 1 приведены коэффициенты сжимаемости смеси вода–ДМФА при p = 100 МПа в интервале 278.15–323.15 K. Как видно, зависимость $k = f(x)$ при постоянных давлении и температуре проходит через минимум при $x \sim 0.2$, что характеризует систему при указанном составе как наименее сжимаемую. Это связано как с образованием ассоциатов вода – неэлектролит в смеси [3, 16, 33–35], так и с изменениями в самой структуре воды вследствие разрушения ее молекулами неэлектролита. С появлением первых молекул ДМФА в структуре воды идут два противоположных процесса – разрушение и укрепление тетраэдрической сетки воды; при $x > 0.2$ начинает превалировать вклад от разрыва каркасной сетки водородных связей. С увеличением температуры величина экстремума уменьшается, и минимум смещается в область более разбавленных составов. Инверсия зависимости k воды и очень разбавленных растворов от температуры связана с большими нарушениями в структуре воды и разбавленных водных систем при более низкой температуре, чем при высокой.

Парциальный мольный коэффициент сжимаемости воды $\bar{k}_1$ (рис. 2а), проходит через минимум при $x \sim 0.7$–0.9 (величины $\bar{k}_1$ при $x > 0.5$ имеют отрицательные значения), что характеризует воду как способствующую сжатию системы при этих составах. В области $x \sim 0.9$–1.0 (более четко это проявляется при низких температурах) величина $\bar{k}_1$ с ростом концентрации ДМФА возрастает, что позволяет предположить иное влияние воды в этой области составов смеси.

Величины $\bar{k}_2$ положительны во всей области составов и с повышением концентрации ДМФА в смеси экспоненциально увеличиваются (рис. 2б),

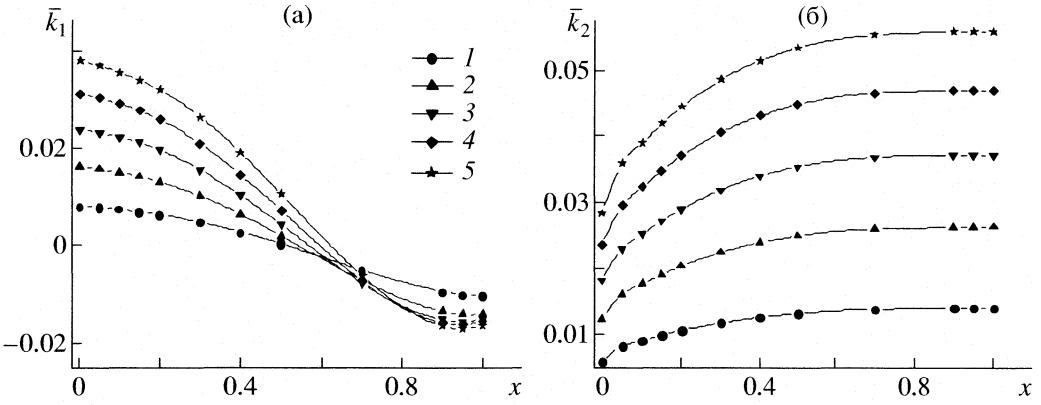


Рис. 2. Парциальный молярный коэффициент сжимаемости воды (а) и N,N-диметилформамида (б) в зависимости от состава в смеси вода–ДМФА при 323.15 K и p = 20(*1*), 40(*2*), 60(*3*), 80(*4*) и 100 МПа (*5*) .

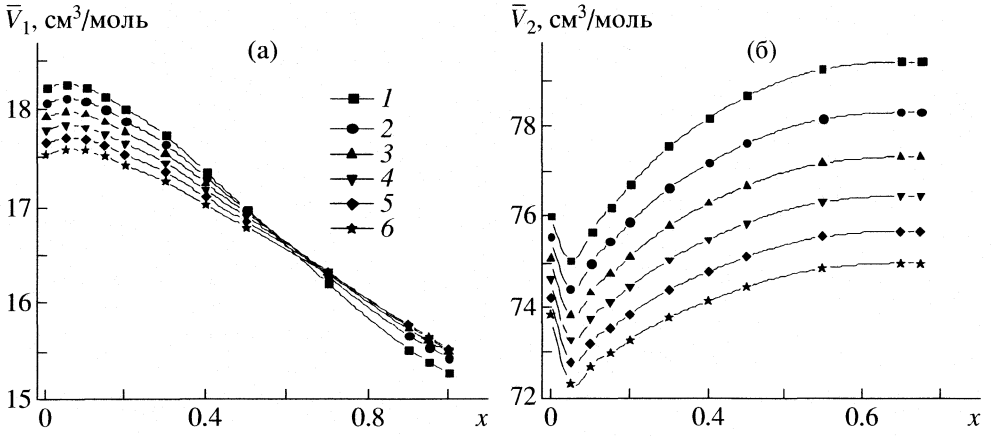


Рис. 3. Парциальный молярный объем воды (а) и N,N-диметилформамида (б) в зависимости от состава смеси вода–ДМФА при 323.15 K и p = 0.1(*1*), 20(*2*), 40(*3*), 60(*4*), 80(*5*) и 100 МПа (*6*).

хотя при 278.15 K величина $\bar{k}_2$ при $x \approx 0$ отрицательна, что характеризует ДМФА в этих условиях как компонент, способствующий расширению системы вода–ДМФА.

Известно, что в бинарных водных растворах парциальные мольные объемы органических компонентов $\bar{V}_2^\infty$ в воде при бесконечном разбавлении всегда уменьшаются с повышением давления, а парциальные мольные объемы воды $\bar{V}_1^\infty$ при бесконечном разбавлении в органических растворителях с повышением давления либо увеличиваются [36–39], либо уменьшаются [40–41], хотя уменьшение всегда незначительно. Как видно из рис. 3а, зависимость $\bar{V}_1 = f(x)$ экстремальна при всех значениях давления. При добавлении к воде небольших количеств ДМФА (до $x \sim 0.05$) парциальный объем воды $\bar{V}_1$ увеличивается, далее при добавлении ДМФА к смеси величина $\bar{V}_1$ уменьшается. Положение максимума при $x \sim 0.05$ не изменяется при увеличении давления в изученном интервале параметров. При x = 0.5–0.6 зависимость $\bar{V}_1 = f(x)$ проходит через точку инверсии: парциальный объем воды не зависит от давления. Парциальный мольный объем воды $\bar{V}_1^\infty$ при бесконечном разбавлении в ДМФА слабо зависит от давления при всех температурах. Такое изменение $\bar{V}_1^\infty = f(p)$ можно объяснить большим компенсирующим влиянием давления на электрострикционную составляющую в $\bar{V}_1$ [42].

На рис. 3б показано, что парциальный мольный объем ДМФА в воде и смеси вода–ДМФА меньше, чем величина $\bar{V}_2$ в ДМФА. Это означает, что ДМФА в воде занимает меньший объем, чем в состоянии чистого ДМФА. Кроме того, зависимость $\bar{V}_2 = f(x)$ проходит через минимум при $x \sim$ ~ 0.05 при всех значениях давлений и температур.

Величина экстремума при 278.15 K и атмосферном давлении составляет ~1.7 $см^3$/моль, при p = = 100 МПа – ~2.9 $см^3$/моль, а при 323.15 K соответственно ~1 и ~1.5 $см^3$/моль. Такое изменение при $x \sim 0.05$ обусловлено конкуренцией двух процессов: размещением метильных радикалов молекулы ДМФА в пустотах структуры воды (что приводит к уменьшению объема $\bar{V}_2$) и вытеснением из пустот свободных молекул H_2O, не связанных с каркасом водородных связей (что приводит к увеличению $\bar{V}_1$). С ростом давления парциальные мольные объемы ДМФА ($\bar{V}_2$) в смеси при $x \sim 0.05$ уменьшаются, так как повышение давления способствует размещению метильных радикалов в пустотах структуры воды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miyai K., Nakamura M., Tamura K., Murakami S.* // J. Sol. Chem. 1997. V. 26. P. 973.
2. *Jelinska-Kazimierczuk M., Szydlowski J.* // Ibid. 2001. V. 30. P. 623.
3. *Sasaki Y., Ishii T., Watanabe S., Takizawa M.* // Nippon Kagadu Kaishi. 1983. P. 332.
4. *Benedetti A.V., Cilense M., Frushio E.H.* // Ecletica Quim. 1983. V. 8. P. 33.
5. *Chu D.Y., Chang Y., Hu I.Y., Liu R.L.* // Wuli Huaxue Xuebao. 1990. V. 6. P. 203.
6. *Aminabhavi T.M., Gopalakrishna B.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 856.
7. *Bai T.-C., Yao J., Han S.-J.* // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 1347.
8. *Mahmood A.J., Islam M.A.* // J. Bangladesh Acad. Sci. 1977. V. 1. P. 105.
9. *Chen G., Knapp H.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 1001.
10. *Rajasekhar P., Reddy K.S.* // Thermochim. Acta. 1987. V. 117. P. 379.
11. *Singh P.P., Sharma P.K., Maken S.* // Indian J. Chem. 1992. V. 31A. P. 619.
12. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 1317.
13. *Scharlin P., Steinby K., Domanska U.* // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 927.
14. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 5. С. 744.
15. *Guarino G., Ortona O., Sartorio R., Vitagiiano V.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 366.
16. *Геллер Б.Э.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 2210.
17. *Chen G., Kapp H.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 1001.
18. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1135.
19. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // Там же. 2003. Т. 73. № 7. С. 1074.
20. *Uosaki Y., Iwama F., Morioshi T.* // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 797.
21. *Morioshi T., Nakagawa M.* // Ibid. 1991. V. 21. P. 73.
22. *Uosaki Y., Kitaura S., Iwama F., Morioshi T.* // Ibid. 1991. V. 23. P. 1125.
23. *Easteal A.J., Woolf L.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 2821.
24. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Развитие технологии промышленных синтетических сверхтвердых материалов и создание оборудования. Минск, 1990. С. 61–66.
25. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 2. С. 59.
26. *Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Грузнов Л.П., Егоров Г.И.* Устройство для измерения объемной прочности жидкости: А.с. № 1636724 СССР // Б.И. 1991. № 11. С. 123.
27. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
28. *Бриджмен П.* Физика высоких давлений. М.;Л.: ОНТИ. 1935. 402 с.
29. *Бернал Д., Фаулер Р.* // Усп. физ. наук. 1934. Т. 14. № 5. С. 586.
30. *Горбатый Ю.М.* Влияние температуры и давления на ближний порядок в жидкой и надкритической воде: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИЭМ АН СССР, 1987. 220 с.
31. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
32. *Зацепина Н.Г.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ. 1987. 171 с.
33. *Шахпаронов М.И., Райхе Б., Ланшина Л.В.* // Физика и физико-химия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова. М.: Изд-во МГУ, 1973. № 2. С. 89.
34. *Зайчиков А.М., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 389.
35. *Saphon S., Bittrich H.-J.* // Z. Phys. Chem., Leipzig. 1973. B. 252. S. 113.
36. *Тихонов Д.А., Киселёв О.Е., Саркисов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1397.
37. *Hamann S.D., Smith F.* // Austr. J. Chem. 1971. V. 24. P. 2431.
38. *Gibson R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 551.
39. *Moriyoshi T., Morishita Y., Inubushi H.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 577.
40. *Landolt Börnstein Tables.* New Series Group IV / Ed. by K.L. Schafer. Berlin: Springer Verlag, 1974. V. 1a, 1b.
41. *Korpela J.* // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 2852.
42. *Hamann S.D.* // High Temp. High Press. 1992. V. 24. P. 489.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 627–636

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183:621.315.592.4+541.123.2+546.681.19:541:67

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ InSb–CdTe

© 2007 г. И. А. Кировская

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

Изучены кислотно-основные (методами ИК-спектроскопии, измерения pH-изоэлектрического состояния, кондуктометрического титрования), адсорбционные (путем пьезокварцевого микровзвешивания, по отношению к CO, O_2, NO_2, NH_3, CO + O_2, NO_2 + NH_3) и каталитические (импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами, по отношению к реакциям окисления оксида углерода(II) и восстановления оксида азота(IV) аммиаком) свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb–CdTe. Определены природа, сила и концентрация кислотных центров. Оценено изменение последней при воздействии газов (NO_2, NH_3), γ-облучения и изменении состава системы. На основе анализа опытных зависимостей, термодинамических и кинетических характеристик адсорбции, электрофизических, кислотно-основных и других физико-химических характеристик адсорбентов (с учетом электронной природы молекул адсорбата), диаграмм состояния "адсорбционная характеристика–состав" установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и состава системы.

Результаты адсорбционных исследований использованы для предварительного установления температурных областей протекания и выявления механизма изучаемых реакций. Предложен ударный механизм. При сравнительно низких температурах обнаружена высокая каталитическая активность отдельных компонентов (преимущественно твердых растворов) системы InSb–CdTe. Выявлены, наряду с общностью с бинарными соединениями (InSb, CdTe), специфические особенности в поведении твердых растворов как многокомпонентных систем. Отмечено, что они заключаются в наличии экстремумов на диаграммах "$pH_{изо}$–состав", "адсорбционная характеристика–состав", "каталитическая активность–состав". Использование таких диаграмм привело к открытию наиболее активных по отношению к выбранным газам и реакциям компонентов системы и созданию на их основе высокочувствительных и селективных датчиков и высокоактивных, селективных катализаторов.

Система InSb–CdTe является представителем сложных полупроводниковых систем, изучаемых нами в плане поиска эффективных материалов современной техники, прежде всего сенсорной электроники, адсорбентов и катализаторов.

Переход к таким системам труден, какая-либо теория здесь пока отсутствует из-за недостатка экспериментальных данных. Вместе с тем открытие у новых систем самых неожиданных свойств указывает на их практическую перспективность и потому необходимость систематического изучения.

Интерес к выбранным объектам изучения в данной работе – твердым растворам $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$, как и к другим, им подобным, основывается на уникальных свойствах исходных бинарных соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ (прежде всего, электрофизических, фото- и пьезоэлектрических, оптических), уже используемых в технике и полупроводниковом катализе.

В каждой из названных областей существенную роль играет поверхность. Следовательно, необходимо всестороннее изучение ее физико-химических свойств. Информация же о характере изменения этих свойств с составом должна оказаться полезной с точки зрения обнаружения экстремальных эффектов, служащих ориентиром к обозначенному поиску, что подтверждается практическими результатами [1].

Выбор химических реагентов (CO, O_2, NO_2, NH_3) в качестве адсорбатов и возможных участников каталитических реакций диктовался не только их электронной природой, но и, в связи с токсичностью, возможностью решения экологических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляли собой порошки ($S_{уд}$ = 0.405–0.62 м^2/г) и пленки (d = 0.25–0.35 мкм) InSb, CdTe, их твердых растворов заме-

щения $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 0.01–0.05 и 0.94–0.99), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [2]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{конд}$ = 298 K, $p = 1.33 \times 10^{-3}$ Па) на стеклянные пластины, монокристаллы KBr и электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [3]. Толщину пленок определяли интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [4]. О структуре пленок судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации твердых растворов, наряду с результатами определения ширины запрещенной зоны, электропроводности [2].

Кислотно-основные свойства поверхности изучали методом ИК-спектроскопии, гидролитической адсорбции (определение pH-изоэлектрического состояния), механохимии, неводного кондуктометрического титрования [5, 6].

Для изучения адсорбции использовали метод пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 1.23×10^{-11} г/(см^2 Гц). Пленки-адсорбенты наносили на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 мГц [4]. На этих же образцах одновременно исследовали изменения электропроводности и соответственно заряжения поверхности под влиянием адсорбированных газов. Интервалы температур и давлений составляли соответственно 253–473 K и 0.5–20 Па.

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным и проточно-циркуляционным методами [5] в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи: T = 290–473 K, p = 101–103 кПа, объемная скорость газа-носителя 8–26 мл/мин, объем импульса 0.5–1.5 мл. Для обеспечения в проточном реакторе режима идеального вытеснения и устранения внешнедиффузионного торможения соблюдались специально разработанные правила и приемы [7, 8].

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). Газы-адсорбаты – реагенты (CO, O_2, NO_2, NH_3) получали по известным методикам [5, 9], реакционные смеси готовили в соотношениях: CO : O_2 = 1 : 2 и NO_2 : NH_3 = 1 : 2.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданных температуре и составе реакционной смеси. Протекание реакции окисления оксида углерода (II) и восстановления оксида азота(IV) аммиаком контролировали соответственно по увеличению содержания CO и NO_2, NO [10] в газовой смеси.

При предварительном установлении температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшем выяснении их механизма полезными оказались результаты исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакций. Об изменении электронного состояния поверхности в процессе адсорбции судили по изменению электропроводности, которую измеряли зондовым методом [5].

Воспроизводимость результатов проверяли дублированием опытов. Расчеты и статистическую обработку результатов проводили с применением ЭВМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование кислотно-основных свойств ИК-спектроскопические исследования. Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям [6], поверхность бинарных компонентов и твердых растворов системы InSb–CdTe, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы (полосы 1850 и 730–750 см$^{-1}$), углеродсодержащие соединения (полосы 2350 (CO_2), 1100 (C–O), 2950 и 980 (C–H) см$^{-1}$), собственные оксиды (полоса 610 см$^{-1}$ (B–O)).

После термической вакуумной обработки до минимального газовыделения поверхность, как и в [4, 5], практически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидов.

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности ($pH_{изо}$). В табл. 1 приведены основные результаты определения $pH_{изо}$ поверхности компонентов системы InSb–CdTe, длительно хранившихся на воздухе, экспонированных в диоксиде азота, аммиаке и подвергнутых γ-облучению.

Согласно значениям $pH_{изо}$, поверхность InSb и твердых растворов с его избытком имеет слабокислый характер, а поверхность CdTe и твердых растворов с избытком последнего – слабощелочной. Как в первом, так и во втором случае зависимость $pH_{изо}$ от состава, подобно таковым для структурных характеристик (a, d_{hkl}, ρ_r) и ширины запрещенной зоны (ΔE), носит экстремальный характер. Отмеченная аналогия в зависимостях "свойство–состав" с учетом ранее проведенного анализа в [11] и данных авторов [12, 13] может служить дополнительным подтверждением образования в системе InSb–CdTe твердых растворов замещения.

Характер зависимости $pH_{изо}$ от состава сохраняется также при воздействиях газов (NO_2, NH_3) и γ-облучения. При этом в атмосфере NO_2 и при

γ-облучении происходит подкисление, в атмосфере NH_3 – подщелачивание поверхности. Поведение водородного показателя в газах можно объяснить, опираясь на известные положения о механизме взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [14].

В рамках тех же положений укладывается и поведение поверхности компонентов изучаемой системы под воздействием γ-облучения. В согласии с ними молекулы NO_2, NH_3 и им подобные взаимодействуют преимущественно с координационно-ненасыщенными поверхностными атомами с образованием донорно-акцепторных или дативных связей. Эти образования могут быть источниками ион-радикалов вследствие полной ионизации при дополнительном захвате свободных электрона или дырки, чему благоприятствует участие близлежащих дефектов. Под воздействием γ-облучения создаются достаточно стабильные радиационные дефекты (прежде всего, структурные) в объеме и на поверхности. Они выступают либо непосредственными центрами адсорбции, либо донорами и акцепторами электронов, участвующих в адсорбционной связи. В результате происходит разряжение ионизированных примесей, находящихся на реальной поверхности, что сопровождается ослаблением или исчезновением соответствующих полос в ИК-спектрах (C–O, B–O, группы OH^-), а также облегчаются диссоциация адсорбированной воды с образованием связей Me–H и дегидратация поверхности. Действительно, наблюдаемое уменьшение значений $pH_{изо}$ под воздействием γ-облучения указывает на уменьшение содержания OH-групп и увеличение содержания ионов водорода.

Механохимические исследования. Результаты этих исследований, проводимых со свежеобразованными поверхностями [1], подтвердили и дополнили результаты определения pH-изоэлектрического состояния.

В частности, на рис. 1 приведены кривые зависимости pH среды от времени диспергирования в воде крупнодисперсных порошков InSb, CdTe, экспонированных на воздухе и подвергнутых γ-облучению. Диспергирование InSb и CdTe, экспонированных на воздухе, сопровождается соответственно подкислением и подщелачиванием среды. При диспергировании тех же образцов, но предварительно подвергнутых γ-облучению, наблюдается в обоих случаях существенное подкисление среды.

Таким образом, благодаря использованию свежеобразованной поверхности удалось более явно продемонстрировать ее кислотно-основные свойства и тенденцию к увеличению кислотности под воздействием γ-облучения.

Кондуктометрическое титрование. Кондуктометрическое титрование компонентов системы InSb–CdTe позволило выявить несколько типов кислотных центров, определить их общую концентрацию и изменение последней под воздействием газов (NO_2, NH_3).

Таблица 1. Значения водородного показателя изоэлектрического состояния ($pH_{изо}$) поверхности бинарных соединений InSb, CdTe и твердых растворов $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$, подвергнутых различным обработкам

x	I	II	III	IV	V
1.0	6.7	6.63	6.91	5.82	5.62
0.99	6.57	–	7.10	–	5.65
0.98	7.57	–	–	–	5.8
0.97	7.2	–	–	–	5.65
0.95	6.56	–	–	–	–
0.05	7.47	7.08	–	7.47	7.51
0.04	7.53	7.11	–	7.54	7.35
0.03	7.60	7.12	–	7.56	7.3
0.01	7.43	7.10	–	7.43	6.98
0.0	7.34	7.05	7.55	7.34	6.95

Обозначения: I – хранение на воздухе, II и III – экспонирование в атмосфере NO_2 и NH_3 при 300 K (17 ч), IV и V – γ-облучение дозой 0.18 и 0.54 Мрад соответственно.

Представленные на рис. 2 типичные (для бинарных полупроводников и твердых растворов) дифференциальные кривые кондуктометрического титрования содержат четыре пика. Это свидетельствует о присутствии на поверхности четырех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полу-

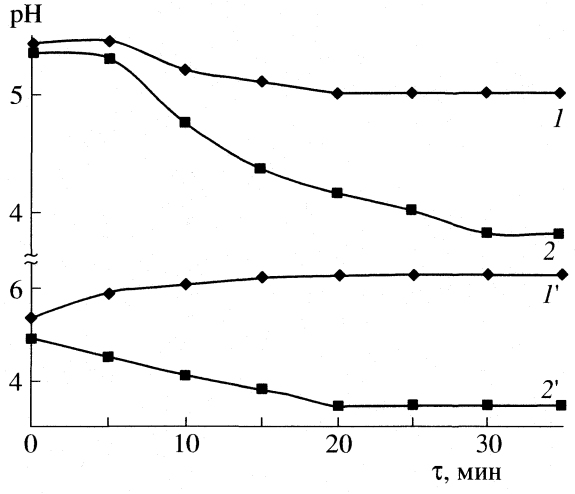


Рис. 1. Кинетические изотермы диспергирования в воде крупнодисперсных порошков InSb (*1*, *2*) и CdTe (*1'*, *2'*), экспонированных на воздухе (*1*, *1'*) и подвергнутых γ-облучению дозой 0.54 Мрад (*2*, *2'*).

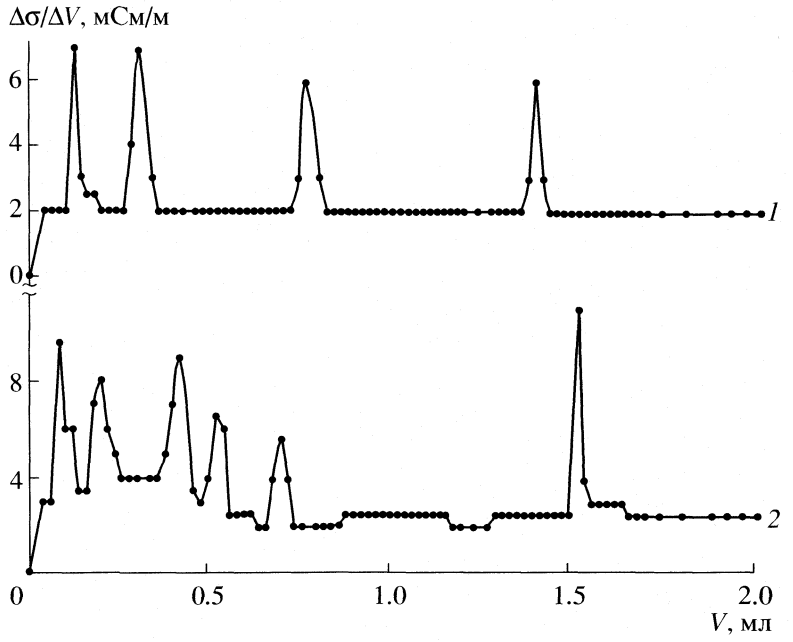


Рис. 2. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования порошка CdTe, экспонированного на воздухе (*1*) и в NO_2 (*2*).

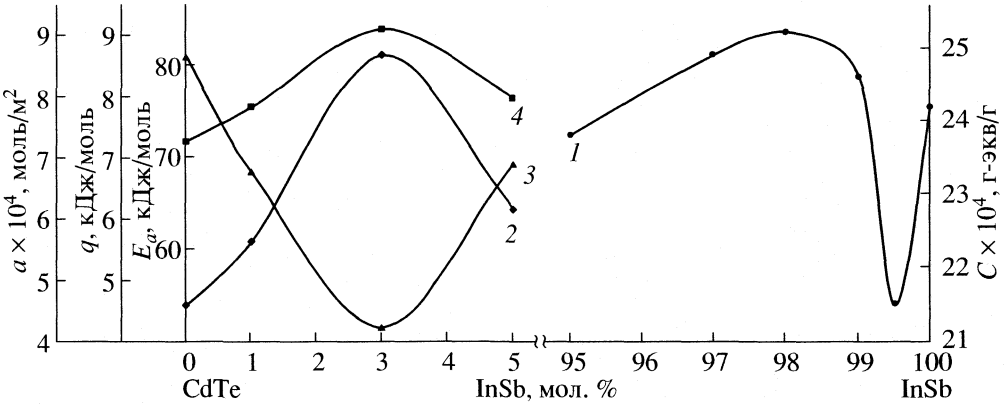


Рис. 3. Зависимости общей концентрации кислотных центров компонентов системы InSb–CdTe, экспонированных на воздухе (*1*), величин адсорбции (*2*), энергии активации (*3*) и теплоты (*4*) адсорбции от состава при $p_н$ = 8 Па, T = 300–358 K.

проводниках [5], должны выступать преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (льюисовские центры) и адсорбированные молекулы H_2O, группы OH^- (бренстедовские центры). Здесь уместно отметить, что в ряду InSb ⟶ ⟶ $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ ⟶ CdTe прослеживается тенденция смещения точки $pH_{изо}$ (монотонного или через экстремум) в щелочную область.

Экспонирование образцов в атмосфере NO_2 и NH_3 приводит к появлению дополнительных пиков на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования, а значит, и новых, скорее всего бренстедовских, кислотных центров [6].

Отсутствие на них каких-либо изменений при γ-облучении небольшой дозой (0.18 Мрад) позволяет говорить, как и при определении pH-изосостояния, о практической неизменности (при этой дозе) кислотно-основных свойств поверхности.

Зависимость общей концентрации кислотных центров ($c_{кц}$), рассчитанной по всем пикам, от состава системы InSb–CdTe имеет экстремальный характер с минимумом при x = 0.5 и максимумом при x = 2 мол. % CdTe (рис. 3). Другими словами, при указанных составах твердые растворы обладают наименьшей (21.48×10^{-4} г-экв/г) и наибольшей (25.22×10^{-4} г-экв/г) концентрацией кислотных центров.

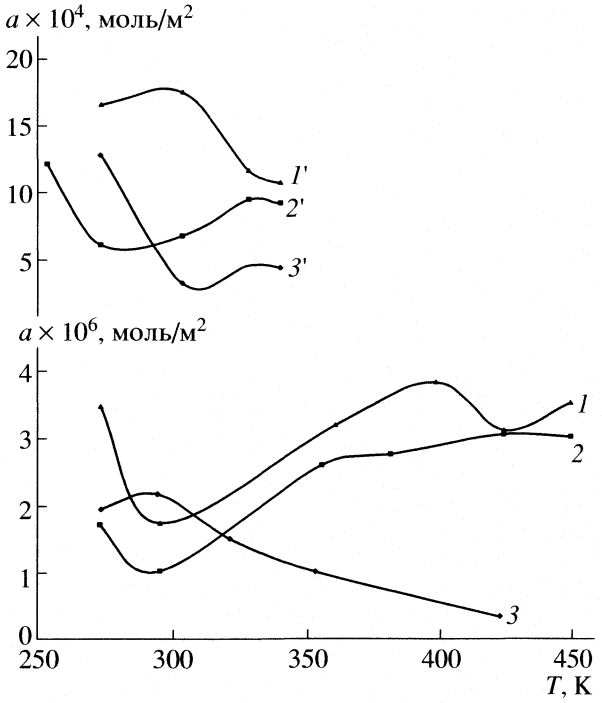


Рис. 4. Температурные зависимости адсорбции CO (*1*), CO : O_2 = 1 : 2 (*2*), O_2 (*3*) и NO_2 (*2'*), NH_3 (*3'*), NO_2 : NH_3 = 1 : 2 (*1'*) на CdTe при $p_н$ = 10 Па.

Результаты этих исследований использованы при выяснении механизма адсорбционных и каталитических процессов на указанных объектах.

Адсорбционные исследования. На рис. 4, 5 и в табл. 2 представлены типичные результаты исследований индивидуальной и совместной адсорбции газов (CO, NO_2, NH_3, O_2), интересных и как отличающиеся электронной природой, и как участники изучаемых каталитических реакций.

Опытные зависимости индивидуальной адсорбции газов $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$ для всех компонентов системы имеют сходный характер (см., например, рис. 5). Они позволяют делать вывод о протекании физической адсорбции при температурах ниже 273–300 K и химической активированной при более высоких температурах. Эти выводы подтверждаются результатами термодинамического и кинетического анализов. Так, теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков кривых $\alpha_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному автором [4], для всего исследованного интервала температур, при различных T и α составляют 6–12 кДж/моль, что отвечает химической природе адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [14].

Кинетические изотермы адсорбции, снятые при различных температурах (выше 273–300 K) и изображенные в координатах $\alpha - \lg t$, имеют вид прямых, отличающихся наклоном и расположением по отношению к оси ординат. Спрямляемость кинетических изотерм адсорбции в логарифмических координатах позволяет говорить о применимости логарифмического закона С.З. Рогинского

$$\alpha = B\ln t \pm b$$

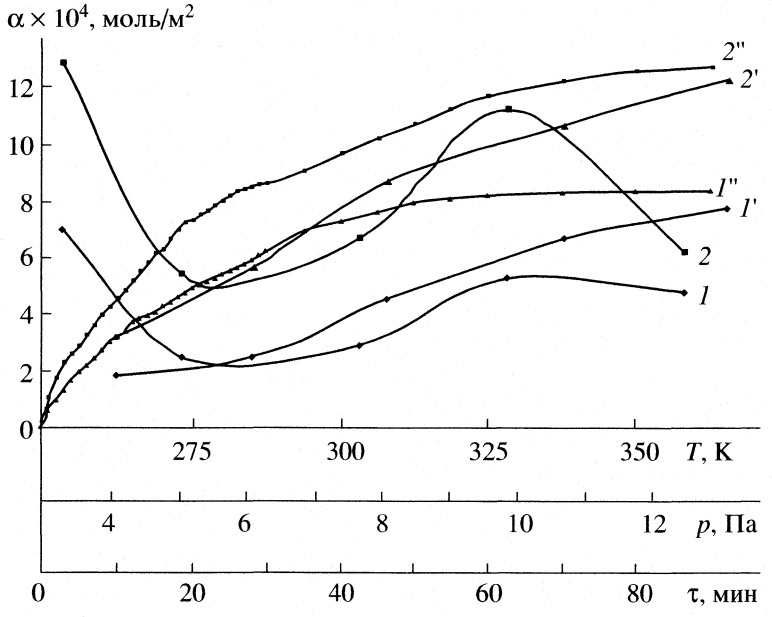


Рис. 5. Температурные зависимости (*1*, *2*), равновесные (*1'*, *2'*) и кинетические (*1"*, *2"*) изотермы адсорбции на CdTe (*1*, *1'*, *1"*) и твердом растворе (*2*, *2'*, *2"*) $(InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}$ при $p_н$ = 8–10 Па, T = 303 K.

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

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

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

и соответственно о равномерно-неоднородном характере поверхности адсорбентов с функцией распределения

$$\rho(E) = \partial N(E)/\partial E = H$$

($B = HRT$). С использованием созданного С.З. Рогинским для неоднородных поверхностей метода "контролирующей полосы" и вытекающего из него уравнения [4]

$$E_a = RT\ln(t + t_0)/\tau_0$$

(t_0 – поправка, которая находится из тангенса угла наклона кинетических изотерм в координатах α – $-\lg t$, $\tau_0 = 1/K_0$ – величина, обратная предэкспоненциальному множителю, имеющая размерность времени) были рассчитаны средние значения энергии активации при различных заполнениях поверхности (величинах α). Они составляют 43–86 кДж/моль.

Отмеченные рост энергии активации и падение теплоты адсорбции с заполнением поверхности подтверждают неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же свидетельствуют и приведенные выше результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов. Они указали на наличие на поверхности, по крайней мере, четырех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках, должны выступать координационно-ненасыщенные атомы с окружающими их вакансионными дефектами (льюисовские центры) и адсорбированные молекулы H_2O, группы OH^- (бренстедовские центры).

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов, а также электронного строения молекул адсорбатов можно предположить, что адсорбция CO, NO_2, NH_3, по аналогии с адсорбцией CO_2 [1, 14], протекает по донорно-акцепторному механизму с преимущественным участием поверхностных атомов A (с более выраженными металлическими свойствами), вакансий атомов B и молекул адсорбатов в качестве доноров электронных пар (акцепторы – поверхностные атомы со свободными d- и p-орбиталями). В частности, на роль молекул NO_2 как доноров электронов указали результаты измерений электропроводности (σ) в условиях адсорбции NO_2, выполненных нами, и на PbS в работе [15]: по сравнению с вакуумом, в атмосфере NO_2 электропроводность растет.

При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов (и особенно в многокомпонентных системах) возможно образование нескольких связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью. Это согласуется с наличием на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования исследуемых адсорбентов четырех пиков (см., например, рис. 2).

Изобары адсорбции смесей $CO + O_2$ аналогичны изобарам адсорбции CO (рис. 4): отмечается практически полное совпадение областей физической (243–298 K) и химической активированной (298–450 K) адсорбции. Кислород в интервале температур 298–450 K адсорбируется обратимо. В пользу химической природы адсорбции в указанных интервалах температур свидетельствуют величины теплот адсорбции (табл. 2) с поправкой на особенности алмазоподобных полупроводников как адсорбентов [14] и наблюдаемое заряжение поверхности [1, 4, 14]. Равновесные изотермы адсорбции CO, O_2 и смеси $CO : O_2 = 1 : 2$ линейны и подчиняются закону Генри

$$\alpha = K_p$$

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

Из сравнения величин индивидуальной и совместной адсорбции газов (табл. 2) можно сделать вывод о выполнении правила вытеснения. Так, величины адсорбции смеси газов $CO + O_2$ меньше таковых для более активного (CO) и больше для менее активного (O_2) компонента:

$$\alpha_{O_2} < \alpha_{CO+O_2} < \alpha_{CO}.$$

Адсорбция смеси $NO_2 : NH_3 = 1 : 2$ в интервале температур 290–310 K носит сверхаддитивный характер (табл. 2): $\alpha_{(NO_2+NH_3)} > \alpha_{NO_2} > \alpha_{NH_3}$, т.е. NO_2 и NH_3 при их совместном присутствии не являются независимыми и взаимодействуют между собой [5]. При этом наиболее активным в рассматриваемых условиях выступает оксид азота(IV).

Химической природе описанных адсорбционных процессов, ориентиры которых намечаются уже из анализа изобар адсорбции (рис. 4, 5), соот-

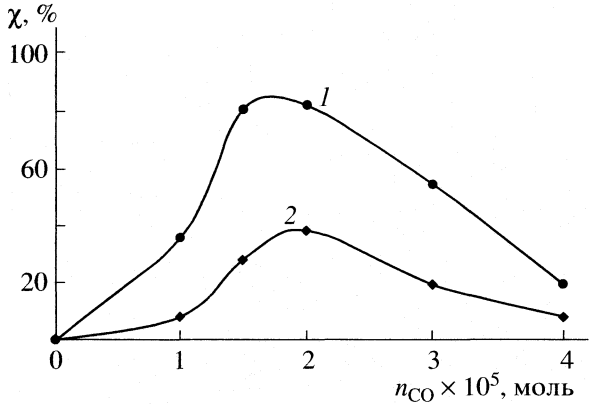


Рис. 6. Зависимости степени превращения CO на твердом растворе $(InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95}$ (*1*) и теллуриде кадмия (*2*) от количества введенного в реактор CO при $T = 380$ K и $V_{об} = 26$ мл/мин. Газ-носитель – аргон.

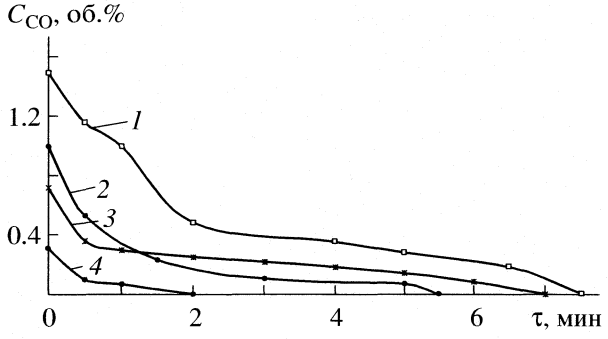


Рис. 7. Время полного превращения CO на CdTe при различной начальной концентрации CO: *1* – 1.49, *2* – 1.0, *3* – 0.31 об. %.

ветствуют величины теплот адсорбции (табл. 1), типичные для алмазоподобных полупроводников [14].

Интересно было сопоставить бинарные и четвертные компоненты (твердые растворы) системы InSb–CdTe как адсорбенты по отношению к изученным газам. Здесь обнаружены и сходство в их поведении, и специфические особенности твердых растворов. На сходство указывают аналогичный вид опытных зависимостей $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, механизм и закономерности адсорбционного взаимодействия. Отражением специфических особенностей твердых растворов как многокомпонентных систем является наличие экстремумов на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав" (см., например, рис. 3).

Согласно приведенным диаграммам, максимум адсорбционной активности приходится на твердый раствор, содержащий 3 мол. % InSb. Для него же на зависимости постоянной решетки от состава системы обнаружено отклонение от линейного закона Вегарда [16], что, в согласии с [5], может быть связано с наибольшей дефективностью структуры и координационной ненасыщенностью поверхностных атомов. Действительно, как было показано в [5], при образовании твердых растворов под влиянием атомов-заместителей изменяется степень упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений, а отсюда – изменение координационной ненасыщенности поверхностных атомов и соответственно количества активных центров и прочности их связи с адсорбатом.

Найденные с помощью диаграмм "адсорбционная характеристика – состав" наиболее активные по отношению к CO, NO_2, NH_3 компоненты системы использованы в качестве материалов для сенсоров-датчиков на микропримеси соответствующих газов.

Каталитические исследования. После предварительной оценки температурных интервалов индивидуальной и совместной адсорбции газов – участников изучаемых реакций были проведены прямые каталитические исследования. Основные результаты таких исследований по отношению к реакции окисления CO представлены на рис. 6, 7 и в табл. 3. Сравнительный анализ кривых превращения CO при 381 и 423 K показал, что, независимо от газа-носителя (аргон, воздух), реакция окисления CO наиболее интенсивно протекает при 423 K. Максимальная степень превращения при начальном содержании CO (1.63–2.05) $\times \times 10^{-5}$ моль составляет в аргоне 82, в атмосфере воздуха – 96%.

Вследствие возможного при низких объемных скоростях газов (до 13 мл/мин) внешнедиффузионного торможения на кривых превращения CO появляются слаборазрешенные максимумы, ис-

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции окисления CO на CdTe

c_{CO}, об. %	$k \times 10^3$, об. %/с	N
0.31	0.98	1.59
0.37	2.16	1.05
0.4	2.18	0.97
0.59	1.46	1.19
0.72	0.6	0.94
1.0	0.30	0.36
1.49	0.95	1.04

Обозначения: k – константа скорости реакции, N – общий порядок реакции.

чезающие при более высоких объемных скоростях газов. Прекращение реакции при увеличении содержания CO до 3.3×10^{-5} моль в исходной смеси обусловлено, скорее всего, затруднительным отводом продуктов десорбции от поверхности зерен катализатора.

На рис. 7 и в табл. 3 представлены результаты исследования кинетических закономерностей каталитического окисления CO кислородом воздуха, в частности, на CdTe при 423 K и скорости циркуляции 56 мл/мин.

Как уже отмечалось, скорость реакции определяли по убыли концентрации CO, общий и частные порядки реакции – расчетным методом Вант-Гоффа [17]. Так как в циркуляционном контуре окисление CO происходило при избытке кислорода с постоянной концентрацией, то, изменяя начальное содержание оксида углерода (II) в газовом потоке, можно было по нему определить скорость процесса и частный порядок реакции. Последний оказался равным единице ($n_{CO} = 1$).

Наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор, содержащий 5 мол. % InSb: так, уже при 378 K степень превращения на нем составляет 83%, в то время как на бинарном компоненте CdTe – всего 38%. Совпадение величин адсорбции CO и смеси CO + O_2 при температуре наиболее интенсивного протекания реакции (423 K) позволяет говорить о независимости каталитического превращения CO от концентрации кислорода в газовой фазе.

Изменение электропроводности в процессе адсорбции CO и соответственно заряжение поверхности свидетельствует о зависимости реакционной способности молекул CO не только от локального фактора (химических свойств молекул и активного центра), но и электронного (коллективных свойств поверхности), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхности [4, 14]. Такие особенности образующейся донорно-акцепторной связи позволяют говорить об участии свободных носителей в элементарном каталитическом акте. При этом избирательность каталитического действия, как и на других алмазоподобных полупроводниках, определяется локальными свойствами поверхности [5].

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

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

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

Принимая во внимание повышенную адсорбируемость в смеси CO + O_2 оксида углерода (II), проявление им донорных свойств (положительное заряжение поверхности адсорбента), первый порядок реакции (по CO и общий), а также установленный в [14] механизм адсорбции (с образованием CO_2^-) и десорбции (в молекулярной форме) диоксида углерода – ожидаемого продукта взаимодействия CO и O_2 и близкого по природе и поведению к CO, можно заключить, что адсорбция смеси CO + O_2 и соответственно реакция окисления CO протекают преимущественно по ударному механизму, аналогичному предложенному в [4]:

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

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

$$CO^-(\text{адс}) + O_2(\text{газ}) \longrightarrow CO_3^-(\text{адс}),$$

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

Опираясь на изложенные выше факты, можно также сделать вывод о протекании реакции окисления CO преимущественно в кинетической области. Признаками кинетической области являются химическая активированная адсорбция смеси CO + O_2 с образованием промежуточных частиц CO^-, CO_3^-, O^-; десорбция продуктов в виде молекул CO_2; зависимость скорости реакции от удельной поверхности катализатора.

Из изученных компонентов системы InSb–CdTe наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор состава $(InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95}$: при 378 K степень превращения CO составляет 83% (рис. 6). Выгодно он отличается и от других известных катализаторов [18–21].

Как было показано на основе исследований индивидуальной и совместной адсорбции NO_2 и NH_3, в области температур 290–310 K газы не являются независимыми и взаимодействуют между собой с превалирующей активностью NO_2. Это подтвердили и прямые исследования каталитических свойств компонентов системы InSb–CdTe по отношению к реакции селективного восстановления оксида азота(IV) аммиаком, основные результаты которых представлены в табл. 4.

Обращает на себя внимание высокая каталитическая активность CdTe и твердых растворов, содержащих 3 и 5 мол. % InSb, уже при комнатной температуре: степень превращения NO_2 в стационарных условиях составляет 80.4, 96.0 и 65.2% соответственно. Для сравнения: на промышленном алюмованадиевом катализаторе АВК-10, применяемом в процессе селективного восстановления нитрозных газов в производстве азотной кислоты, степень превращения в 96% достигается при 578 K. Наибольшей степени превращения NO_2

Таблица 4. Каталитическое восстановление NO_2 аммиаком на CdTe и твердых растворах $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ при составе исходной смеси $NO_2 : NH_3 = 1 : 2$

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

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

Таблица 5. Значения концентрации кислотно-основных центров на образцах CdTe после различных обработок (1–6 – номера скачков)

Обработка	$c \times 10^4$, г-экв/г					
	1	2	3	4	5	6
I	1.94	3.64	5.74	28.00	–	–
II	2.00	3.25	5.00	10.61	17.62	24.40
III	1.96	8.64	12.30	19.62	28.00	–

Обозначения: I – хранение на воздухе, II – после реакции $6NO_2 + 8NH_3 = 7N_2 + 12H_2O$, III – прогрев в потоке воздуха при 463 K после реакции.

при $x = 0.03$ отвечают и наибольшие величины его адсорбции в тех же условиях (T, P).

Степень превращения NO_2 возрастает в процессе "приработки" катализаторов. Такой факт можно объяснить накоплением на их поверхности центров Бренстеда, в роли которых, скорее всего, выступают адсорбированные молекулы воды – продукта реакции. Наличие их на поверхности наряду с льюисовскими центрами (координационно-ненасыщенными атомами, вакансионными дефектами [1, 14]) обусловливает промотирующее действие на катализаторы. Для подтверждения высказанных соображений было проведено кондуктометрическое титрование катализаторов после проведения реакции, а также после последующего их прогрева при 463 K.

В табл. 5 приведены, в частности для CdTe, значения концентрации кислотных центров, отвечающие скачкам на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования неводным раствором этилата калия.

Анализ результатов данных исследований показал: после проведения процесса каталитического превращения NO_2 и последующего прогрева катализаторов на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования появляются дополнительные скачки, которые логично связать с появлением новых, упомянутых выше кислотных центров.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. *Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
3. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. В.А. Касьяна, П.И. Кетруша, Ю.А. Никольского, Ф.И. Пасечника. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
4. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
5. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
6. *Кировская И.А., Миронова Е.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 755.
7. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. Киев: Наукова думка, 1973. 364 с.
8. *Мухленов И.П., Анохин В.Н., Проскуряков В.А. и др.* Катализ в кипящем слое. Л.: Химия, 1978. 229 с.
9. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
10. *Кирпатовский И.И.* Охрана природы. Справочник. М.: Химия, 1980. 376 с.
11. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 166 с.

12. *Бродовой В.А., Вялый Н.Г., Кнорозок Л.М.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 303.
13. *Скоробогатова Л.А., Хабаров Э.Н.* // Физика полупроводников. 1974. № 2. С. 401.
14. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
15. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 846.
16. *Миронова Е.В.* // Матер. XL Междунар. конф. "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск, 2002. С. 172.
17. *Кировская И.А.* Химическая кинетика и химическое равновесие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 207 с.
18. *Льдокова П.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж.* Способ приготовления катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности // Патент RU № 2046653. 1995.
19. *Мухин В.М., Киреев С.Г., Васильев Н.П. и др.* Способ получения катализатора окисления оксида углерода // Патент RU № 2054322. 1996.
20. *Воропанова Л.А., Лисицына О.Г.* Катализатор окисления оксида углерода // Патент RU № 2156164. 2000.
21. *Кононенко В.И., Чупова И.А., Шевченко В.Г.* Катализатор окисления оксида углерода // Патент RU № 2171712. 2001.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 637–642

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА Mg-ФЕРРИТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2007 г. С. М. Эюбова*, В. Д. Ягодовский**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Баку

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.03.2006 г.

Изучена реакция окисления монооксида углерода на катализаторах состава xMgO · $y$$Fe_2O_3$ в интервале 440–660 K. Катализаторы имели состав 5, 40, 75 ат. % Fe, содержали шпинельную фазу $MgFe_2O_4$ и фазу MgO. Установлено, что полная конверсия CO на компактном катализаторе и нанесенном на γ-Al_2O_3, содержащем 75 ат. % Fe, наблюдалась при 650–660 K. На катализаторах, содержавших 5 и 40 ат. % Fe, исследована кинетика взаимодействия CO с адсорбированным кислородом при температурах ниже и выше точки Кюри (T_c = 593 ± 10 K). Различия порядков реакции по газообразному CO и адсорбированному кислороду ниже и выше T_c объяснены тем, что в ферромагнитном состоянии активной фазы $MgFe_2O_4$ в реакции участвует адсорбированный кислород, локализованный на кислородных вакансиях у иона Fe^{3+}, а в парамагнитном состоянии косвенные обменные взаимодействия во фрагментах шпинельной структуры отсутствуют.

Окисление монооксида углерода представляет собой весьма важную реакцию, нейтрализующую вредное для человека чрезмерное содержание CO в выхлопных газах автомобилей, промышленных газовых выбросах, в результате деятельности ТЭС, а также за счет реакций при сжигании органических соединений [1]. Для обезвреживания выхлопных газов применяют катализаторы на основе платиновых металлов, обладающих низкой температурой начала работы (473–628 K) [2]; недостаток этих катализаторов – высокая стоимость и повышенная чувствительность к отравлению [1, 3].

В связи с изложенным актуален поиск других каталитических систем, не содержащих металлов платиновой группы. В последние годы появились публикации, посвященные этой проблеме. В работе [4] модифицировали цеолитный катализатор добавками Pd. В [5] применяли плазменно-каталитическое окисление, в [6] использовали стальные сетчатые катализаторы. В работе [7] изучали влияние способа получения диоксида марганца на его активность в реакции окисления CO. В [3] изучали возможность применения в качестве катализатора модифицированного клиноптилалита. С целью нейтрализации CO в присутствии SO_2 применяли катализаторы на основе оксидов меди, никеля, хрома, подбирали носители [8]. Высокую активность имели каталитические системы, содержавшие оксиды V, Cu, Co, Zn, в присутствии воды и CO_2 [9]. В работе [10] успешно применяли оксиды Mn, Co, Ce, Cu и Zn как в индивидуальной форме, так и в сочетании с другими оксидами.

В 80-х гг. прошлого века появились исследования, посвященные применению диоксида углерода в качестве исходного сырья для промышленного синтеза ряда полезных продуктов: метана, метанола, мочевины и др. Поэтому окисление CO до CO_2 представляет интерес не только для экологического катализа, но и для получения CO_2 [11].

Ферритсодержащие катализаторы (xMeO · · $y$$Fe_2O_3$, где Me = Mg, Zn, Ni) обладают высокой активностью и селективностью в реакции окислительного дегидрирования непредельных углеводородов [12, 13].

Цель данной работы – испытание Mg-ферритсодержащего катализатора в реакции окисления CO; в опытах использовали катализатор в компактной форме и в виде нанесенного на γ-Al_2O_3. Представлялось также интересным оценить влияние магнитного состояния ферритной фазы на стадийную схему реакции, с этой целью изучали взаимодействие CO с кислородом, адсорбированным на поверхности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Mg-содержащих катализаторов готовили методом совместного осаждения оксалатов магния и железа при 373–393 K с последующим прокаливанием на воздухе при 873 K в течение 6 ч. Согласно [14], такая обработка приводит к образованию ферритной фазы. Исследовали три образца различного состава: 5, 40 и 75 ат. %

Таблица 1. Зависимости степени окисления CO (α) от температуры для компактного (α_1) и нанесенного на γ-Al_2O_3 (α_2) образца (75 ат. % Fe)

T, K	α_1, %	T, K	α_2, %
473	0.0	463	0.0
523	5.0	503	4.5
558	17.5	528	11.5
603	57.5	558	18.0
638	90.0	583	27.0
658	99.0	608	59.0
		633	91.0
		648	99.0

Fe. Фазовый состав катализаторов определяли с использованием ДРОН-3 (монохроматическое излучение FeK_α, λ = 1.94 Å) [15].

Нанесенный катализатор готовили методом трехкратной пропитки. Растворяли в дистиллированной воде рассчитанные заранее количества азотнокислых солей магния и железа и пропитывали носитель этим раствором. Образец высушивали на воздухе при 373–378 K и прокаливали при 773 K в течение 1 ч. Доля активной массы на поверхности носителя составляла 30–40%. Компактные образцы прессовали в виде тонких таблеток при давлении 150 атм. В каталитических опытах использовали таблетки, измельченные в ступке, после просеивания через сито отбирали гранулы диаметром 0.5 мм. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Реакцию окисления монооксида углерода (состав реакционной смеси 1% CO + 99% воздуха) изучали в проточной установке, снабженной автоматическим регулированием температуры и скорости подачи вещества. Состав реакционной смеси определяли с помощью хроматографа. Относительная ошибка определения степени превращения 2%.

Кинетику окисления CO адсорбированным кислородом изучали в вакуумной установке. В ячейку помещали таблетку с Mg-ферритсодержащим образцом, нагревали до 723–733 K при откачке до $1 \times \times 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 12 ч для обезгаживания и охлаждали до комнатной температуры. Заданное количество кислорода, который адсорбировался при 373 K или при 603 K, впускали через капилляр, затем ячейку охлаждали до комнатной температуры или до 573 K, откачивали и нагревали до выбранной температуры опыта. После впуска CO при непрерывном вымораживании CO_2 жидким азотом измеряли давление до установления постоянного давления CO. После завершения реакции CO из газовой фазы откачивали, размораживали твердый CO_2 в отростке и измеряли его давление.

Значения точки Кюри определяли по температурной зависимости сопротивления таблетки, которое измеряли с помощью запрессованных в нее платиновых вводов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сопоставлении штрихдифрактограмм всех использовавшихся образцов катализаторов с данными [14] оказалось, что все они содержат фазу MgO и шпинельную фазу феррита магния $MgFe_2O_4$. Точка Кюри всех образцов близка к 593 K. Наличие шпинельной фазы во всех образцах катализаторов подтверждается появлением сигнала ферромагнитного резонанса.

Каталитическое окисление CO *в проточных условиях* проводили в интервале 460–660 K с использованием компактного и нанесенного на γ-Al_2O_3 образца катализатора, содержащего 75 ат. % Fe. Поверхность нанесенного образца – 75.8 $м^2$/г, а компактного – 16.3 $м^2$/г. Степень окисления CO (α) рассчитывали по формуле

$$\alpha = [(c'_{CO} - c''_{CO})/c'_{CO}] \times 100\%, \qquad (1)$$

где c'_{CO} – начальная концентрация CO, c''_{CO} – концентрация CO при температуре реакции, об. %.

В табл. 1 представлена зависимость степени окисления CO на компактном и на нанесенном катализаторах от температуры. Видно, что при 650–660 K достигается полное превращение монооксида углерода, оба образца обладают практически одинаковой активностью, однако представление температурной зависимости величины α в линейных координатах $\ln\alpha - T^{-i}$ показало, что значения экспериментальной энергии активации для компактного и нанесенного образцов различны: 84.6 ± 4 и 61.0 ± 4 кДж/моль соответственно. Близость активности обоих катализаторов, несмотря на различие их поверхностей в ~5 раз, можно объяснить тем, что активная масса феррита магния на поверхности оксида алюминия занимает лишь часть этой поверхности. Различия значений энергии активации, возможно, отражают влияние подложки на строение активных центров феррита.

Взаимодействие монооксида углерода с кислородом, адсорбированным на поверхности ферритсодержащего катализатора изучали с использованием образцов, содержащих 5 и 40 ат. % Fe. Ранее [16] была изучена адсорбция кислорода на Mg-ферритсодержащих катализаторах того же состава, поэтому представлялось необходимым исследовать кинетику адсорбции CO на поверхности образцов, не содержавшей адсорбированного кислорода. Перед началом опытов образцы откачивали при 693 K до остаточного

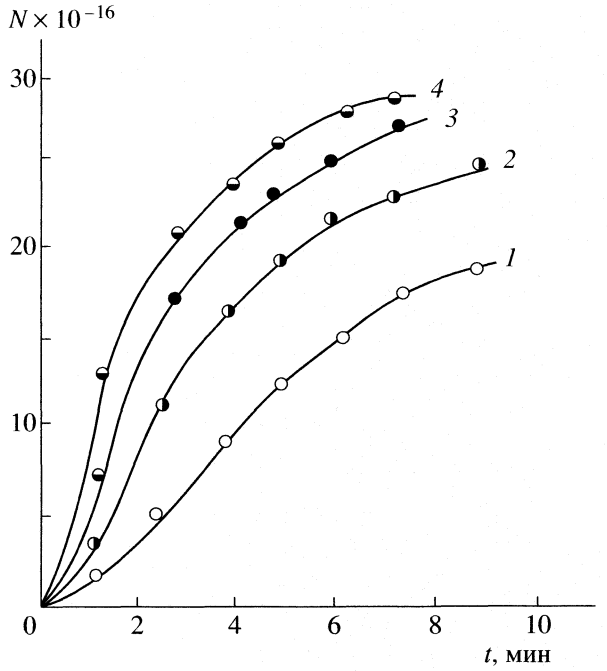


Рис. 1 Зависимости количества адсорбированных молекул CO на образце с 40 ат. % Fe от времени при 573 (*1*), 593 (*2*), 623 (*3*) и 643 K (*4*).

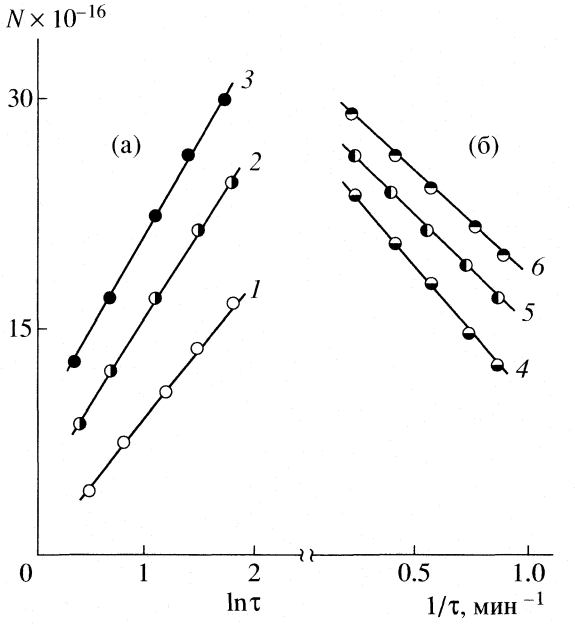


Рис. 2. Зависимости количества адсорбированного CO на образце с 40 ат. % Fe от времени в линейных координатах: а – уравнения (2), б – уравнения (3); *1* – 573, *2* – 593, *3* – 603, *4* – 613, *5* – 623, *6* – 643, *7* – 663 K.

давления 1.0×10^{-6} мм рт. ст. Температурный интервал опытов 373–673 K включал точку Кюри. Во всем изученном интервале количество образовавшегося CO_2 не превышало 1%. Это означает, что в отсутствие адсорбированного кислорода образование диоксида углерода за счет решеточного кислорода или в результате диспропорционирования по Будуару [17] не происходит. Ниже 573 K на обоих образцах адсорбция не наблюдалась, а выше этой температуры происходила активированная хемосорбция, как это видно из рис. 1. Анализ этих зависимостей показал, что ниже 628 K кинетические кривые описываются уравнением Рогинского для неоднородной поверхности [18]:

$$N = a\ln(\tau + \tau_0) + b, \qquad (2)$$

а выше 628 K – уравнением

$$N = a'/\tau + b', \qquad (3)$$

которое практически описывает адсорбцию на однородной поверхности [16], N – количество сорбированного CO, τ – время. На рис. 2 показаны соответствующие зависимости в линейных координатах уравнений (2) и (3). Аналогичные результаты получены и в случае 5 ат. % Fe. Видно, что в области точки Кюри 573 – 628 K проявляется неоднородность поверхности, т.е. CO адсорбируется на центрах с различным адсорбционным потенциалом. По-видимому, это связано с одновременным присутствием на поверхности ферри- и парамагнитных участков, которые различаются по электронному состоянию, поскольку на одних центрах реализуется косвенное обменное взаимодействие по Андерсу–Крамерсу [19], а на других такого взаимодействия нет. Из (2) и (3) можно получить формулы для расчета начальных скоростей адсорбции CO при $\tau = 0$.

$$W_0 = a\exp(b/a), \qquad (2')$$

$$W_0 = -b'^2/a'. \qquad (3')$$

По температурной зависимости начальных скоростей определяли в интервале 573–673 K энергию активации адсорбции. Для обоих образцов она оказалась одинаковой и составляла 64.4 ± 2.3 кДж/моль.

Реакцию адсорбированного кислорода с монооксидом углерода с использованием образцов Mg-ферритсодержащих катализаторов (5 и 40 ат. % Fe) изучали в двух температурных интервалах ниже и выше точки Кюри (593 ± 10 K). Предварительно поверхность образцов насыщали адсорбированным кислородом выдерживанием в атмосфере кислорода при давлении 8.8×10^{-3} мм рт. ст. в течение 30 мин при 298 K с последующей откачкой.

Образование CO_2 на образце с 5 ат. % Fe наблюдалось только выше 573 K, а в случае образца с 40 ат. % реакция протекает при низких температурах (~425 K). Это различие можно связать с повышенным содержанием ферритной фазы, которая и является носителем каталитической активности. Интегральные кинетические кривые расходования CO описывались (как и адсорбции CO) в интервале

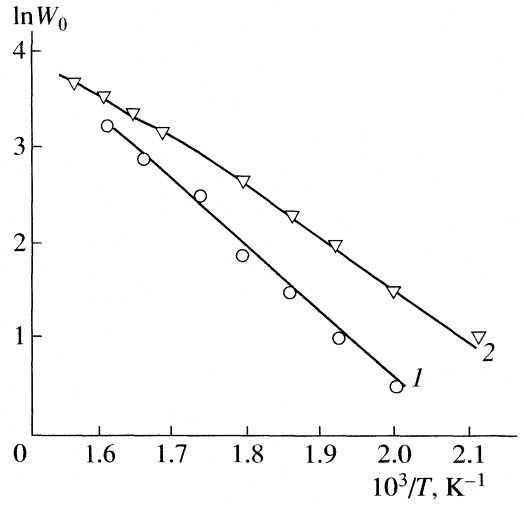


Рис. 3. Зависимости начальной скорости реакции окисления CO адсорбированным кислородом в координатах ln $W_0 - T^{-1}$; *1* – 5, *2* – 40 ат. % Fe.

573–613 K уравнением (2), а в интервале 623–663 K – уравнением (3), что указывает на зависимость кинетики реакции от магнитного состояния образца. На рис. 3 показана зависимость начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что в случае образца с 5 ат. % Fe в области точки Кюри наблюдается излом: ниже точки фазового перехода энергия активации равна 43.9 ± 1 кДж/моль, а выше – 21.7 ± 1 кДж/моль. Для образца 40 ат. % Fe энергия активации практически постоянна во всем температурном интервале и составляет 33.5 кДж/моль.

Порядки реакции определяли по газообразному CO и адсорбированному кислороду при 423 и 633 K. Порядок реакции по CO определяли путем варьирования давления CO от 3×10^{-3} до 9×10^{-3} мм рт. ст. при постоянной степени покрытия поверхности кислородом $\theta_0 \approx 0.4$. Для определения порядка реакции по кислороду изменяли степень покрытия поверхности от 0.3 до 0.85 при постоянном значении исходного давления монооксида углерода $p_{CO} = 5.3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. На рис. 4 и 5 показаны зависимости начальной скорости реакции от исходного давления CO при постоянной степени покрытия поверхности кислородом и от степени покрытия поверхности кислородом при постоянном давлении CO. Эти зависимости различны для температурных интервалов выше и ниже точки Кюри, что указывает на различие механизма реакции для ферромагнитного и парамагнитного состояний катализатора (магнитокаталитический эффект). Зависимости начальной скорости W_0 от давления монооксида углерода и от степени покрытия поверхности кислородом, показанные на рис. 4 и 5, представляли в виде эмпирических формул для ферромагнитного и парамагнитного состояний обоих катализаторов. Эти формулы представлены в табл. 2. При анализе различий в механизме реакции взаимодействия газообразного CO с адсорбированным кислородом помимо указанных эмпирических соотношений следует принять во внимание две формы адсорбированного кислорода, найденные ранее в [16].

Рассмотрим возможные стадийные схемы реакции для ферро- и парамагнитного состояний по отдельности. Обозначим центр адсорбции CO через S, а центр адсорбции кислорода – S', $[S' - O]^0$ –

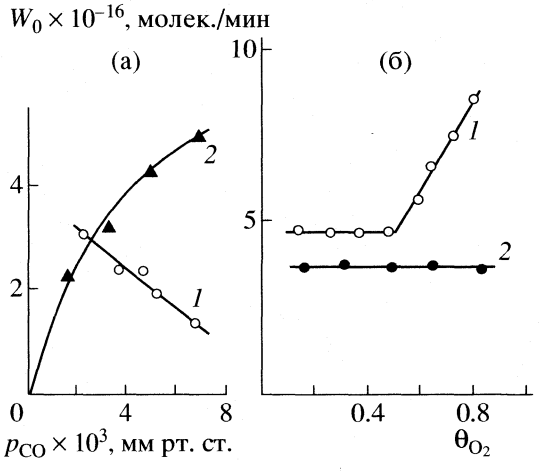


Рис. 4. Зависимости начальной скорости окисления CO на образце с 40 ат. % Fe от давления CO при постоянном количестве адсорбированного кислорода (а) и от степени заполнения поверхности кислородом при постоянном давлении CO (б); *1* – 423 ($<T_c$), *2* – 633 K ($>T_c$).

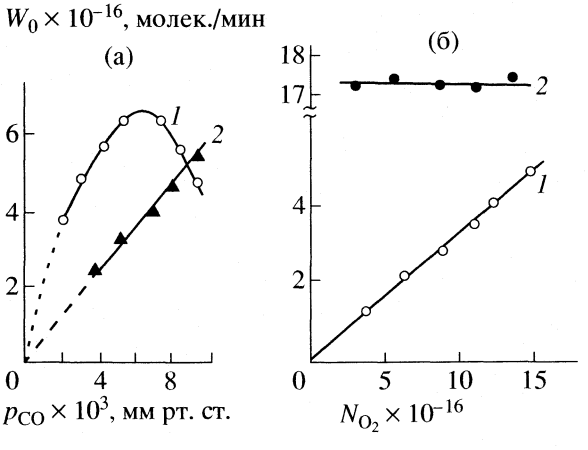


Рис. 5. Зависимости начальной скорости реакции окисления CO на образце с 5 ат. % Fe от давления CO при постоянном количестве адсорбированного кислорода (а) и от количества адсорбированного кислорода при постоянном давлении CO (б); *1*, *2* – см. рис. 4.

максимальное количество адсорбированного кислорода.

Ферромагнитное состояние (T = 423 K). Основное предположение состоит в том, что молекулы CO обратимо адсорбируются на свободных участках поверхности и на участках, освобождающихся от адсорбированного кислорода, и эта адсорбция характеризуется практически одинаковой константой равновесия K. При таком допущении механизм реакции газообразного CO с адсорбированным кислородом можно представить схемой

$$\begin{gathered} CO(г) + S \longleftrightarrow COS(K), \\ CO(г) + S' \longleftrightarrow COS'(K), \\ COS + OS' \longrightarrow CO_2 - S + S'(k_2), \\ CO_2 - S \longrightarrow CO_2 + S(k_3). \end{gathered} \qquad (I)$$

Предполагая, что стадия (I) – лимитирующая, и пренебрегая концентрацией свободных центров [S'], которые мгновенно заполняются молекулами CO из газовой фазы, для скорости реакции получаем

$$W = k_2(K[S]^0[S'-O]^0 p_{CO})/(1 + Kp_{CO})^2. \qquad (4)$$

С помощью (4) можно объяснить обратную пропорциональность скорости от давления CO и нулевой порядок реакции по кислороду (табл. 2) при $\theta_0 < 0.5$ для 40 ат. % Fe. Для этого необходимо принять, что $Kp_{CO} \gg 1$. Этот случай возможен при высокой энергии связи кислорода, адсорбированного на кислородных вакансиях, локализованных у ионов Fe^{3+}. Энергия десорбции такого кислорода 157 кДж/моль [20]. Если степень покрытия поверхности кислородом выше, чем 0.5, то скорость реакции зависит от θ_0 (табл. 2). Это можно объяснить тем, что вследствие неоднородности центров адсорбции кислорода менее прочно связанные атомы кислорода приобретают поверхностную подвижность, и лимитирующей стадией будет реакция

$$CO - S + S + O - S' \longrightarrow CO_2 - S + S' + S(k_2'). \qquad (I')$$

На центре S происходит бимолекулярный процесс – столкновение CO с O и образование CO_2.

В этом случае для скорости реакции получается выражение

$$W = k_2[S]^0 K p_{CO}[O-S']/(1 + Kp_{CO})^2, \qquad (5)$$

которое при $Kp_{CO} \ll 1$, в соответствии с экспериментом, дает первый порядок по адсорбированному кислороду и обратную пропорциональность скорости реакции от давления CO.

В случае образца с 5 ат. % Fe указанное выше неравенство не выполняется в связи с более низкой энергией связи молекулы CO с поверхностью, которая обусловлена повышенным содержанием MgO. Уравнение (5) описывает прохождение скорости через максимум в зависимости от p_{CO} и поэтому свидетельствует о возможности реализации механизма (I).

Таблица 2. Эмпирические уравнения начальной скорости реакции W_0 ($f^*(p_{CO})$ – функция с максимумом)

T, K	40 ат. % Fe	5 ат. % Fe
423	kp_{CO} ($\theta_0 < 0.5$) $k\theta_0/p_{CO}$ ($\theta_0 > 0.5$)	$\theta_0 f^*(p_{CO})$
623	$kp_{CO}/(1 + k'p_{CO})$	kp_{CO}

Парамагнитное состояние (633 K). В этом состоянии наблюдается нулевой порядок реакции по адсорбированному кислороду для обоих образцов (5 и 40 ат. % Fe). Это означает, что в процессе реакции покрытие центров S' кислородом поддерживается постоянным. В парамагнитном состоянии отсутствует косвенное обменное взаимодействие во фрагментах шпинельной структуры Fe^{3+} – O(реш) – Fe^{3+}[19], поэтому связь решеточного кислорода O(реш) в этом фрагменте ослаблена, и его переход на центры S' облегчен. В связи с изложенным следует принять, что после предварительной адсорбции кислорода устанавливается равновесие

$$O(реш) \Leftrightarrow O-S',$$

за счет которого сохраняется постоянство концентрации [O – S'].

Предполагаемый механизм реакции в этих условиях

$$\begin{gathered} CO(г) + S \Leftrightarrow CO-S \ (K) \\ CO - S + O - S' \longrightarrow CO_2 - S + S'(k_2) \\ CO_2 - S \longrightarrow CO_2 + S(k_3) \\ O(реш) + S' \Leftrightarrow O-S' \ (K_4) \end{gathered} \qquad (II)$$

При условии, что стадия (II) является лимитирующей для скорости реакции, получаем выражение, содержащее постоянную концентрацию [O–S'].

$$W = k_2 K p_{CO}[O-S']/(1 + Kp_{CO}). \qquad (6)$$

Уравнение (6) дает нулевой порядок по кислороду и описывает гиперболическую зависимость W от p_{CO} для образца с 40 ат. % Fe. В случае образца с 5 ат. % Fe выполняется условие $Kp_{CO} \ll 1$, откуда следует первый порядок по CO (табл. 2). Анализ кинетических закономерностей показывает, что ниже точки Кюри решеточный кислород не участвует в реакции, а в парамагнитном состоянии решеточный кислород переходит на центры S'. Следовательно, изменение механизма реакции обусловлено изменением состояния активных центров шпинельной фазы на поверхности катализаторов.

Таким образом, обнаружена достаточно высокая активность Mg-ферритсодержащих катализаторов в реакции окисления CO. Для получения высокого выхода диоксида углерода следует использовать образцы с повышенным содержанием шпинельной фазы и проводить реакцию выше 593 K (температуры Кюри).

Авторы благодарят Ф.В. Алиева, Э.Н. Амирбекова и Ж. Миабуна за помощь при проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тихонова И.А., Глазко И.А., Красных Е.Л. и др.* // Нефтехимия, 1999. Т. 39. № 4. С. 243.
2. *Трусова Е.А., Цодиков М.И., Сливинский Е.В., Липович В.Г.* // Там же. 2003. Т. 43. № 2. С. 158.
3. *Ахалбедашвили Л.Г., Гегиадзе Г.Г., Даварашвили О.И. и др.* // Азерб. хим. журн. 2001. № 2. С. 55.
4. *Радкевич В.З., Ивко А.А., Егиазаров Ю.Г.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 579.
5. *Абрамова Л.А., Баранов С.П., Дулов А.А.* // Там же. 2005. Т. 46. № 1. С. 104
6. *Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 4. С. 596.
7. *Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. и др.* // Там же. 2002. Т. 75. № 9. С. 1453.
8. *Гасан-заде Г.З., Ахмедова Е.М., Сеидбекова С.Ф.* // Азерб. хим. журн. 2002. № 2. С. 69.
9. *Меликова И.Г., Эфенди А.Д., Ибрагимов И.И. и др.* // Там же. 2004. № 2. С. 89.
10. *Жиляева Н.А., Волнина Э.А., Кухина М.А., Фролов В.М.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 6. С. 403.
11. *Егер Н., Песков Н.В., Слинько М.М.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 198.
12. *Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е.* // Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Химия, 1980. С. 332.
13. *Gibson M.A., Higtower G.W.* // J. Catal. 1976. V. 81. P. 431.
14. *Амирбеков Э.Н., Алиев В.Ф., Ванюшевский В.Я. и др.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1317.
15. ASTM Powder Diffraction File USA, 1977.
16. *Самуйлова О.К., Ягодовский В.Д., Козлова М.М.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 230.
17. *Хенри-Оливэ Г., Оливэ С.* // Химия каталитического гидрирования CO. М.: Мир, 1987. С. 52.
18. *Рогинский С.З.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 5. С. 1351.
19. *Вонсовский С.В.* // Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 1032.
20. *Миабуна Ж., Самуйлова О.К., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 171.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 643–650

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49,546.56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ИОН ЦИНКА(II)–D,L-ТРЕОНИН В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова, Г. Г. Горболетова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 13.01.2006 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты процессов образования комплексов D,L-треонина с ионом цинка(II) при температурах: 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (на фоне нитрата калия). Термохимические результаты обработаны с учетом ступенчатых равновесий; наряду с реакциями комплексообразования принимались во внимание "побочные" протолитические процессы. Экстраполяцией по уравнению с одним индивидуальным параметром на нулевое значение ионной силы найдены стандартные тепловые эффекты процессов комплексообразования в исследуемой системе. С помощью данных по теплотам растворения D,L-треонина в воде и водных растворах щелочи рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексных частиц.

Работа посвящена исследованию термодинамики реакций ступенчатого комплексообразования иона цинка(II) с D,L-треонином. Треонин как аминокислота обладает уникальными свойствами и принимает участие во многих процессах жизнедеятельности. Так как все биохимические процессы происходят в водной среде, особенно важным представляется изучение свойств треонина в растворах. В свою очередь, ионы цинка также играют огромную роль в живом организме (цинк входит в состав многих важных ферментов). В связи с этим для дальнейшего изучения структурных фрагментов белковых молекул нами была выбрана алифатическая аминокислота, содержащая оксигруппу – D,L-треонин, а в качестве иона металла – Zn^{2+}.

Константы устойчивости комплексов цинка(II) с D,L-треонином в водном растворе известны с достаточно высокой точностью и приведены в [1–12] (табл. 1). Для сопоставления результатов, полученных при различных значениях ионной силы, концентрационные константы устойчивости комплексов ZnL^+ и ZnL_2 были пересчитаны на нулевую ионную силу по уравнению [13]:

$$\lg\beta^\circ = \lg\beta^c + A\Delta Z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} - 0.05I\right) - \delta I, \quad (1)$$

где β^c и β° – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, A – постоянная предельного закона Дебая-Хюккеля, равная 0.5107 при 25°C, δ – эмпирический коэффициент, I – ионная сила раствора.

На рис. 1 приведены результаты графической обработки констант устойчивости комплексов D,L-треонина с ионами Zn^{2+} по уравнению (1). С помощью метода наименьших квадратов нами были получены наиболее вероятные значения термодинамических констант устойчивости комплексов, образующихся в системе Zn^{2+} – D,L-треонин, по величине отрезков, отсекаемых на оси ординат:

$$\lg\beta_1^\circ = 4.23 \pm 0.08,$$

$$\lg\beta_2^\circ = 7.75 \pm 0.09.$$

Таблица 1. Литературные данные по константам устойчивости комплексов цинка(II) с D,L-треонином в водном растворе

T, K	I	Фоновый электролит	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	Литература
293.15	0.10	KCl	4.64	–	[1]
313.15	0.20	KNO_3	4.76	8.44	[2]
298.15	0.05	KCl	4.67	8.66	[3]
310.15	0.15	$NaClO_4$	4.47	8.28	[4]
298.15	0.40	KC1	4.53	8.38	[5]
303.15	0.20	$NaClO_4$	4.89	–	[6]
298.15	0.10	KNO_3	4.66	–	[7]
310.15	0.15	NaCl	4.52	7.89	[8]
300.15	0.20	$NaClO_4$	5.16	8.95	[9]
308.15	0.50	KNO_3	4.69	8.53	[10]
298.15	0.20	$NaClO_4$	4.85	–	[11]
298.15	1.00	$NaClO_4$	4.96	7.93	[12]

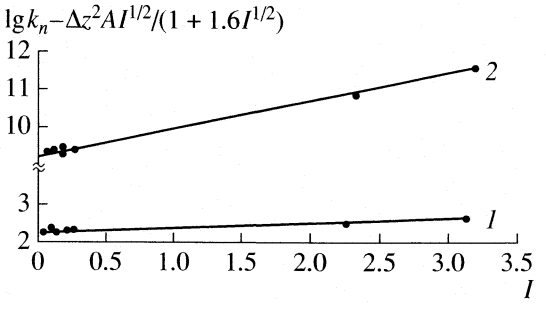


Рис. 1. Графическое определение наиболее вероятных значений термодинамических констант устойчивости комплексов ZnL^+(*1*) и ZnL_2(*2*).

Надежные данные по константам устойчивости комплексов D,L-треонина с ионами Zn^{2+} позволяют однозначно интерпретировать результаты калориметрических измерений.

Данные по теплотам комплексообразования в изучаемой системе ограничиваются двумя работами. В [2] рассчитаны изменения энтальпии в процессах комплексообразования по температурному коэффициенту констант устойчивости; для системы ион цинка(II) – D,L-треонин величина ΔH_{ZnL_2} оценена как: –18.83 кДж/моль.

Калориметрическим методом теплоты образования комплексов состава ZnL^+ и ZnL_2 найдены равными: –10.46 и –22.18 кДж/моль соответственно [3]. В этой работе значения $\Delta H_{\beta n}$ оценены также на основании потенциометрических измерений констант устойчивости комплексных соединений в системе Zn^{2+}–D,L-треонин при различных значениях температуры. В этом случае теплоты реакций комплексообразования составили: –12.13 и –23.01 кДж/моль.

Как можно видеть, значения $\Delta H_{\beta 2}$, полученные различными авторами [2, 3], отличаются более чем на 4 кДж/моль. Величина $\Delta H_{\beta 1}$ приводится только в одной работе [3].

Целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение энтальпий реакций комплексообразования треонина с ионами Zn^{2+} при различных значениях ионной силы; изучение влияния концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования; выявление правильностей в термодинамических характеристиках комплексообразования иона цинка(II) с треонином.

Несомненный теоретический и практический интерес вызывает расчет стандартных энтальпий образования комплексных частиц в водном растворе. С этой целью определены стандартные энтальпии образования D,L-треонина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислоты в воде и водных растворах KOH при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат D,L-треонина марки "х.ч.", хроматографически гомогенный фирмы "Reanal" (Венгрия). Раствор $Zn(NO_3)_2$ приготовлен из предварительно перекристаллизованного препарата нитрата цинка марки "ч.д.а.". Для поддержания заданного значения ионной силы применялся перекристаллизованный из реактива марки "х.ч." нитрат калия. Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 приготавливали из реактивов марки "х.ч." по обычной методике [14].

Использовали следующую методику. Для приготовления исходного раствора аминокислоты к точной навеске треонина добавляли рассчитанный объем раствора KOH (для создания исходного pH порядка 10.3) и необходимое количество "фонового" электролита. Точная навеска раствора нитрата цинка(II) (~0.16 г, исходная концентрация 0.5891 моль/кг раствора) помещалась в стеклянную ампулу, а приготовленный раствор D,L-треонина – в калориметрический стаканчик. При определении тепловых эффектов разведения $\Delta_{dil}H$ раствора нитрата цинка(II) калориметрической жидкостью был раствор нитрата калия с соответствующим значением ионной силы. В качестве примера результаты измерений приведены в табл. 2. Опыты проводили при 298.15 K и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3). Величина pH в начале и конце опыта контролировалась с помощью pH-метра (pH-340). При определении теплот разведения раствор KNO_3 подкислялся одной-двумя каплями 1 M раствора азотной кислоты, что приводило к подавлению процесса гидролиза иона цинка в водном растворе.

Теплоты растворения кристаллического D,L-треонина в воде и растворах KOH измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой "температура – время" [15]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навеску аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5}г. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95, каждая серия измерений включала три-пять опытов. Экспериментальные данные представлены в табл. 3 и 4. Равновесный состав раствора до и после калориметрического опыта рассчитывали с помощью программы "RRSU" [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии растворов, содержащих ионы цинка(II) и D,L-треонин, в исследуемой системе возможно протекание процессов:

$$Thr^- + H^+ = HThr^{\pm}, \quad (2)$$

$$Thr^- + 2H^+ = H_2Thr^+, \quad (3)$$

$$Zn^{2+} + Thr^- = ZnThr^+, \quad (4)$$

$$Zn^{2+} + 2Thr^- = ZnThr_2, \quad (5)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O, \quad (6)$$

$$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+. \quad (7)$$

Калориметрический эксперимент по определению энтальпий комплексообразования дает информацию о тепловом эффекте смешения раствора, содержащего центральный ион-комплексообразователь, с раствором лиганда. В тепловой эффект смешения вносится поправка на тепловой эффект разведения раствора, находящегося в ампуле, до конечной концентрации вещества в объеме калориметрической жидкости.

Для определения тепловых эффектов реакций образования комплексов $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ измерялись теплоты смешения нитрата цинка(II) с растворами треонина с различными значениями ионной силы и теплоты разведения раствора нитрата цинка(II) в растворе "фонового" электролита – нитрата калия при различных соотношениях металл : лиганд, равных 1 : 10, 1 : 5, 1 : 2.5 соответственно.

Для выбора оптимальных условий калориметрических измерений $\Delta H_{\beta 1}$ и $\Delta H_{\beta 2}$ были построены диаграммы равновесий в системе ион цинка(II)–

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия раствора D,L-треонина с нитратом цинка(II) при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3) и температуре 298.15 K

I	$m_{Zn(NO_3)_2}$, г	$c^\circ_{Zn} \times 10^3$	$c^\circ_{HThr} \times 10^3$	$c^\circ_{H} \times 10^3$	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta H$
		моль/л			кДж/моль		
0.25	0.16190	1.918	5.037	0.2969	19.85 ± 0.41	3.36 ± 0.15	16.49 ± 0.41
	0.16638	1.958	10.074	0.5939	23.89 ± 0.37		20.53 ± 0.37
	0.16605	1.955	20.148	1.1878	27.94 ± 0.31		24.58 ± 0.31
0.5	0.16368	1.964	5.037	0.2969	21.48 ± 0.35	4.35 ± 0.10	17.13 ± 0.35
	0.16507	1.944	10.074	0.5939	25.62 ± 0.37		21.27 ± 0.37
	0.16458	1.935	20.148	1.1878	29.77 ± 0.29		25.42 ± 0.29
0.75	0.16368	1.964	5.037	0.2969	23.18 ± 0.39	4.70 ± 0.14	18.48 ± 0.39
	0.16507	1.944	10.074	0.5939	27.34 ± 0.34		22.64 ± 0.34
	0.16458	1.935	20.148	1.1878	31.29 ± 0.31		26.59 ± 0.31

Таблица 3. Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения D,L-треонина в воде и энтальпии образования D,L-треонина в водном растворе при 298.15 K

$m_{н\ HThr^\pm}$, г	c_m, мольHThr$^\pm$/1000 г H_2O	n, моль H_2O/мольHThr$^\pm$	$\Delta_{sol}H$	$-\Delta_f H^\circ$
0.00621	1.75×10^{-3}	31750	9.80 ± 0.05	748.97 ± 0.50
0.0106	2.98×10^{-3}	18600	9.85	748.92
0.0155	4.36×10^{-3}	12720	9.86	748.91
0.0171	4.80×10^{-3}	11530	9.87	748.90
0.0201	5.66×10^{-3}	9810	9.81	748.96
0.0224	6.31×10^{-3}	8800	9.90	748.87
0.0262	7.38×10^{-3}	7530	9.83	748.94
0.0373	1.05×10^{-2}	5290	9.87	748.90
0.0465	1.31×10^{-2}	4240	9.91	748.86
0.0739	2.08×10^{-2}	2670	9.91	748.86
0.0931	2.62×10^{-2}	2120	9.91	748.86
0.1218	3.43×10^{-2}	1620	9.85	748.92
0.1536	4.32×10^{-2}	1280	9.87	748.90
0.1842	5.19×10^{-2}	1070	9.94	748.83
0.2133	6.01×10^{-2}	920	9.89	748.88

Таблица 4. Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения D,L-треонина в растворе KOH при 298.15 K

$m_{\text{н HThr}^{\pm}}$, г	c_{KOH}, моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$\Delta H_{\text{ср}}$
0.0303	0.0260	4330	−4270 ± 60
0.0309		4250	
0.0314		4220	
0.0621	0.0521	4380	−4370 ± 40
0.0622		4330	
0.0622		4400	
0.0924	0.0781	4270	−4300 ± 30
0.0929		4330	
0.0930		4310	
0.1236	0.1046	4310	−4350 ± 30
0.1238		4370	
0.1243		4360	

D,L-треонин при различных соотношениях металл:лиганд, от 1 : 1 до 1 : 5 соответственно. Изменение равновесных концентраций частиц в исследуемой системе при увеличении pH раствора представлено на рис. 2.

Основной целью оптимизации калориметрического определения тепловых эффектов образования комплексов является выделение таких областей pH и таких соотношений металл : лиганд, при которых выход изучаемого соединения был бы максимальным, а доли других процессов были бы минимальными.

Исходя из диаграмм долевого распределения равновесных концентраций частиц в изучаемой системе, можно сделать выводы о том, что максимальное накопление комплекса $ZnThr_2$ наблюдается в области pH от 6.5 до 7.5, хотя при этом выход комплекса $ZnThr^+$ не превышает 30%. При pH > 7.5 доля $ZnThr^+$ падает, а доля $ZnThr_2$ растет. В области pH > 8.0 выход комплекса $ZnThr_2$ близок к 100%.

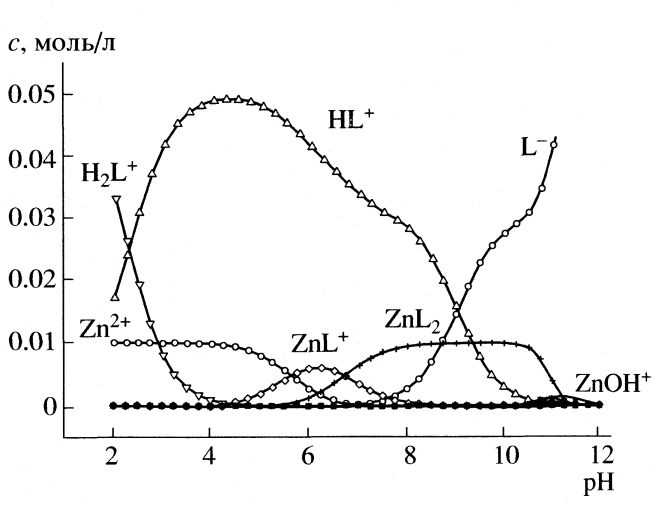


Рис. 2. Диаграмма равновесий в системе D,L-треонин – Zn^{2+}, при соотношении металл : лиганд 1 : 5 при температуре 25°C и $I = 0$.

Таким образом, при pH > 8.0 целесообразно исследовать процесс образования комплекса $ZnThr_2$, а результаты опытов в области pH 7.0–8.5 можно интерпретировать как сумму вкладов обоих процессов с учетом, соответственно, доли каждого из них.

Изменение энтальпий в процессах комплексообразования находили путем решения системы линейных уравнений:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}^+) + \alpha_2\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}_2) + \alpha_1^{\text{HL}}\Delta_r H(\text{HThr}^{\pm}) + \alpha_1^{w}\Delta_r H_w, \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H^{\text{I}} - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1^{\text{I}}\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}^+) + \alpha_2^{\text{I}}\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}_2) + \alpha_2^{\text{HL}}\Delta_r H(\text{HThr}^{\pm}) + \alpha_2^{w}\Delta_r H_w, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект (кДж/моль) смешения 0.01 M раствора D,L-треонина с нитратом цинка(II) при мольном соотношении металл : лиганд 1 : 1; $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{I}}$ – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора D,L-треонина с нитратом цинка(II) при мольном соотношении металл : лиганд 1 : 5; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора нитрата цинка(II) в растворе фонового электролита; $\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}^+)$ и $\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnThr}_2)$ – тепловые эффекты реакций образования комплексов $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ соответственно; $\Delta_r H(\text{HThr}^{\pm})$ – тепловой эффект протонирования анионной частицы аминокислоты; $\Delta_r H_w$ – тепловой эффект образования воды из ионов H^+ и OH^-; α_1 и α_2, α_1^{I} и α_2^{I}, α_1^{HL} и α_2^{HL}, α_1^{w} и α_2^{w} – полнота протекания процессов (4), (5), (2) и (6) в различных интервалах pH. Вклады третьего и четвертого слагаемых в уравнениях (8) и (9) пренебрежимо малы.

Полнота образования комплексных частиц рассчитывалась по соотношениям вида:

$$\alpha_1 = ([\text{ZnThr}^+]_{\text{кон}} - [\text{ZnThr}^+]_{\text{исх}})/c^{\circ}_{\text{Zn}}, \quad (10)$$

$$\alpha_2 = ([\text{ZnThr}_2]_{\text{кон}} - [\text{ZnThr}_2]_{\text{исх}})/c^{\circ}_{\text{Zn}}. \quad (11)$$

где $[\text{ZnThr}^+]_{\text{кон}}$, $[\text{ZnThr}_2]_{\text{кон}}$, $([\text{HThr}^{\pm}]_{\text{кон}}$, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{кон}}$, $[\text{ZnThr}^+]_{\text{исх}}$, $[\text{ZnThr}_2]_{\text{исх}}$, $[\text{HThr}^{\pm}]_{\text{исх}}$, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}}$ – равновесные концентрации частиц $ZnThr^+$, $ZnThr_2$, $\text{HThr}^{\pm}$ и H_2O в конце и в начале калориметрического опыта; c°_{Zn} – общая концентрация иона цин-

ка(II), введенного в ампуле, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости.

Рассчитанные значения тепловых эффектов образования комплексов треонина в водном растворе при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3) и температуре 298.15 K приведены в табл. 5.

Наличие данных по теплотам реакций образования комплексных частиц $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ при различных значениях ионной силы позволяет получить величины тепловых эффектов образования координационных соединений в растворе аминокислоты при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [17]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\psi(I) = \Delta H^0 + bI, \qquad (12)$$

где ΔH – тепловой эффект (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы; ΔH^0 – изменение энтальпии в соответствующем процессе (кДж/моль) при $I = 0$; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитываемая теоретически; b – эмпирический коэффициент; I – значение ионной силы раствора.

Графическое определение стандартных тепловых эффектов процессов образования комплексов $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ представлено на рис 3. Точки удовлетворительно укладываются на прямые и отрезки, отсекаемые на оси ординат, соответствуют стандартным энтальпиям реакций образования комплексов цинка(II) с D,L-треонином.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита экзотермичность процессов образования комплексов D,L-треонина с цинком(II) возрастает.

Стандартные энтальпии реакций образования комплексов состава $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ при 298.15 K получены в настоящей работе впервые: $\Delta_{comp}H(ZnThr^+) = -9.25 \pm 0.11$ кДж/моль и $\Delta_{comp}H(ZnThr_2) = -21.64 \pm 0.07$ кДж/моль.

Наличие данных по тепловым эффектам комплексообразования в системе D,L-треонин – Zn^{2+} при различных значениях ионной силы и надежные значения концентрационных констант устойчивости комплексов позволяют рассчитать термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

Таблица 5. Тепловые эффекты образования комплексов $ZnThr^+$ и $ZnThr_2$ в водном растворе в кДж/моль при 298.15 K и различных значениях ионной силы

Комплекс	$I = 0.25$	$I = 0.50$	$I = 0.75$
$ZnThr^+$	–11.23	–13.44	–15.35
	–11.44	–13.20	–15.61
	(–11.34 ± 0.10)	(–13.30 ± 0.10)	(–15.48 ± 0.13)
$ZnThr_2$	–23.81	–25.51	–27.70
	–23.60	–25.40	–27.61
	(–23.71 ± 0.11)	(–25.46 ± 0.06)	(–27.66 ± 0.05)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования в системе D,L-треонин – Zn^{2+} при различных значениях ионной силы раствора приведены в табл. 6.

Интересно сопоставить полученные нами значения $\Delta H_{\beta 1}$ и $\Delta H_{\beta 2}$ с литературными данными. Работа [3] выполнена на достаточно высоком экспериментальном уровне; приведенные в ней результаты найдены калориметрическим методом: $\Delta H_{\beta 1} = -9.25 \pm 0.11$ кДж/моль, $\Delta H_{\beta 2} = -21.46 \pm 0.07$ кДж/моль и относятся к $I = 0.05$ (KCl) и температуре 298.15 K. Рисунок 4, на котором приводится зависимость тепловых эффектов реакций комплексообразования от ионной силы раствора, позволил нам определить величины $\Delta H_{\beta 1}$ и $\Delta H_{\beta 2}$ при том же значении ионной силы (0.05): $\Delta H_{\beta 1} = -9.5 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta H_{\beta 2} = -21.5 \pm 0.2$ кДж/моль. В пределах погрешности они совпадают с результатами работы [3]. Данные [2] не принимались во внимание, так как значения теплот комплексообразования в ней определены косвенным методом.

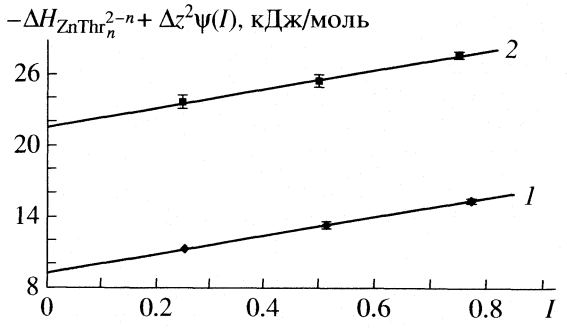


Рис. 3. Графическое определение стандартных энтальпий реакций образования комплексов $ZnThr^+$ (*1*) и $ZnThr_2$ (*2*) при температуре 298.15 K.

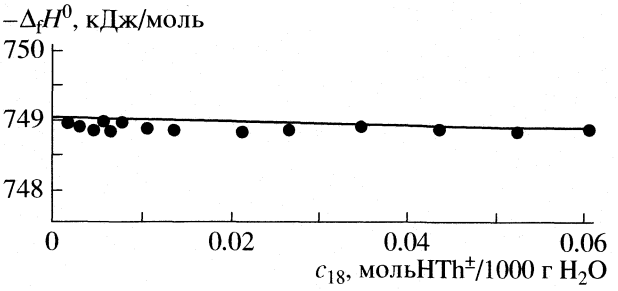


Рис. 4. Графическое определение $\Delta_f H°$ ($HThr^{\pm}$, р-р, H_2O, гип. недис., 298.15 K).

Таблица 6. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования иона цинка(II) с D,L-треонином, T = 298.15 K

Процесс	I	lgβ	$-\Delta_{comp}G$	$-\Delta_{comp}H$	$\Delta_{comp}S$	ΔC_p
			кДж/моль		Дж/(моль K)	
(4)	0.00	4.23 ± 0.08	24.14 ± 0.46	9.25 ± 0.11	51.0 ± 1.6	108 ± 9
	0.25	3.70 ± 0.08	21.13 ± 0.46	11.34 ± 0.10	32.8 ± 1.6	118 ± 10
	0.50	3.63 ± 0.08	20.71 ± 0.46	13.30 ± 0.10	24.9 ± 1.6	128 ± 6
	0.75	3.60 ± 0.08	20.57 ± 0.46	15.48 ± 0.13	17.1 ± 1.6	139 ± 10
(5)	0.00	7.75 ± 0.09	44.24 ± 0.51	21.64 ± 0.07	75.8 ± 1.7	256 ± 11
	0.25	6.95 ± 0.09	39.67 ± 0.51	23.71 ± 0.11	53.5 ± 1.8	227 ± 10
	0.50	6.84 ± 0.09	39.01 ± 0.51	25.46 ± 0.06	45.5 ± 1.7	197 ± 12
	0.75	6.79 ± 0.09	38.76 ± 0.51	27.66 ± 0.05	37.2 ± 1.7	168 ± 11

При сравнении значений изменения энтальпии в процессах образования цинковых комплексов D,L-треонина с соответствующими характеристиками хелатов α-аминомасляной кислоты: $\Delta_{comp}H^*_{\beta 1}$ = = –8.97 кДж/моль, $\Delta_{comp}H^*_{\beta 2}$ = –15.48 кДж/моль – можно видеть, что для D,L-треонина для каждого процесса эти величины больше, чем значения тепловых эффектов реакций комплексообразования с α-аминомасляной кислотой. Это объясняется тем, что в результате притягивания электронов спиртовой гидроксигруппой прочность связей между металлом и донорными атомами азота в треониновых комплексах уменьшается по сравнению с соответствующими комплексами α-аминомасляной кислоты. Можно полагать, что неионизированные гидроксильные группы треонина координируются центральным ионом [3]. Вероятно, влияние спиртовых гидроксигрупп проявляется в образовании второй координационной сферы вокруг металла.

Определенные нами тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов цинка(II) с D,L-треонином позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами цинка(II).

Для расчета стандартных энтальпий образования комплексных частиц в системе D,L-треонин – Zn^{2+} необходимы данные по стандартной энтальпии образования иона Thr^- в водном растворе.

Процесс растворения D,L-треонина в воде можно представить схемой:

$$HThr^{\pm}(к) + nH_2O(ж) = HThr^{\pm}(р\text{-}р, nH_2O). \quad (13)$$

Стандартные энтальпии образования растворов D,L-треонина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\Delta_f H°(HThr^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HThr^{\pm}, к, 298.15\ K) + \Delta_{sol}H(HThr^{\pm}, к, 298.15\ K), \quad (14)$$

где $\Delta_f H°$ ($HThr^{\pm}$, к, 298.15 K) = –758.77 ± ± 0.50 кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллического D,L-треонина [18]; $\Delta_{sol}H$ ($HThr^{\pm}$, к, 298.15 K) – теплоты растворения аминокислоты в воде. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, теплота образования D,L-треонина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартные энтальпии образования цвиттериона D,L-треонина в гипотетически недиссоциированном состоянии в водном растворе при конечных разведениях находили по уравнению:

$$\Delta_f H°(HThr^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, гип.\ недис., 298.15\ K) = \Delta_f H°(HThr^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) + \alpha(H_2Thr^+)\Delta_{dis}H°(H_2Thr^+) - \alpha(Thr^-)\Delta_{dis}H°(HThr^{\pm}), \quad (15)$$

где $\alpha(H_2Thr^+)$ и $\alpha(Thr^-)$ – доли частиц H_2Thr^+ и Thr^- соответственно; $\Delta_{dis}H°(H_2Thr^+)$, $\Delta_{dis}H°(HThr^{\pm})$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частиц H_2Thr^+, $HThr^{\pm}$ соответственно. Значения $\Delta_{dis}H°(H_2Thr^+)$ и $\Delta_{dis}H°(HThr^{\pm})$ определены ранее в работе [19]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (15) не превышал 0.2 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энтальпии образования D,L-треонина в гипотетически недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили

экстраполяцией величин, полученных по уравнению (15), на нулевое значение моляльности раствора m (рис. 4).

В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{HThr}^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{ст. с.}, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = -749.08 \pm 0.25\ \text{кДж/моль}.$$

Стандартную энтальпию образования депротонированного аниона D,L-треонина $\Delta_f H^\circ$ (L^-, р-р, H_2O, 298.15 K) в водном растворе определяли, используя также данные по теплотам растворения аминокислоты в растворах щелочи (при соотношении эквивалентов не менее чем 1 : 2).

Процесс растворения D,L-треонина в растворе KOH можно представить схемой:

$$\mathrm{HThr}^\pm(\text{к}) + \mathrm{OH}^-(\text{р-р}, nH_2O) = \\ = \mathrm{Thr}^-(\text{р-р}, nH_2O) + H_2O(\text{ж}). \qquad (16)$$

Расчет показал, что полнота протекания реакции (16) составляла не менее 99.9%. Тепловой эффект реакции (16) в стандартном состоянии найден экстраполяцией теплот растворения D,L-треонина в водных растворах KOH при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с индивидуальным параметром [17].

Поскольку в реакции (16) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_r H_{(16)} = \Delta_r H^\circ_{(16)} + bI. \qquad (17)$$

Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 5.

Используя полученное значение теплового эффекта реакции (16) в стандартном состоянии $\Delta_r H^\circ(16)$ и величины стандартной энтальпии образования гидроксид-ионов и воды $\Delta_f H^\circ$ (OH^-, р-р, H_2O, ст. с., 298.15 K), $\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}, 298.15\ \mathrm{K})$, рекомендованные справочником [20], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{Thr}^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{HThr}^\pm, \text{к}, 298.15\ \mathrm{K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\mathrm{OH}^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) + \Delta_r H^\circ(4) - \\ - \Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}, 298.15\ \mathrm{K}) = -758.77 - \\ - 230.07 - 4.28 + 285.84 = \\ = -707.28 \pm 0.51\ \text{кДж/моль}. \qquad (18)$$

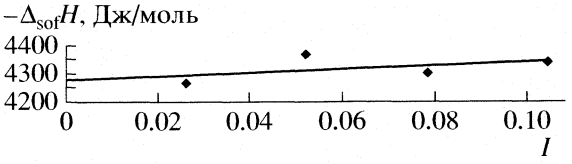


Рис. 5. Экстраполяция теплот растворения D,L-треонина в растворе щелочи на нулевую ионную силу.

Стандартную энтальпию образования частицы $\mathrm{HThr}^\pm$ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{HThr}^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{Thr}^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) - \\ - \Delta_{dis} H^\circ(\mathrm{HThr}^\pm, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = -707.28 - 41.810 = \\ = -749.09 \pm 0.75\ \text{кДж/моль}. \qquad (19)$$

Значения стандартной энтальпии образования недиссоциированных молекул аминокислоты при бесконечном разведении, полученные по двум методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений: $\Delta_f H^\circ(\mathrm{HThr}^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) = -749.08 \pm 0.75$ кДж/моль. Стандартную энтальпию образования частицы $H_2\mathrm{Thr}^+$ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2L}^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{HL}^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) - \\ - \Delta_{dis} H^\circ(\mathrm{H_2L}^+, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = -749.08 - 4.460 = -753.54 \pm 0.75\ \text{кДж/моль}. \qquad (20)$$

Определенные нами в настоящей работе тепловые эффекты реакций комплексообразования иона цинка(II) с анионом D,L-треонина и величина стандартной энтальпии образования иона цинка $\Delta_f H^\circ(Zn^{2+}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) = -153.64 \pm 1.42$ кДж/моль, взятая из работы [20], позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами цинка. Вычисления производились по уравнению вида:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{ZnThr}_n, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(Zn^{2+}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) + \\ + n\Delta_f H^\circ(\mathrm{Thr}^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \mathrm{K}) + \\ + \Delta_r H^\circ_{\beta n}(298.15\ \mathrm{K}), \qquad (21)$$

где $\Delta_r H^\circ_{\beta n}$ (298.15 K) – тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов цинка(II) с D,L-треонином.

Подставляя численные значения в уравнение (21), получим:

$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{ZnThr^+}, \text{р-р}, \mathrm{H_2O}, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) =$$
$$= -153.64 - 707.28 - 9.25 = -870.17 \pm 1.42\ \text{кДж/моль},$$
$$\Delta_f H^\circ(\mathrm{ZnThr_2}, \text{р-р}, \mathrm{H_2O}, \text{гип. недис.}, 298.15\ \mathrm{K}) =$$
$$= -153.64 - 2 \times 707.28 - 21.64 =$$
$$= -1589.84 \pm 1.42\ \text{кДж/моль}.$$

Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования D,L-треонина, продуктов его диссоциации и комплексов цинка в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии аминокислоты, открывают возможности проведения строгих расчетов в растворах D,L-треонина. Величины стандартных энтальпий образования моно- и дикоординированных комплексов цинка(II) с D,L-треонином состава $\mathrm{ZnThr^+}$ и $\mathrm{ZnThr_2}$ получены в настоящей работе впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perkins D.* // Biochem. J. 1953. V. 55. P. 649.
2. *Raju E., Mathur M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 2181.
3. *Gergely A., Mojzes J., Kassai-Bazsa Z.* // Ibid. 1972. V. 34. P. 1277.
4. *Kayali A., Berthon G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 2374.
5. *Gergely A.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 56. P. 75.
6. *Joshi J.* // J. Indian Chem. Soc. 1984. V. 61. P. 901.
7. *Matsuda K., Kanai C., Takahara et al.* // Nippon Kagaku Kaishi. 1985. P. 698.
8. *Xu Xiliang, Huang Zhongxian* // Acta Chimica Sinica. 1986. P. 1005.
9. *Philip M., Patel M., Peerzada M., Joshi J.* // J. Indian Chem. Soc. 1988. V. 65. P. 871.
10. *Rao A., Venkataiah P., Mohan M. et al.* // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. P. 69.
11. *Patel M., Patel N., Joshi J.* // J. Indian Chem. Soc. 1993. V. 70. P. 569.
12. *Vajhallya S., Khan F.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1999. V. 72. P. 397.
13. *Васильев В.П.* // ТЭХ. 1966. № 2. С. 353.
14. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
15. *Черников В.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТИ, 1988.
16. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука, 1964. С. 235.
17. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. С. 200, 313.
18. *Cox G.D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds: Academic Press, 1970.
19. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г., Корнева О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 3. С. 48.
20. Термические константы веществ. Вып VI / Под. ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНИТИ, 1972. С. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 651–654

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.831.7-145.2:546.302

КОНСТАНТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-8-ОКСИХИНОЛИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Л. М. Раменская*, В. В. Жандарев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

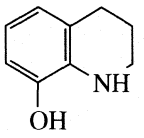
**Ярославский государственный университет

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

Методом pH-метрического титрования и компьютерного моделирования наиболее вероятных равновесий получены значения констант диссоциации 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина в водном растворе $pK_1 = 5.51 \pm 0.07$ и $pK_2 = 9.7$ (298 K). Обсуждено влияние гидрирования гетероцикла на кислотно-основные свойства 8-оксихинолина.

Спектрофотометрическим методом установлено, что 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолин (HTOx) взаимодействует с ионами Cu^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} [1].



Подобно 8-оксихинолину, он осаждает ионы металлов из раствора в виде малорастворимых комплексов [2]. По сравнению с 8-оксихинолином HTOx менее токсичен [3] и представляет несомненный интерес при определении и микроконцентрировании ионов металлов [4, 5] или, как безопасный реагентный осадитель катионов тяжелых металлов, при детоксикации воды [6].

Сведения о кислотно-основных свойствах 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина ограничены. Константа диссоциации $pK_1 \sim 5.6$ (293 K) оценена нами по значению pH полунейтрализованного по первой ступени водного раствора HTOx [1]. Кислотно-основные равновесия некоторых гидрохинолинов изучали спектрофотометрически в сочетании с методом импульсного фотолиза. Получено значение $pK_a = 4.55$ невозбужденного тетрагидрохинолина в водном этаноле [7]. Целью настоящей работы является определение надежных значений констант диссоциации 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина в водном растворе методом pH-метрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолин ($C_9H_{11}NO$) синтезирован на кафедре общей и биоорганической химии ЯрГУ. Полученное соединение идентифицировали по $t_{пл}$ и спектрам ПМР [3]. В работе использовали KCl, KOH и HCl (1.19 г/см^3) марки "х.ч.", тетраборат натрия марки "ч.д.а." дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Концентрацию растворов KOH (0.1 M) и HCl (0.3 M) определяли по стандартным методикам. Рабочие растворы HTOx готовили на деаэрированной воде непосредственно перед каждым титрованием, точную навеску реактива растворяли в эквимолярном или небольшом избытке HCl, раствор хранили в темноте. Все растворы готовились в калиброванной посуде и дистиллированной воде.

Константы диссоциации определяли титрованием растворов HTOx (0.5–5.0 мМ), исходное значение pH 4–4.5, конечное значение pH составило 6–6.5 для pK_1 и 9.8–10.8 для pK_2. Титрование проводили раствором KOH при постоянной ионной силе (I), создаваемой KCl (0.01 M), и без "фонового" электролита, при $I \longrightarrow 0$. В последнем случае ионная сила раствора в ходе титрования не изменялась более чем на 20%. Объем добавленного титранта измеряли микробюреткой. Для измерения потенциала определяемой системы использовали pH METER OP-211/1 со стеклянным измерительным и хлорсеребряным электродом сравнения. Электроды калибровали по стандартным буферным растворам. Все измерения проводили при постоянной температуре (298 ± 0.2 K) в токе азота для предупреждения окисления HTOx кислородом воздуха. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов снимали на спектрофотометре СФ-46 в кювете 1 см в интервале длин волн 340–700 нм относительно воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ЭСП растворов HTOx при различных значениях pH среды. Можно выделить три области: pH 4.5-5.3 с максимумом при длине волны 480 нм (кривые *1–3*), pH 6.2-7.6 с максимумом при длине волны 380 нм (кривые *5–7*) и pH > 8.7 (кривые *8–12*), когда наблюдается гипо-

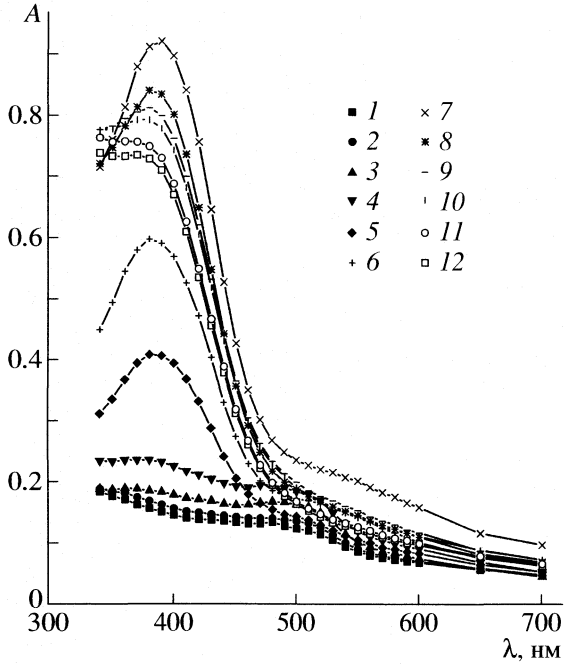


Рис. 1. Спектры поглощения растворов HTOx, при c_{HTOx} = 1 мМ, pH раствора: 4.46 (*1*), 4.85 (*2*), 5.23 (3), 5.66 (*4*), 6.16 (*5*), 6.71 (*6*), 7.60 (*7*), 8.87 (*8*), 9.48 (*9*), 9.71 (*10*), 9.99 (*11*), 10.13 (*12*).

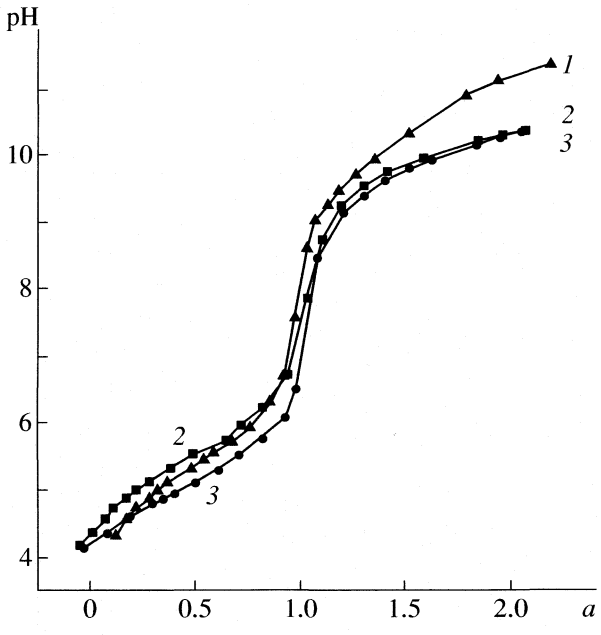


Рис. 2. Кривые титрования раствор HTOx (*1*, *2*) и HOx (*3*) щелочью, c_{HTOx} = 5.0 мМ и c_{HCl} = 6.2 мМ (1), $c_{HTOx} = c_{HOx}$ = 1.0 мМ и c_{HCl} = 1.1 мМ (*2*, *3*).

хромный эффект максимума 380 нм, переходящий при pH >10 в плечо. При pH 5.6 (кривая *4*) – переходное состояние с двумя максимумами 380 нм и 480 нм. Можно предположить, что подобно 8-оксихинолиу [8, 9] HTOx в зависимости от pH раствора находится в трех формах: катионной H_2TOx^+ (pH < 5.6), анионной TOx^- (pH > 8.8) и нейтральной HTOx (8.8 > pH > 5.6).

Изменения значений pH растворов HTOx (5.0 и 1.0 мМ) при добавлении KOH приведены на рис. 2 (кривые *1* и *2*). Кривые титрования имеют один скачок при $a = 1$ ($a = c^0_{KOH} - c^0_{HCl} + c^0_{HTOx}/c^0_{H_2TOx^+}$, c^0 – концентрация рассчитана с учетом разбавления раствора при титровании) и две буферные области. В первой буферной области (a = 0–1), когда оттитрован весь избыток HCl, протекает реакция нейтрализации:

$$H_2TOx^+ + OH^- \rightleftharpoons HTOx + H_2O. \qquad (1)$$

По мере добавления в ячейку титранта протекает реакция

$$HTOx + OH^- \rightleftharpoons TOx^- + H_2O, \qquad (2)$$

что соответствует второй буфетной области (a = = 1–2). При a = 1 количество KOH эквивалентно количеству взятого HTOx. Для сравнения на рис. 2 приведена также кривая титрования раствора HOx, полученная в тех же условиях (кривая *3*). Смещение кривых *1* и *2* относительно кривой *3* в щелочную область свидетельствует об изменении кислотно-основных характеристик HTOx.

Кривые потенциометрического титрования обрабатывали на IBM/PC по программе "PHMETR", предназначенной для расчета констант равновесий в системе с произвольным числом одновременно протекающих реакций по измеренным равновесным концентрациям одной из частиц (в данном случае ионов H^+) [10]. В основу программы положен принцип поиска минимума функции:

$$F = \sum_{i=1}^{n} (p[H^+]_{exp} - p[H^+]_{cal})_i^2, \qquad (3)$$

где $[H^+]_{exp}$ и $[H^+]_{cal}$ – экспериментально измеренные и рассчитанные с учетом заданной модели равновесные концентрации ионов водорода, n – число измерений. Весовые множители не учитывались, так как все измерения считали равноточными.

Для каждой изучаемой системы выбираются базисные частицы, и записывается математическая модель в виде уравнений реакций, протекающих в данной системе. Исходными данными для расчета являются аналитические концентрации базисных частиц, экспериментальные результаты титрования и калибровки стеклянного электрода и логарифмы констант реакций задаваемых процессов. Концентрации H^+ или OH^- ионов рассчитываются на основе материального баланса системы согласно выбранным базисным части-

цам. Минимум критериальной функции F находится варьированием искомой константы путем последовательного приближения заданного и рассчитанного значения pH и соответствует математической модели, наиболее адекватно описывающей процессы, протекающие в системе.

Константу диссоциации по первой ступени pK_1 определяли в области pH 5–6, где диссоциацией по второй ступени можно пренебречь. Математическую модель записывали уравнениями:

$$H_2TOx^+ \rightleftharpoons HTOx + H^+, \quad (4)$$

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

Значения pK_2 рассчитывали при pH 9-10, где отсутствует диссоциация по первой ступени. В математическую модель вместо (4) включали равновесие:

$$HTOx \rightleftharpoons TOx^- + H^+. \quad (6)$$

Степень превращения вещества в реакциях (4) и (6) составляла 30–40%. Полученные значения pK_1 и pK_2 приведены в таблице в виде средневзвешенных величин из трех-четырех независимых определений, погрешность дана как максимальное отклонение от среднего.

Из таблицы видно, что константы диссоциации по первой ступени при различных концентрациях HTOx в пределах погрешности вполне удовлетворительно согласуются между собой, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей и адекватности выбранной модели. Величина pK_1 практически не изменяется при увеличении ионной силы раствора от 0.0005 (без электролита) до 0.01 (KCl), как и следовало ожидать для изоэлектрического процесса (4) из уравнения Девис [11]:

$$pK_c = pK_0 + \Delta Z^2 A_\gamma \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2I \right), \quad (7)$$

где pK_c и pK_0 – концентрационная и термодинамическая константа диссоциации, I – ионная сила раствора, A_γ – константа Дебая –Хюккеля, ΔZ^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов.

Константа диссоциации по второй ступени не остается постоянной величиной (таблица). Увеличение pK_2 в данном случае нельзя объяснить изменением ионной силы раствора (0.00095, 0.0015 и 0.0078) при увеличении концентрации HTOx (0.5, 1.0 и 1.5 мМ), так как в соответствии с уравнением (7) значение pK диссоциации с увеличением I должно, наоборот, уменьшаться. В работах [8, 9] показано, что закономерность (7) для HOx выполняется. Изменения констант диссоциации в данном случае определяются концентрациями HTOx в растворе: например, значения pK_2, полученные для растворов различной ионной силы (0.00095 и 0.01), но одинаковой концентрации (0.5 мМ), хорошо согласуются (таблица), а кривые титрования HTOx концентраций 5.0 и 1.0 мМ (кривые *1* и *2*) смещаются относительно друг друга в щелочной области (рис. 2). Очевидно, в данных условиях даже в токе азота протекает неучтенный предлагаемой моделью процесс окислотельно-восстановительного дегидрирования атомов водорода в положении 1, 2, 3 и 4 [12]. Настоящий результат подтверждает предположение, выдвинутое нами на основании спектрофотометрических исследований HTOx в работе [1], – дегидрирование дополнительных атомов водорода промотируется в щелочной среде.

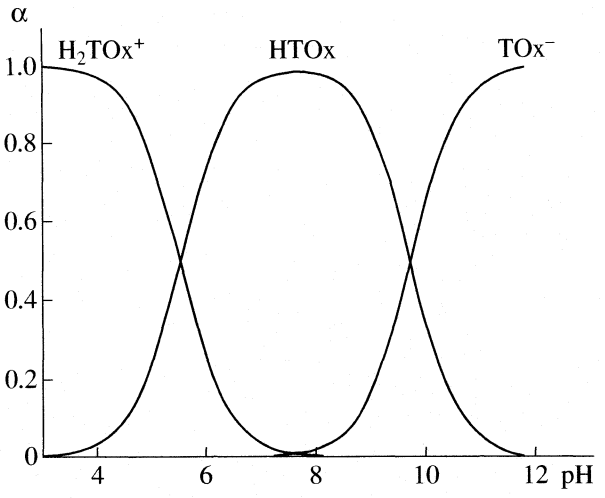


Рис. 3. Диаграмма равновесия HTOx в водном растворе.

Таким образом, в данной работе методом потенциометрического титрования при 298 K и $I \longrightarrow 0$ получены значения констант диссоциации 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина в водном растворе. Средние величины составили $pK_1 = 5.51 \pm 0.07$ и $pK_2 = 9.7$. Значение pK_2 является оценочным, погрешности не приводятся. Константы диссоциации для 8-оксихинолина в данных условиях составили $pK_1 = 5.17 \pm 0.08$ и $pK_2 = 9.55 \pm 0.10$. Сравнение полученных данных показывает, что гидрирование атомов углерода HOx в положении 1, 2, 3 и 4 приводит к ослаблению кислотных свойств гетероциклического атома азота и практически не влияет на кис-

Значения pK диссоциации 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина в водном растворе при 298 K

c_{HTOx}, мМ	pK_1	pK_2
0.5	5.57 ± 0.08	8.93 ± 0.10
1.0	5.47 ± 0.03	9.96 ± 0.15
5.0	5.44 ± 0.09	10.25 ± 0.10
	0.01 M KCl	
0.5	5.55 ± 0.09	8.92 ± 0.08

лотно-основные характеристики гидроксильной группы HTOx.

На основании полученных значений констант диссоциации построена диаграмма равновесия HTOx в водном растворе (рис. 3). Видно, что катион H_2TOx^+ существует при pH < 5.5, анион TOx^- при pH > 9.5, что подтверждает результаты СФ-измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раменская Л.М., Жандарев В.В., Гошин М.Е.* // Координац. химия. 2006. Т. 32. № 1. С. 42.
2. *Виноградов А.В., Елинсон С.В.* Оксихинолин. М.: Наука, 1979. С. 328.
3. *Жандарев В.В., Гошин М.Е., Кострова Ю.М. и др.* // Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40. № 10. С. 36.
4. *Goswami A., Singh A.K., Venkatarmani B.* // Talanta. 2003. V. 60. № 6. P. 1141.
5. *Deng T.-L., Chen Y.-W., Belzile N.* // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 432. № 2. P. 297.
6. *Раменская Л.М., Гришина Е.П., Алексеева А.Н.* // Текстильная химия. 1997. № 2(11). С. 85.
7. *Малкин Я.Н., Пирогов Н.О., Копытина М.В., Носова В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1866.
8. *Проворова Н.В.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Иваново: Химико-технологический ин-т, 1986. 23 с.
9. *Раменская Л.М., Краева О.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 100.
10. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
12. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфильда. Т. IV. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 538.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 655–659

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 531.756:547.39

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ ОЛЕИНОВОЙ, ЛИНОЛЕВОЙ И ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ И БЕНЗОЛЕ

© 2007 г. А. Г. Рамазанова, В. В. Королев, Е. В. Иванов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail : evi@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Методом прецизионной вибрационной денсиметрии с погрешностью не выше 5×10^{-6} г/см^3 измерена плотность разбавленных ($0 \le x_2 \le 0.01$ мол. доли) растворов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в циклогексане и бензоле при 298.15 K. Рассчитаны предельные $\bar{V}_2^{\infty}$ и избыточные $V_2^{E,\infty}$ парциальные молярные объемы жирных кислот данного ряда ($C_{18:n}$) в указанных углеводородах. Установлен факт избирательного влияния бензола на объемные эффекты растворения ($V_2^{E,\infty}$) полиненасыщенных – линолевой ($n_{C=C} = 2$) и линоленовой ($n_{C=C} = 3$) – жирных кислот.

В настоящее время успешно развиваются технологии, в которых ненасыщенные жирные кислоты (НЖК) используются как эффективные поверхностноактивные вещества при создании устойчивых магнитных жидкостей на основе неполярных углеводородов [1, 2]. К важнейшим представителям НЖК относятся кислоты с общей структурной формулой $C_{18:n}$ (n – число C=C-связей в *цис*-9, *цис*-6 и *цис*-3-положениях относительно "концевой" метильной группы) : олеиновая ($C_{18:1}$), линолевая ($C_{18:2}$) и линоленовая ($C_{18:3}$) [3].

Вместе с тем в литературе по существу отсутствуют сведения о структурных и термодинамических свойствах изучаемых растворов, включая сольватационные характеристики НЖК. При этом, учитывая "дефицитность" жирных кислот данного ряда, первостепенное значение приобретают такие экспериментальные подходы к исследованию их растворов, которые гарантировали бы надежность проводимых измерений при минимально возможном расходе испытуемого образца НЖК. Указанным требованиям отвечает метод прецизионной вибрационной денсиметрии, позволяющий извлечь полную и достоверную информацию об объемных характеристиках, непосредственно связанных со структурными (или так называемыми "упаковочными") преобразованиями в растворителе под влиянием молекул растворенного вещества. Более того, анализируя объемные эффекты сольватации в рамках полуэмпирических модельных приближений, можно количественно оценить изменения параметров межмолекулярного взаимодействия в жидких бинарных системах, содержащих в качестве растворенного вещества либо изомерные аналоги, либо соединения одного гомологического ряда [4, 5].

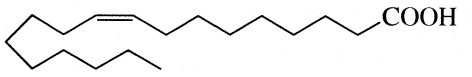
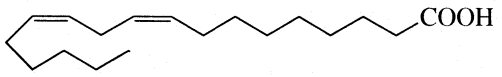
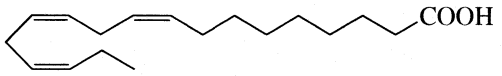
В настоящем сообщении приведены результаты денсиметрического исследования растворов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в циклогексане и бензоле при 298.15 K и обсуждаются объемные эффекты растворения (сольватации) указанных НЖК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексан марки "ч. д. а." и бензол квалификации "ос. ч." дополнительно очищали от примесей по методикам, изложенным в [6]. Для оценки степени чистоты растворителей использовали ИК-спектроскопический (в кюветах из CaF_2 на спектрофотометре "Specord M80") и денсиметрический методы. Значения плотности ρ_1^* (г/см^3) подготовленных для опытов растворителей – 0.773679 (*c*-C_6H_{12}) и 0.873221 (C_6H_6) при 298.15 K – находятся в хорошем согласии с результатами прецизионных денсиметрических измерений из [7].

Олеиновую (*цис*-9-октадеценовую, или Oleic A) и линолевую (*цис*-6-*цис*-9-октадекадиеновую, или Linolic A) кислоты квалификации "ч" очищали вымораживанием с декантированием (в сухой атмосфере) образующихся твердых осадков – до остаточного содержания примесей не более 0.1 мас. %. Линоленовую (*цис*-3-*цис*-6-*цис*-9-октадекатриеновую, или Linolenic A) кислоту ("Sigma", analytical grade) дополнительной очистке не подвергали. Показатели качества НЖК оценивали также спектрометрически ("Specord M80") – по интегральной интенсивности ИК-полос поглощения в

Таблица 1. Плотности (ρ_2^*), молярные (V_2^*) и ван-дер-ваальсовские ($V_{w,2}$) объемы жирных кислот ряда $C_{18:n}$ при 298.15 K

НЖК (A)	Структурная формула [1, 3]	ρ_2^*, г/см^3	V_2^*, см^3/моль	$V_{w,2}$, см^3/моль
Oleic		0.895593	315.40	180.3
Linolic		0.902702	310.68	177.3
Linolenic		0.917132	303.59	174.3

Примечание. $V_{w,2} = v_{w,2}N_A$, где N_A – число Авогадро, а $v_{w,2}$ – ван-дер-ваальсов объем молекулы НЖК, рассчитанный по методу [8] с учетом перекрывания "валентных" ко-сфер соседних атомов. Аналогичных сведений по плотности и другим объемным свойствам НЖК данного ряда при 298.15 K в литературе не обнаружено.

тонких пленках на пластинках из стекла KRS-5. Данные по объемным свойствам и строению изученных жирных кислот приведены в табл. 1.

Плотности $\rho_{1,2}$ приготовленных гравиметрически (до $x_2 \approx 0.01$ мол. доли кислоты) растворов НЖК в *c*-C_6H_{12} и C_6H_6 измерены на прецизионном вибрационном денсиметре с погрешностью, не превышающей 8×10^{-6} г/см^3. Термостатирование измерительной ячейки емкостью ~2 см^3 поддерживалось с точностью до 2×10^{-3} K. Конструктивные особенности прибора и методика денсиметрического эксперимента описаны ранее [9]. Результаты измерений и обработки концентрационных зависимостей $\rho_{1,2}$ содержатся в [10].

Для оценки предельных парциальных молярных объемов $\bar{V}_2^\infty$ изученных НЖК в *c*-C_6H_{12} и C_6H_6 применяли рациональную ("неэкстраполяционную") процедуру [11, 12], отличающуюся повышенной устойчивостью кажущегося молярного объема $V_{\varphi,2}$ растворенного вещества к влиянию погрешностей в определении его концентрации и $\rho_{1,2}$ в области высоких разведений. В соответствии с указанной процедурой зависимость общего объема раствора

$$V_{1,2} = (n_1 M_1^* + n_2 M_2^*)/\rho_{1,2}$$

от сольвомоляльной концентрации (где $n_1 = 55.50843$ и $n_2 = c_{sm,2}$)[1] аппроксимировали уравнением вида

$$V_{1,2} + -a_0(\equiv 55.50843 V_1^*) = a_1(\equiv \bar{V}_2^\infty \equiv V_{\varphi,2}^\infty)c_{sm,2} + a_2(\equiv B_V)c_{sm,2}^2. \quad (1)$$

Здесь $V_1^* = M_1^*/\rho_1^*$ – молярный объем растворителя (M_i^* – молярная масса компонента), B_V – "параметр наклона", а $(V_{1,2} - 55.50843 V_1^*)/c_{sm,2} = V_{\varphi,2}$.

Очевидно, что использование такой методики имеет определенные преимущества перед "традиционной" процедурой экстраполяции, поскольку в области высоких разведений значения $V_{\varphi,2}$ находятся в "узком коридоре" доверительных интервалов относительно линии, пересекающей ось ординат в известной заранее заданной точке: $V_{1,2}^\infty = a_0 = 55.50843 V_1^*$ (1). Результаты вычислений по (1) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Объемные характеристики (см^3/моль) исследованных жирных кислот в неполярных углеводородах с $n_C = 6$ при 298.15 K

НЖК (A)	*н*-гексан [13]		Циклогексан		Бензол	
	$\bar{V}_2^\infty$	$-B_V$	$\bar{V}_2^\infty$	$-B_V$	$\bar{V}_2^\infty$	$-B_V$
Oleic	303.22	5.25	306.24	2.97	308.37	0.94
Linolic	295.37	5.30	315.66	2.43	298.66	1.35
Linolenic	286.23	5.35	313.34	2.40	305.26	0.83

Примечание. Значения $\bar{V}_2^\infty$ и B_V рассчитаны с погрешностью, не превышающей ±0.1 см^3/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 и 2 следует, что V_2^* ($\bar{V}_2^\infty$) $\gg$ $\gg V_{w,2}$, т.е. молекулярные упаковки Oleic A, Linolic A и Linolenic A как в собственной среде, так и в бесконечно разбавленном (относительно кислоты) растворе представляют собой достаточно

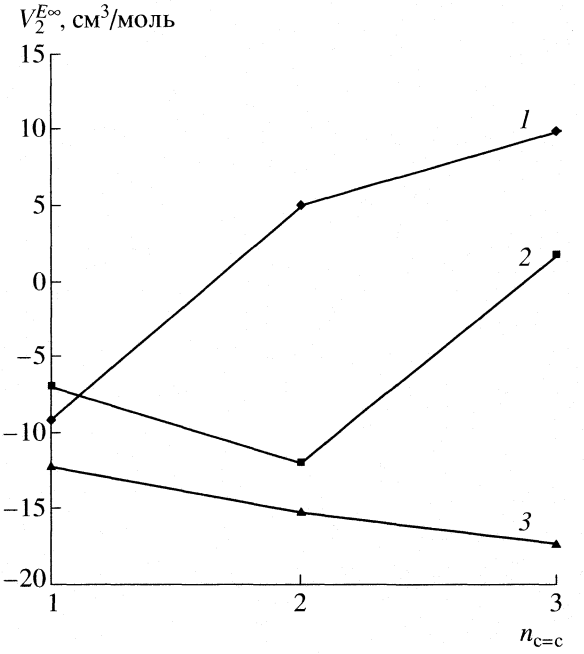
[1] Сольвомоляльность $c_{sm,2}$ – безразмерный параметр состава раствора, выражаемый соотношением: $c_{sm,2} = (n_2/n_1) \times 55.50843$, где n_2 и n_1 – количества растворенного вещества и растворителя [12]. Нормирующий множитель 55.50843 численно равен количеству вещества (моль) H_2O в 1 кг воды.

рыхлые структурные образования, компактность которых возрастает с увеличением $n_{C=C}$. Значения $\bar{V}_2^\infty$ исследованных НЖК в c-C_6H_{12} и C_6H_6 не более чем на 5% (для Linolenic A) отличаются от молярных объемов кислот. Это указывает на сопоставимость объемов свободного (или так называемого "исключенного") пространства вблизи молекулы НЖК, находящейся в окружении себе подобных и молекул неполярного растворителя.

Вероятно, определяющую роль в формировании структурной упаковки образующегося сольватокомплекса НЖК–растворитель играют конфигурационные эффекты, обусловленные особенностями молекулярного строения последнего. Подтверждением тому могут служить данные по $\bar{V}_2^\infty$ НЖК ряда $C_{18:n}$ в "линейном" углеводороде-C_6 – $н$-гексане (табл. 2), а также по так называемым избыточным предельным парциальным молярным объемам $V_2^{E,\infty}$ указанных жирных кислот в сравниваемых неполярных растворителях (рисунок).

Согласно определению, величина $V_2^{E,\infty} = (\bar{V}_2^\infty - V_2^*)$ отвечает изменению объема системы в изобарно-изотермическом процессе замены собственного окружения молекулы НЖК бесконечно большим числом молекул растворителя, т.е. имеет смысл "объемного эффекта растворения" кислоты [14, 15]. С учетом этого, анализируя иллюстрируемые рисунком зависимости, можно прийти к следующим заключениям.

Во-первых, исключительно в случаях растворения Oleic A величина $V_2^{E,\infty}$ принимает отрицательные значения, последовательно убывающие (в абсолютном выражении) в ряду $н$-C_6H_{14} ⟶ c-C_6H_{12} ⟶ C_6H_6, т.е. при переходе к "циклическим" растворителям и уменьшении "степени насыщенности" связей в их молекулах. Во-вторых, можно сделать вывод, что циклизация молекул предельного углеводорода C_6 оказывает дифференцирующее влияние на направленность изменения $V_2^{E,\infty}$ с ростом $n_{C=C}$ в молекуле растворенной НЖК. Так, если в среде $н$-C_6H_{14} при переходе от Oleic A к Linolenic A наблюдается тенденция к усиливающемуся сжатию структурной упаковки сольватокомплекса кислота–растворитель, то в среде c-C_6H_{12} – к ее разрыхлению вплоть до состояния, отвечающего $V_2^{E,\infty} > 0$ при $n_{C=C} > 2$. В-третьих, бензол как сольватирующая среда проявляет своего рода "избирательную способность" по отношению к полиненасыщенным жирным кислотам. Из рисунка видно, что в бензольном растворе, с одной стороны, замена Oleic A ⟶ Linolic A сопровождается образованием существенно более плотноупакованных ($\delta V_2^{E,\infty} \approx -5$ см^3/моль) структур с участием молекул НЖК и C_6H_6, а, с другой стороны, переход к Linolenic A вызывает уже инверсию знака объемного эффекта растворения кислоты – с положительного на отрицательный.



Зависимости избыточных предельных парциальных молярных объемов НЖК ряда $C_{18:n}$ от числа двойных C=C-связей в их молекулах при образовании растворов указанных жирных кислот в циклогексане (*1*), бензоле (*2*) и $н$-гексане (*3*) [13] при 298.15 K.

Последнее обстоятельство дает основание полагать, что состоящая из планарно-сопряженных циклов структурная упаковка бензола "наиболее приспособлена" для встраивания в нее длинноцепочечных молекул Linolic A (табл. 1), обнаруживая при этом дополнительные стерические несоответствия при образовании схожих по типу сольватокомплексов Linolenic A – C_6H_6. Интересны сопоставимые "аномальные" различия величин $V_2^{E,\infty}$ (≈17 см^3/моль) при переносе моля молекул Linolic A из циклогексановой среды в бензольную (рисунок) со значением $\delta V_2^{E,\infty}$ ($н$-C_6H_{14} ⟶ C_6H_6) для Linolenic A. Это может быть обусловлено различием в сольватирующей способности углеводородов-C_6 по отношению к полиненасыщенным жирным кислотам.

Известно, что закономерному возрастанию в ряду $н$-C_6H_{14} ⟶ c-C_6H_{12} ⟶ C_6H_6 энтальпии испарения и плотности молекулярной упаковки растворителя отвечает существенное уменьшение сжимаемости последней и поляризуемости составляющих ее молекул [16]. Следует также иметь в виду, что планарные молекулы НЖК ряда $C_{18:n}$ лишь незна-

чительно различаются по размерам углеводородной цепи [3] и значениям поляризуемости (для Oleic A и Linolenic A соответственно 33.2×10^{-24} см^3/молек и 34.7×10^{-24} см^3/молек при 293.15 K) [17]. Учитывая это, наряду с характером зависимостей на рисунке, можно утверждать, что ван-дер-ваальсовские межмолекулярные взаимодействия не являются основной причиной структурных (упаковочных) преобразований в циклогексане и бензоле, индуцированных процессами растворения в них полиненасыщенных жирных кислот.

Более обоснованным, на наш взгляд, выглядит предположение об определяющей роли вклада двойных C=C-связей в формирование структуры образующихся молекулярных сольватокомплексов НЖК–растворитель. Как показано ранее [13], увеличение $n_{C=C}$ при встраивании молекул жирной кислоты в цепочечно-разветвленную структуру *н*-гексана способствует образованию более плотноупакованных сольватных комплексов. Циклизация молекул гексана, сопровождающаяся падением его сжимаемости, вызывает обратный эффект (см. рисунок). Не исключено, что в бензольных растворах под влиянием π-π- и π-σ-взаимодействий с сольватным окружением происходит усиливающееся с ростом $n_{C=C}$ сжатие пространственно-вытянутой молекулы НЖК (или изменение ее структурной конформации). О возможности такого рода направленных контактов между диполями и π-электронами бензольного кольца свидетельствуют данные, содержащиеся в работах [18, 19]. Этому, в частности, способствует и более высокая, нежели у других углеводородов-C_6, донорная и акцепторная способность C_6H_6 [16].

В то же время наблюдаемый (на рисунке) факт инверсии хода зависимости $V_2^{E,\infty}$ от $n_{C=C}$ при переходе Linolic A ⟶ Linolenic A в бензольной среде свидетельствует о том, что указанные взаимодействия происходят на фоне значительных конфигурационных преобразований в жидкой системе НЖК–неполярный растворитель.

Дополнительная информация о структурных изменениях в изученных растворах может быть получена с привлечением модельных представлений, позволяющих разделить суммарные объемные характеристики сольватации ($\bar{V}_2^\infty$) НЖК на отдельные составляющие. Одним из таких подходов является статистико-механический расчет объемных вкладов в $\bar{V}_2^\infty$, основанный на аппроксимировании молекул компонентов системы твердыми сферами, в рамках теории масштабных частиц (ТМЧ). Как показано в [4, 5, 19], процедура гипотетической замены "реальной" многоатомной молекулы эквивалентной ей по объему твердой сферой с диаметром σ_1 (σ_2) дает возможность провести надежную количественную оценку относительных упаковочных изменений при сольватации веществ одного "гомологического" ряда.

Согласно ТМЧ, выражение для $\bar{V}_2^\infty$ имеет следующий вид

$$\bar{V}_2^\infty = \bar{V}_{cav}^\infty + \bar{V}_{int}^\infty + \beta_{T,1}^* RT, \qquad (2)$$

где $\bar{V}_{cav}^\infty$ и $\bar{V}_{int}^\infty$ – вклады, обусловленные соответственно образованием "сольватной" полости в среде растворителя и 1-1(2)-межмолекулярными взаимодействиями, а $\beta_{T,1}^* RT$ – вклад, учитывающий изменение стандартного состояния системы в процессе перехода газ ⟶ жидкость.

Величину $\bar{V}_{cav}^\infty$ рассчитывали по уравнению [5, 19]

$$\bar{V}_{cav}^\infty = \beta_{T,1}^* RT\left[\frac{y}{1-y} - \frac{3yz(1+z)}{(1-y)^2} + \frac{9y^2z^2}{(1-y)^3}\right] + \frac{\pi\sigma_2^3 N_A}{6}. \qquad (3)$$

В (3) величина $z = \sigma_2/\sigma_1$, а y – параметр упаковки, выражаемый из соотношения:

$$\beta_{T,1}^* = V_1(1-y)^4/[RT(1+2y)^2].$$

Для расчета σ_1 использовали выражение [4]:

$$y = \pi\sigma_1^3 N_A/(6V_1^*),$$

а для оценки σ_2 – формулу [5]:

$$\sigma_2 = [6V_{w,2}/(\pi N_A)]^{1/3}.$$

Входящие в (2) и (3) параметры и вычисленные на их основе объемные вклады в $\bar{V}_2^\infty$ для исследованных жидких систем *c*-C_6H_{12} (C_6H_6) – НЖК представлены в табл. 3.

Сопоставляя данные рисунка и табл. 3, можно сделать, по крайней мере, два основных вывода. Во-первых, только в случае растворов НЖК в *n*-C_6H_{14} отрицательным объемным эффектам растворения кислот ($V_2^{E,\infty} < 0$) отвечают аналогичные по знаку и направленности изменения с ростом $n_{C=C}$ величины $\bar{V}_{int}^\infty$, обусловливающие тенденцию к усилению сольватации растворенного вещества. В циклогексановых и бензольных растворах жирных кислот, за исключением системы *c*-C_6H_{12}–Oleic A, доминирующими являются эффекты самоассоциации компонентов или десольватации молекул НЖК ($\bar{V}_{int}^\infty > 0$ и $V_2^{E,\infty} > 0$), которые в целом наиболее выражены в среде C_6H_6. Во-вторых, рассмотренный выше эффект "избирательности" бензола по отношению к Linolic A (и, отчасти, к Linolenic A), очевидно, не связан с существенной перестройкой характера взаимодействия кислота–

Таблица 3. Параметры уравнения (2) и необходимые для их расчета объемные характеристики компонентов бесконечно разбавленных растворов НЖК в циклогексане и бензоле

Система	y	$\sigma_1 \times 10^8$	$\sigma_2 \times 10^8$	$\beta^*_{T,1}RT$	$\bar{V}^\infty_{cav}$	$\bar{V}^\infty_{int}$
		см		см^3/моль		
c-C_6H_{12}–Oleic A	0.4392	5.331	8.300	3.05	306.3	–3.1
c-C_6H_{12}–Linolic A	0.4392	5.331	8.254	3.05	302.2	10.4
c-C_6H_{12}–Linolenic A	0.4392	5.331	8.207	3.05	297.7	12.6
C_6H_6–Oleic A	0.4473	5.025	8.300	2.33	294.6	11.4
C_6H_6–Linolic A	0.4473	5.025	8.254	2.33	290.5	5.8
C_6H_6–Linolenic A	0.4473	5.025	8.207	2.33	286.2	16.7

Примечание. Значения $\bar{V}^\infty_{int}$ для систем *n*-C_6H_{14} – НЖК составляют соответственно (в см^3/моль): –20.4 (Oleic A), –23.9 (Linolic A) и –28.6 (Linolenic A) [13].

C_6H_6, а имеет в основе конфигурационную природу происхождения, обусловленную изменением конформации длинноцепочечной молекулы НЖК при ее внедрении в плотноупакованную среду растворителя. Однако последний вывод требует дальнейшего обоснования с привлечением других, более информативных в структурном отношении экспериментальных и модельных подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32996).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И. и др.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 779.
2. *Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В.* // Там же. 2005. Т. 67. № 2. С. 218.
3. *Ленинджер А.* Основы биохимии. Т. 1. М.: Мир, 1985. с. 325.
4. *Столыпин В.Ф., Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3226.
5. *Klofutar C., Nemec T.* // J. Solut. Chem. 1996. V. 25. № 11. P. 1151.
6. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
7. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
8. *Кузьмин В.С., Кацер С.В.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1992. № 4. С. 922.
9. *Королев В.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1701.
10. *Рамазанова А.Г., Королев В.В., Яшкова В.И. и др.* Объемные характеристики разбавленных растворов жирных кислот ряда $C_{18:n}$ в апротонных неполярных растворителях состава C_6H_x с различной степенью насыщенности внутримолекулярных связей. М., 2005. 9 с. – Деп. в ВИНИТИ 30.11.2005, № 1573.
11. *Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1913.
12. *Абросимов В.К., Королев В.В.* // Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 5.
13. *Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 643.
14. *Иванов Е.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1400.
15. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
16. *Marcus Y.* Ion solvation. Chichester: Wiley, 1985. 306 p.
17. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова; 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 377 с.
18. *Karlstrom G., Linse P., Wallquist A., Jonsson B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 12. P. 3777.
19. *Sakurai M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 6. P. 1695.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 660–666

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.74

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА

© 2007 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

E-mail: Nikolay.Putintsev@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

Разработана теория деформационной поляризации, в основе которой лежит положение о том, что энергия поляризации вещества в слабых электрических полях практически равна энергии взаимодействия. Отмечено, что данный подход позволил получить ряд соотношений, связывающих между собой деформационные характеристики поляризации вещества.

Физико-химические свойства вещества обусловлены распределением электрической плотности ее атомов и молекул. При внесении атомов или молекул во внешнее электрическое поле происходит поляризация вещества: изменение электронной плотности молекул в пространстве, занимаемом молекулами; изменение расстояний между ядрами; изменение углов между химическими связями; изменение межмолекулярных расстояний и ориентаций молекул в структуре вещества.

Образование молекул и конденсированных состояний вещества осуществляется благодаря электрическому взаимодействию его структурных частиц (атомов, ионов и молекул), которое заключается: в корреляции взаимного движения электронов взаимодействующих частиц (дисперсионный эффект); деформации зарядовой плотности в пространстве, занимаемом частицей и ее составляющими (индукционный эффект); в кулоновском взаимодействии мультиполей частиц (электростатический эффект) и т.д. Следовательно, поляризуемость представляет собой фундаментальное свойство материи, определяющее химические и межмолекулярные взаимодействия.

Электрические поля вблизи микрочастиц ~10^{10} В/м [1]. Напряженность "лабораторных" электрических полей, использующихся при измерении диэлектрических свойств материалов, не превышает 10^7 В/м. Процесс поляризации разреженных газов в "лабораторных" электрических полях считается линейным, так как он практически не изменяет распределение зарядовой плотности молекул. В модельных расчетах по исследованию ориентационного порядка молекул воды в тонких пленках приводится, что при помещении тонких пленок воды во внешнее электрическое поле с напряженностью 10^{10} В/м происходит существенное увеличение (до 50%) дипольного момента молекул [2]. Это означает, что в таких электрических полях к изучению диэлектрических свойств материалов надо подходить с позиций нелинейности процесса поляризации.

В настоящей работе образование вещества из невзаимодействующих молекул и все изменения, происходящие с веществом, рассматриваются как процесс поляризации структурных частиц вещества. Поляризация вещества описывается с помощью двух временных шкал: времени установления статической поляризации и времени установления высокочастотной поляризации. Эти две временные шкалы могут быть связаны с двумя видами электрических полей (максвелловским полем E и локальным молекулярным полем F) и двумя видами поляризации (ориентационной и деформационной).

Будем считать, что макроскопическое поле E ответственно за ориентационную поляризацию вещества и определяет ориентационную надмолекулярную упорядоченность в макросистеме. Молекулярные поля F_i определяют поляризационные характеристики отдельных молекул (p_i, $\alpha_{\text{деф}.i}$ и т.д.) и ориентационную локальную упорядоченность, а среднее значение модулей $F_i = F$ определяет средние значения этих величин, т.е. p и $\alpha_{\text{деф}}$.

Потенциальная энергия системы из N взаимодействующих молекул в поле E определяется выражением $U(X, E) = U(X) - M(X)E\cos\vartheta$, где $M(X)$ – дипольный момент макросистемы в отсутствие электрического поля E, ϑ – угол между направлениями $M(X)$ и E, $M(X)E\cos\vartheta$ – энергия взаимодействия молекул с полем E, а $U(X)$ – энергия взаимодействия молекул друг с другом ($U_{\text{вз}}$).

Энергия взаимодействия $M(X)E$ в случае слабых электрических полей во много раз меньше $U(X)$, поэтому можно считать, что энергия, затраченная на поляризацию системы из N_A частиц $W =$

$= (P_{деф}^{полн} V_0 F)/2$ [3], практически равна энергии взаимодействия ($U_{вз}$). Тогда

$$P_{деф}^{полн} V_0 F = 2U_{вз}, \quad (1)$$

где F – величина напряженности электрического поля, ответственного за деформационную поляризацию системы, $P_{деф}^{полн}$ – полная деформационная поляризованность вещества, V_0 – молярный объем системы, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Под величиной $P_{деф}^{полн}$ будем понимать величину дипольного момента единицы объема вещества, непосредственно связанного с распределением зарядовой плотности молекул, включающей в себя и распределение заряда в мономерных молекулах

$$P_{деф}^{полн} = np(g/3) = npL(x_F), \quad (2)$$

где p – дипольный момент молекулы в среде, совпадающий по направлению с вектором μ; g – фактор Кирквуда, $(g/3)$ – коэффициент ориентационной упорядоченности диполей в локальных объемах вещества, $L(x_F)$ – среднее значение функции Ланжевена (среднее значение косинуса угла между векторами дипольных моментов молекул в среде и напряженностью локальных электрических полей). Подставив (2) в соотношение (1), имеем ($u_{вз} = U_{вз}/N_A$):

$$\begin{aligned} N_A pL(x_F)F &= 2U_{вз}, \\ pFL(x_F) &= 2u_{вз}. \end{aligned} \quad (3)$$

Дипольный момент молекулы в среде (p) представляет собой векторную сумму постоянного (μ) и деформационного диполей ($p_{деф}$). В скалярной форме p находится из выражений

$$p = \mu + p_{деф}^{\mu} = \mu + p_{деф}/L(x_F), \quad (4)$$

$$p_{деф} = \alpha_{деф}^{внутр} F, \quad (5)$$

$$\alpha_{деф}^{внутр} = \alpha_{деф}^{внутр}(0) + \frac{1}{2!}\beta_1 F^2 + \ldots, \quad (6)$$

где $p_{деф}^{\mu}$ – проекция диполя $p_{деф}$ на направление μ (в изотропных средах $p_{деф}$ совпадает по направлению с F); $\alpha_{деф}^{внутр} = f(F)$ – внутримолекулярная составляющая деформационной поляризуемости, непосредственно связанная с изменением величины заряда на структурных частицах молекулы и определяющая изменение величины дипольного момента; β_1 – первая гиперполяризуемость молекулы [4–6]. Будем считать, что у молекулы воды $\alpha_{деф}^{внутр}(0) = \alpha_{эл}^{вак}(0) = 160.67 \times 10^{-42}$ Кл м^2/В [1–3, 7–9], где $\alpha_{эл}^{вак}(0)$ – электронная поляризуемость молекулы в вакууме и в отсутствие электрического поля.

Подставив выражение (4) в соотношение (2), получаем

$$(\mu + p_{деф}^{\mu})FL(x_F) = 2u_{вз},$$

или

$$\mu FL(x_F) + p_{деф}^{\mu} FL(x_F) = 2u_{вз}. \quad (7)$$

Выразим соотношение (7) через поляризуемость молекулы

$$pFL(x_F) = \alpha_{деф}^{полн} F^2 = 2u_{вз}, \quad (8)$$

$$\alpha_{деф}^{полн} = \alpha_{деф}^{межм} + \alpha_{деф}^{внутр}, \quad (9)$$

$$N_A \alpha_{деф}^{межм} F^2 + N_A \alpha_{деф}^{внутр} F^2 = 2U_{вз}, \quad (10)$$

где $\alpha_{деф}^{полн}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы, включающая в себя не только увеличение дипольного момента молекулы от μ до p, но и изменение положений в пространстве зарядов, формирующих постоянный дипольный момент; $\alpha_{деф}^{межм}$ – межмолекулярная составляющая полной деформационной поляризуемости, по-видимому обусловленная межмолекулярными колебаниями частиц. Из выражений (7)–(10) следует, что

$$\alpha_{деф}^{межм} = \mu L(x_F)/F, \quad (11)$$

$$\alpha_{деф}^{внутр} = p_{деф}/F = p_{деф}^{\mu} L(x_F)/F. \quad (12)$$

Запишем выражения для энергии взаимодействия свободной молекулы с дипольным моментом μ в постоянном внешнем электрическом поле E_0 в виде [10, 11]

$$2\mu E_0 \langle \cos\theta \rangle + \alpha E_0^2 = 2w.$$

Второй член левой части данного выражения – это аналог выражения $p_{деф}^{\mu} L(x_F) = \alpha_{деф}^{внутр} F^2$ формулы (7); первый член $(2\mu E_0 \langle \cos\theta \rangle)$, представляющий собой энергию ориентации свободной молекулы в поле E_0, отличается цифрой 2 от выражения $\mu FL(x_F)$ формулы (7), так как в конденсированных состояниях вещества свободные виды движения молекул как целого трансформируются в заторможенные виды (вращательные и трансляционные колебания), которые обладают удвоенной энергией.

Запишем выражение для общей поляризованности вещества $P_{общ}$, учитывающей все виды поляризации (ориентационную и деформационную). Из материальных уравнений среды ($D = \varepsilon_0 \varepsilon E$ и $D = \varepsilon_0 E + P$) имеем:

$$P_{общ} = \varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)E, \quad (13)$$

где ε_S – статическая диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Фм$^{-1}$. Выражения, аналогичные (13), можно записать для деформационной составляющей поляризованности и ее составляющих. При этом учтем, что деформационный дипольный момент молекулы ($p_{деф}$) в изотропных средах параллелен напряженности локального электрического поля

$$P_{деф}^{полн} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)F = npL(x_F) = n\alpha_{деф}^{полн}F, \quad (14)$$

$$P_{деф}^{внутр} = \varepsilon_0(n_{v.внутр}^2 - 1)F = np_{деф} = n\alpha_{деф}^{внутр}F, \quad (15)$$

где $P_{деф}^{внутр}$ – составляющая деформационной поляризованности, обусловленная приращением дипольного момента молекулы; $\varepsilon_{деф} = \varepsilon_\infty$ – высокочастотная (деформационная) диэлектрическая проницаемость, обусловленная межмолекулярными колебаниями (трансляции и либрации); колебаниями ядер и деформацией электронной плотности молекул [7], $n_{v.внутр}$ и $\alpha_{деф}^{внутр}$ – показатель преломления и поляризуемость молекулы, включающие в себя электронные и ядерные эффекты [7]; n – число частиц в единице объема вещества. В выражениях (14)–(15) напряженность локального электрического поля рассматривается как высокочастотная составляющая максвелловского поля E, так как поле F формируется благодаря деформационной поляризуемости микрочастиц.

Подставив выражения для $P_{деф}^{полн}$ из (14) в соотношение (1), получаем ряд соотношений, связывающих энергию взаимодействия с деформационными характеристиками поляризации

$$\varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)V_0F^2 = N_A pFL(x_F) = N_A\alpha_{деф}^{полн}F^2 = 2U_{вз}. \quad (16)$$

Из соотношений (14)–(15) найдем вид формул, связывающих различные составляющие $\varepsilon_{деф}$ и $\alpha_{деф}$:

$$P_{М.деф}^{полн} = (\varepsilon_\infty - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{деф}^{полн}, \quad (17)$$

$$P_{М.деф}^{внутр} = (n_{v.внутр}^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{деф}^{внутр}. \quad (18)$$

Очевидно, что соотношения (17)–(18) могли быть записаны без использования выражений (14)–(15), так как левые и правые части выражений (17)–(18) являются простыми составляющими ($\varepsilon_\infty \approx n_{v.полн}^2$, $\varepsilon_{\infty.внутр} \approx n_{v.внутр}^2$) соответствующих частей выражения для общей молярной поляризации вещества

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{общ}. \quad (19)$$

Сравним выражения (17) и (18) с формулой Клаузиуса–Моссотти

$$P_{М.деф} = \frac{(\varepsilon_\infty - 1)V_0}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0}\alpha_{деф}. \quad (20)$$

Для этого произведем расчет характеристик деформационного процесса поляризации в конденсированных состояниях воды (табл. 1). Формула Клаузиуса–Моссотти была получена в предположении, что поляризованность вещества описывается выражением

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E = n\alpha F_Л,$$

где $F_Л = [(\varepsilon + 2)/3]E$. Из этого выражения следует, что множитель $(\varepsilon + 2)/3$ должен стоять в правой части формулы (20), так как $\varepsilon_0(\varepsilon - 1)E = n\alpha\frac{\varepsilon + 2}{3}E$ и $\alpha\frac{\varepsilon + 2}{3} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{n} = \alpha_{общ}$.

Область применения поля Лоренца ($F_Л$) ограничена классом неполярных газов и кристаллов с кубической симметрией. Молекулы неполярных веществ не имеют постоянного дипольного момента, поэтому диэлектрическая проницаемость таких веществ обусловлена деформационной поляризацией и часто обозначена как $\varepsilon_{деф}$ или ε_∞.

В [11] отмечается, что коэффициент $\{(\varepsilon_S + 2)/3\}$, связывающий максвелловское поле и поле Лоренца, является поправкой, служащей для учета увеличения поляризуемости молекулы при ее переходе из разреженного состояния в конденсированное. При такой интерпретации необходимость использования поля Лоренца отпадает, если есть методы расчета величины деформационной поляризуемости в конденсированных средах. При отсутствии таких методов можно пользоваться формулой Клаузиуса–Моссотти, но для этого ее необходимо записать в виде

$$P_{М.деф}^{полн} = (\varepsilon_\infty - 1)V_0 \approx \frac{N_A}{\varepsilon_0}\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}\alpha_{эл}^{вак}(0). \quad (21)$$

На примере различных фаз воды и параводорода покажем, что данное утверждение справедливо. В табл. 1 приведены результаты расчета значений характеристик деформационной поляризации льда и воды на линии насыщения. Значения $\alpha_{деф}^{полн}$, ε_∞ и $P_{М.деф}^{полн}$ находились по экспериментальным значениям статической диэлектрической проницаемости [12–16]. Из табл. 1 следует, что при плавлении и нагревании конденсированной воды значения ε_S, p и F закономерно уменьшаются. Характер зависимостей $P_{М.деф}^{полн}$ от температуры воды на линии насыщения, полученный по данным [13], показан на рис. 1.

Таблица 1. Характеристики поляризации конденсированной воды (p, Кл м; F, В/м, $\alpha_{деф}^{полн}$, Кл м^2/В, $P_{М\,деф}^{полн}$, м^3/моль)

t, °C	ε_S (экс)	$p \times 10^{30}$	$E \times 10^{-10}$	$\alpha_{деф}^{полн} \times 10^{42}$	ε_∞	$P_{М\,деф}^{полн} \times 10^{6}$
–140	207.8 [16]	10.453	1.6965	609.76	3.144	41.47
–44.7	113.3 [15]	10.176	1.6752	596.21	3.078	40.550
0 (лед *Ih*)	91.75	10.060	1.6485	596.39	3.064	40.562
0	87.81,	9.436	1.5459	594.58	3.244	40.435
	88.0 [12]	–	–	–	–	–
20	80.27	9.360	1.5256	596.15	3.247	40.549
40	73.22	9.274	1.5068	596.46	3.234	40.560
60	66.73	9.181	1.4889	595.89	3.212	40.532
80	60.81	9.084	1.4713	594.88	3.182	40.457
100	55.41,	8.982	1.4539	593.43	3.146	40.351
	55.30 [12]	–	–	–	–	–
120	50.50,	8.879,	1.4361,	591.96,	3.107,	40.261,
	50.50 [12]	8.879 [12]	1.4361 [12]	591.96 [12]	3.107 [12]	40.261 [12]
140	46.00,	8.773,	1.4181,	590.29,	3.063,	40.147,
	46.03 [12]	8.776 [12]	1.4176 [12]	590.70 [12]	3.065 [12]	40.182 [12]
160	41.95	8.672	1.3983	589.61	3.020	40.110
180	38.20	8.567	1.3781	588.75	2.971	40.036
200	34.74	8.461	1.3567	588.18	2.920	39.999
220	31.53	8.354	1.3339	588.02	2.865	39.982
230	30.01	8.300	1.3219	588.10	2.837	39.998
240	28.53	8.244	1.3096	588.17	2.807	40.012
250	27.08	8.185	1.2970	588.14	2.774	40.001
260	25.68	8.127	1.2836	588.45	2.742	40.032
280	22.94	8.000	1.2556	588.72	2.668	40.038
300	19.65,	7.733,	1.2450,	570.10,	2.553,	38.773,
	20.26 [12]	7.859 [12]	1.2251 [12]	588.74 [12]	2.583 [12]	40.042 [12]
320	17.56	7.691	1.1913	587.90	2.480	39.981
340	14.72	7.478	1.1527	584.99	2.347	39.773
350	13.16	7.145	1.1314	581.20	2.260	39.513
360	11.36	7.145	1.1067	574.24	2.145	39.048
370	8.70,	6.783,	1.0744,	554.45,	1.938,	37.700,
	9.74 [12]	7.227 [12]	1.0085 [12]	629.28 [12]	2.065 [12]	42.797 [12]

Примечание. За величину ε_S льда при 273.15 K взято среднее из работ [14, 15].

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что величина $P_{М.деф}^{полн}$ при нагревании воды от температуры плавления до 40°C увеличивается; в интервале 40–(220–230)°C уменьшается; в интервале 230–300°C – практически постоянна; в предкритической области – с ростом температуры уменьшается. Такой характер поведения температурной зависимости $\alpha_{деф}^{полн}$ воды на линии насыщения может быть связан со структурными изменениями воды [17].

Механизм формирования деформационной поляризации рассмотрен в [7], где высокочастотная диэлектрическая проницаемость воды подразделяется на внутримолекулярную и межмолекулярную ($\varepsilon_\infty = \varepsilon_{\infty.внутр} + \varepsilon_{\infty.межм}$). В [7] считается, что внутримолекулярный вклад в высокочастотную диэлектрическую проницаемость льда и воды обусловлен деформацией электронной и атомной (ядерной) плотностей заряда: $\varepsilon_{\infty.внутр} = (n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд})^2$, а межмолекулярная ($\varepsilon_{\infty\,межм}$) составляющая ε_∞ обусловлена трансляционными и

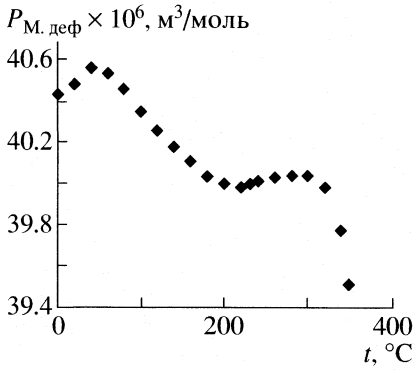


Рис. 1. Зависимость деформационной молярной поляризации воды от температуры на линии насыщения.

либрационными колебаниями молекул. Тогда: $\varepsilon_\infty = \varepsilon_{\infty.внутр} + \varepsilon_{\infty.межм} = (n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд} + \Delta n_{v.межм})^2$, где $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд})$ и $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд} + \Delta n_{v\ межм})$ могут быть обозначены как внутримолекулярный ($n_{v.внутр}$) и полный ($n_{v.полн}$) показатели преломления вещества. Значения $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд})^2$ и $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд} + \Delta n_{v\ межм})^2$ у льда Ih при 100 K [7] равны 1.8225 и 3.1329 соответственно. Нетрудно показать, что для льда при T = 133.15 K ($n = 3.113 \times 10^{28}$ м$^{-3}$, $\varepsilon_\infty = 3.139$) выражения (20)–(21) не пригодны даже при учете поправки Лоренца, в то время как соотношения (17) и (18) приводят к значениям $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд} + \Delta n_{v\ межм})^2 = 3.138$ (формула 17) и $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд})^2 = 1.8875$ (18), если $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд} + \Delta n_{v.межм})^2 = \varepsilon_\infty$, а $(n_{v.опт} + \Delta n_{v.яд})^2 = n^2_{v.внутр}$.

Таблица 2. Характеристики p-H_2 в газообразном состоянии

T, K	V_0	ε_S	$P^*_M \times 10^6$	$P_M \times 10^6$
13.800	16076.6	1.00038	2.0361	6.1091
14	14524.5	1.00042	2.0331	6.1003
15	9048.5	1.00067	2.0203	6.0625
16	5956.7	1.00102	2.0243	6.0758
17	4095.9	1.00148	2.0197	6.0619
18	2920.9	1.00208	2.0238	6.0755
19	2145.8	1.00283	2.0224	6.0726
20	1616.2	1.00376	2.0228	6.0769
21	1245.3	1.00489	2.0260	6.0895
22	973.4	1.00625	2.0228	6.0838
23	771.8	1.00789	2.0250	6.0895
24	619.4	1.00984	2.0237	6.0949
25	501.8	1.01216	2.0266	6.1019
26	409.6	1.01491	2.0276	6.1071
27	336.0	1.01820	2.0261	6.1152
28	276.2	1.02216	2.0238	6.1206
29	226.9	1.02703	2.0270	6.1331
30	185.2	1.03319	2.0243	6.1468
31	148.9	1.04140	2.0282	6.1645
32	115.2	1.05373	2.0234	6.1897
32.976	64.146	1.09795	2.0281	6.2831

Примечание. Величины $P^*_M = (\varepsilon_S - 1)V_0/(\varepsilon_S + 2)$, $P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0$; P_M и P^*_M, м^3/моль.

Из формулы (17) следует, что деформационная часть диэлектрической проницаемости зависит от концентрации вещества (n) и полной деформационной поляризуемости, т. е. $\varepsilon_\infty = f(n, \alpha^{полн}_{деф})$. При плавлении льда увеличение ε_∞ практически обусловлено ростом концентрации частиц, так как $\alpha^{полн}_{деф}$ при плавлении не только не увеличивается, но даже уменьшается (табл. 1). Из выражений (19) и (17) и данных табл. 1 следует, что отношение $\alpha_{общ}/\alpha^{полн}_{деф} = (\varepsilon_S - 1)/(\varepsilon_\infty - 1) = x_F = pF/kT$, так как $pL(x_F) = \alpha^{полн}_{деф} F$.

Нетрудно показать, что при нагревании воды значения p, $\alpha_{общ}$, ε_∞, $\alpha^{внутр}_{деф}$ уменьшаются, а величина $\alpha^{межм}_{деф}$ – увеличивается. Это означает, что при нагревании веществ, молекулы которых имеют сложное строение, происходит перераспределение вкладов в деформационной поляризуемости молекулы: величина $\alpha^{межм}_{деф}$ увеличивается за счет уменьшения $\alpha^{внутр}_{деф}$ (при незначительном изменении $\alpha^{полн}_{деф}$). Уменьшение $\alpha^{внутр}_{деф}$ связано с уменьшением $p_{деф}$ (12), а увеличение $\alpha^{межм}_{деф}$ при плавлении льда и нагревании воды может быть объяснено уменьшением величины энергетических барьеров заторможенных вращательных колебаний (либраций) и трансляционных колебаний молекул.

Уменьшение ε_∞ в интервале 0–200°C (в 1.12 раза) согласуется с уменьшением ε_∞ (в 1.18 раза) тяжелой воды, рассчитанной в [18, 19]. При этом расчетные значения ε_∞ жидких D_2O и H_2O при 20°C равны 3.34–3.56(H_2O) [19] и 3.36(D_2O) [18], а экспериментальное значение высокочастотной диэлектрической проницаемости льда H_2O при T = 273.15 K равно 3.1–3.2 [15, 20].

Покажем на примере параводорода (p-H_2) принципиальную непригодность формулы Клаузиуса–Моссотти, использование которой при получении графических зависимостей $P_M = f(T)$ ряда веществ приводит к необычным и необъяснимым результатам [21–24]. Данные по значениям ε и V_0 параводорода вдоль линии насыщения приведены в [25]. Результаты расчета молярной поляризации

p-H_2 по формуле (20) и по наиболее общей формуле теории поляризации (19) приведены в табл. 2, 3 и на рис. 2 (P_M от концентрации частиц не зависит).

Из табл. 2, 3 и рис. 2 видно, что ход кривой $P_M = f(T)$ имеет физический смысл только в том случае, если значения P_M рассчитываются по формуле (19), так как расчетные данные, полученные по формуле (20), для газовой ветви представлены в виде хаотической ломаной линии, несмотря на высокую точность измерений ε_S и V_0 [25].

Расчет значений молярной поляризации, проведенный по формуле (19), показывает, что поляризуемость молекулы p-H_2 при увеличении температуры в газовой ветви растет, а при увеличение температуры в жидкой ветви линии насыщения – уменьшается. Такое поведение зависимости $\alpha_{деф}(H_2) = f(T)$ объясняется изменением энергии взаимодействия частиц друг с другом (увеличением F в газовой ветви при росте T и уменьшении F в жидкостной ветви линии насыщения при росте T). Из рис. 2 также видно, что зависимость $P_M(H_2) = f(T)$, найденная из выражения (19), подчиняется правилу "прямолинейного диаметра". Уравнение прямой, приведенное на рис. 2, может быть "улучшено", если не учитывать значения P_M для газовой ветви при температурах 14–16 K, так как при этих температурах, по-видимому, существенна величина погрешности определения молярного объема газа (рис. 2).

Из выражения (17) и данных табл. 2 находим значения F и $\alpha_{деф}^{полн}$ параводорода в кристалле и в жидкости. Значения внутренней энергии взаимодействия в кристалле при T = 13.800 K ($U_{вз.кр} = U_{вз.ж} + U_{пл}$; $V_0 = 23.30 \times 10^{-6}$ м^3/моль; $\varepsilon_S = 1.286$ [25]) и в жидкой ветви на линии насыщения равны: 906.5 (кристалл при 13.800 K), 789.0 (13.800 K), 720.1 (25 K) и 624.1 Дж/моль(30 K). Значения внутренней энергии взаимодействия p-H_2 на линии насыщения находились как избыточные термодинамические функции по термодинамическим данным [25] методами термодинамики межмолекулярного взаимодействия.

Из соотношений $(\varepsilon_S - 1) = (2U_{вз}/\varepsilon_0 F^2 V_0)$, $\alpha_{деф}^{полн} = (2U_{вз}/N_A F^2)$ и данных табл. 3 находим F и $\alpha_{деф}^{полн}$:

F – 0.5543×10^{10} (кристалл при 13.800 K), $0.5202 \times \times 10^{10}$ (13.800 K), 0.5001×10^{10} (25 K) и $0.4681 \times \times 10^{10}$ В/м (30 K);

$\alpha_{деф}^{полн}$ -97.987×10^{-42} (кристалл при 13.800 K), 96.826×10^{-42} (13.800 K), 95.609×10^{-42} (25 K) и 94.578×10^{-42} Кл м^2/В (30 K).

При нахождении этих характеристик мы полагали, что диэлектрическая проницаемость водорода имеет деформационный характер ($\varepsilon_S = \varepsilon_{деф}$). Если это предположение справедливо, то для

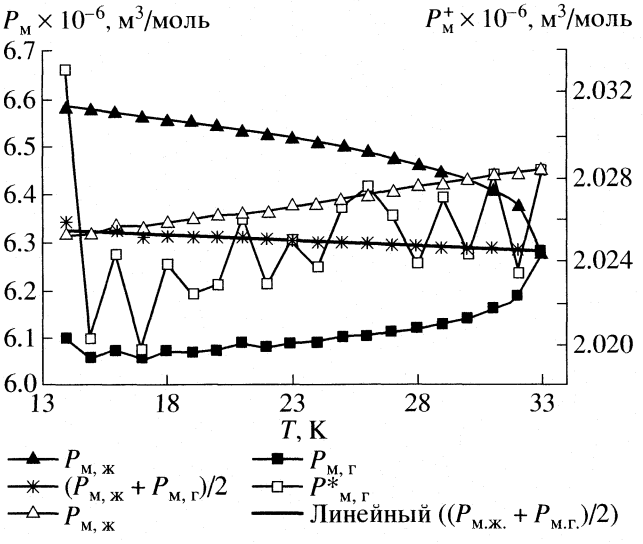


Рис. 2. Зависимости $P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = f(T)$ и $P_M^* = (\varepsilon_S - 1)V_0/(\varepsilon_S + 2) = f(T)$; $y = -0.0024x + 6.3627$, $y(x)$ – уравнение "прямолинейного диаметра", $R^2 = 0.93$.

кристаллов льда Ih и p-H_2 при $T_{пл}$ должно выполняться соотношение

$$\frac{(\varepsilon_{деф} - 1)^{лед}}{(\varepsilon_S - 1)^{н}} = \frac{U_{вз}^{лед}}{U_{вз}^{н}} \cdot \frac{F_{н}^2}{F_{лед}^2} \cdot \frac{V_0^{н}}{V_0^{лед}}.$$

Значения F и V_0 во льду Ih при $T_{пл}$ равны $1.6497 \times \times 10^{10}$ В/м и 19.653×10^{-6} м^3/моль, а V_0 , ε_S, F параводорода – 23.30×10^{-6} м^3/моль, 1.286 и $0.5543 \times \times 10^{10}$ В/м. Для значений $U_{вз}$, F, V_0 и ε_S льда и водорода получаем: $\varepsilon_{деф} = 3.061$ (лед), что практически совпадает с экспериментальным и расчетным (табл. 1) значениями величины $\varepsilon_{деф}$ льда Ih [15, 20]. Следовательно, поляризуемость молекулы водорода практически не имеет ориентационной составляющей, поэтому $\alpha_{общ} = \alpha_{деф}^{полн}$. В этом случае разность $\alpha_{деф}^{полн} - \alpha_{эл}^{вак}(0)$ для конденсированных состояний обусловлена наличием в $\alpha_{деф}^{полн}$ ядерной составляющей и увеличением ядерной и электронной составляющих поляризуемости молекулы при переходе ее из мономерного состояния в конденсированное.

Из приведенных выше значений поляризуемости водорода следует, что при плавлении и нагревании водорода от 13.8 до 30 K поляризуемость молекулы уменьшается на 1.119×10^{-42} (плавление) и на 2.248×10^{-42} Кл м^2/В (нагревание). Эти значения $\Delta\alpha_{деф}^{полн}$ существенно меньше соответствующей величины при переходе молекулы из мономерного состояния в конденсированное. Данный факт объясняется тем, что энергия взаимо-

Таблица 3. Характеристики p-H_2 в жидком состоянии

T, K	V_0	ε_S	$P_M^* \times 10^6$	$P_M \times 10^6$
13.800 (кристалл)	23.30	1.286	2.0279	6.6638
13.800	26.174	1.25160	2.0253	6.5853
14	26.231	1.25101	2.0253	6.5843
15	26.526	1.24799	2.0253	6.5786
16	26.844	1.24486	2.0257	6.5728
17	27.180	1.24159	2.0257	6.5665
18	27.543	1.23818	2.0259	6.5602
19	27.934	1.23460	2.0260	6.5534
20	28.360	1.23083	2.0262	6.5462
21	28.825	1.22684	2.0263	6.5386
22	29.336	1.22261	2.0264	6.5306
23	29.904	1.21810	2.0267	6.5221
24	30.540	1.21325	2.0268	6.5127
25	31.260	1.20802	2.0270	6.5027
26	32.085	1.20233	2.0272	6.4917
27	33.046	1.19608	2.0274	6.4796
28	34.189	1.18913	2.0276	6.4661
29	35.589	1.18125	2.0277	6.4506
30	37.382	1.17208	2.0279	6.4326
31	39.850	1.16087	2.0281	6.4107
32	43.833	1.14555	2.0282	6.3799
32.976	64.146	1.09795	2.0281	6.2831

Обозначения см. в табл. 2.

действия молекул разреженного газа с постоянными электрическими "лабораторными" полями даже при $E_0 = 10^7$ В/м ($W = N_A \mu E_0 \langle \cos\theta \rangle +$ $+ (N_A \alpha_{деф}^{вак} E_0^2)/2$ [9, 10]) существенно меньше энергии взаимодействия молекул с молекулярными полями.

Из табл. 2, 3 и рис. 2 следует, что зависимость $P_M = f(T)$ на линии насыщения, найденная по формуле (20), не имеет физического смысла, однако формула Клаузиуса–Моссотти для неполярных веществ ($\mu = 0$) в виде выражения (21) может служить для прогнозирования значений деформационной поляризуемости молекул в конденсированных средах. "Истинные" значения деформационной поляризуемости молекул должны вычисляться из формулы (17), т.е. находиться из макроскопических параметров вещества (диэлектрической проницаемости и молярного объема), так как величина α непосредственно не измеряется.

Таким образом, разработана теория деформационной поляризации вещества, в основе которой лежит положение о том, что энергия поляризации вещества в слабых электрических полях практически равна энергии взаимодействия. Установленные в работе соотношения позволяют рассчитывать практически все характеристики процесса деформационной поляризации вещества.

Авторы выражают глубокую благодарность академику РАН В.В. Лунину за ценные замечания, сделанные в процессе работы над статьей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 279 с.
2. *Антонченко В.А., Давыдов А.С., Ильин В.В.* Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 662 с.
3. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Электричество. М.: Наука, 1977. Т.3. 687 с.
4. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
5. *Бэкингем Э., Клаверье П., Рейн Р., Шустер П.* Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров. М.: Мир, 1981. 592 с.
6. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1968. 387 с.
7. *Свищев И.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т.66. № 6. С. 1537.
8. *Путинцев Н.М.* // Инж.-физ. журн. 1995. Т. 68. № 5. С. 767.
9. *Скитс М.Г., Райс С.А.* Вода и водные растворы при температурах ниже 0°С. / Под ред. Ф. Франкса. Киев: Наукова думка, 1985. С. 76.
10. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
11. *Потапов А.А.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 2. С. 33.
12. *Akerkof C.C., Oshry H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2844.
13. *Uematsu, Franck E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 4. P. 1291.
14. *Hasted J.B.* // Progress in Dielectric. 1961. V. 3. P. 101.
15. *Auty R.P., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 8. P. 1309.
16. *Kawada S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. № 6. P. 1850.
17. *Путинцев Н.М.* // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 5. С. 648.
18. *Набоков О.А., Любимов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9–10. С. 2639.
19. *Набоков О.А., Любимов Ю.А.* // Журн. структурн. химии. 1986. Т. 27. № 5. С. 67.
20. *Бордонский Г.С., Крылов С.Д.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 930.
21. *Удовидченко Б.Г., Есельсон В.Б.* // ФНТ. 1989. Т. 15. № 5. С. 451.
22. *Кемпински В., Жук Т., Станковски Я., Ситарж С.* // Там же. 1988. Т. 14. № 5. С. 451.
23. *Пашков В.В., Лобко М.П.* // Украинский физ. журн. 1977. Т. 22. № 1. С. 129.
24. *Браун В.* Диэлектрики. М.: Из-во иностр. лит., 1961. 326 с.
25. *McCarty R.D.* Hydrogen technological survey-thermodynamical properties. Vashington. 1975. P. 258.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 667–671

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

© 2007 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

E-mail: Nikolay.Putintsev@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

Рассмотрены наиболее известные работы по теории диэлектрической проницаемости полярных диэлектриков. Установлены выражения, связывающие дипольный момент молекулы в среде с диэлектрической проницаемостью вещества, пригодные для практических расчетов характеристик поляризации разреженных газов и конденсированных полярных диэлектриков. Произведен расчет характеристик поляризации воды.

Диэлектрическая проницаемость (ε) является макроскопической характеристикой вещества, зависящей от микроскопических свойств структурных частиц – поляризуемости (α) и дипольного момента (*p*), которые, в свою очередь, определяются строением их электронных оболочек. К настоящему времени по диэлектрическим свойствам различных веществ накоплен обширный экспериментальный материал. Однако до сих пор отсутствует общепринятая теория диэлектрической проницаемости, позволяющая рассчитывать дипольный момент и поляризуемость молекул в ассоциированных системах.

Проанализируем наиболее известные соотношения, связывающие статическую диэлектрическую проницаемость (ε_S) с поляризуемостью и дипольным моментом и являющиеся, на наш взгляд, этапными в развитии теории поляризации вещества:

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\alpha_{деф}^{вак}(0) + \frac{\mu^2}{3kT}\right], \quad (1)$$

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\alpha_{деф}^{вак}(0)\frac{3\varepsilon_S}{2\varepsilon_S + 1} + \frac{\mu^2}{3kT}\frac{g}{3}\frac{3\varepsilon_S}{2\varepsilon_S + 1}\right], \quad (2)$$

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\left(\frac{p^2}{kT}\right)\frac{g}{3}\frac{3\varepsilon_S}{2\varepsilon_S + 1}\right], \quad (3)$$

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\alpha_{деф}^{вак}(0)\frac{3\varepsilon_S}{2\varepsilon_S + 1} + \frac{p^2}{3kT}\frac{g}{3}\frac{3\varepsilon_S}{2\varepsilon_S + 1}\right], \quad (4)$$

$$P_{M.OP} = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\frac{p^2}{kT}\frac{G}{3}\right], \quad (5)$$

где P_M и $P_{M.OP}$ – молярная поляризация вещества и ее ориентационная составляющая, ε_∞ – деформационная (высокочастотная) составляющая диэлектрической проницаемости, V_0 – молярный объем, $\alpha_{деф}^{вак}(0)$ – деформационная поляризуемость молекулы в вакууме и в отсутствие электрического поля, μ – дипольный момент молекулы в вакууме, *p* – дипольный момент молекулы в среде, направленный вдоль μ; *g* – локальный корреляционный фактор, $\varepsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Ф/м, $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Анализ выражений (1)–(5) показывает, что молярная поляризация (поляризуемость 1 моля частиц) в SI определяется выражением

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{общ}, \quad (6)$$

где $\alpha_{общ}$ – общая поляризуемость молекулы. Дипольный момент *p* является векторной суммой постоянного (μ) и деформационного ($p_{деф}$) дипольных моментов, поэтому в правой части выражения (4) должен отсутствовать член $\alpha_{деф}^{вак}(0)3\varepsilon_S/(2\varepsilon_S + 1)$, а правая часть выражения (5) должна представлять собой P_M, а не $P_{M.OP}$, так как *p* включает в себя деформационный и ориентационный эффекты процесса поляризации. При учете этого замечания формула Рахмана–Стиллинджера (4) превращается в формулу (3), а формула Онсагера–Дюпо (5) в предположении $G = g$ [1] должна записываться в виде

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\frac{p^2 g}{kT 3}\right]. \quad (7)$$

Таким образом, для молярной поляризации мы имеем два выражения (3) и (7), которые отличаются друг от друга только множителем $\{3\varepsilon_S/(2\varepsilon_S + 1)\}$.

Из формул (3) и (7) видно, что для расчета значений ε_S необходимо иметь сведения по p и g. Величина дипольного момента молекулы непосредственно не измеряется. Теоретические расчеты [2–5] и расчеты из анализа инфракрасного спектра поглощения [6] показывают, что величина дипольного момента молекулы H_2O во льду Ih примерно равна 10×10^{-30} Кл м. При $\varepsilon_S = (91.5–92.0)$ [7, 8], $p = 10 \times 10^{-30}$ Кл м, $V_0 = 19.65 \times 10^{-6}$ м^3/моль и $T_{пл} = 273.15$ K значения корреляционного параметра в формулах (3) и (7) примерно равны 2 и 3, т.е. практически равны значениям g, найденным в [9, 10]. Очевидно, что однозначной оценки величины параметра g нет даже в случае полностью упорядоченной структуры льда Ih, не говоря уже о жидкой фазе при различных условиях. По этой причине выражения (3) и (7) не пригодны для практических расчетов характеристик поляризации вещества.

В настоящей работе поставлена задача модернизировать теорию Онсагера–Кирквуда–Фрёлиха (ОКФ) [11] и найти способ расчета значений ε_S, исходя из энергетических характеристик вещества.

Выделим в полярном диэлектрике небольшой, но макроскопический объем V, содержащий N молекул. Предположим, что макросистема из N идентичных молекул ("ячеек") однородного и изотропного диэлектрика характеризуется двумя силовыми характеристиками: полями E (максвелловское поле) и F (локальное поле). Будем считать, что поле E определяет средние значения макроскопических характеристик поляризации системы из N частиц (P_M, ε_S, поляризованность вещества P и среднее значение дипольного момента системы $\langle M \rangle$), а поле F – средние значения характеристик поляризации отдельных молекул (поляризуемость, дипольный момент и т.д).

Обозначим мгновенные электрические поля, действующие в диэлектрике через f_i. Из-за постоянных движений молекул и их составных частей напряженность поля в каждой точке объема ячейки f_i в данный момент времени меняется как по величине, так и по направлению. Под напряженностью внутреннего электрического поля (F_i) в пространстве расположения i-ой молекулы (в i-ой ячейке объема $v_{яч}$) будем понимать среднее от мгновенных полей f_i, т.е. $F_i = (1/v_{яч})\int f_i\, dv$.

В равновесном состоянии системы (установившаяся поляризация) поля F_i представляют собой сумму средних полей от внешних ($E_{внешн}$) по отношению к данной молекуле источников поля и полей самих молекул ($E_{собств}$) [12]

$$F_i = E_{внешн} + E_{собств},$$

где $E_{внешн}$ – суммарное электрическое поле свободных и связанных зарядов (при таком подходе нет необходимости введения в теорию поля сферической полости и реактивного поля Онсагера). Поля F_i определяют поляризационные характеристики i-х молекул: p_i, $\alpha_{деф.i}$ и т.д., а среднее значение модулей $F_i = F$ определяет средние значения этих величин, т.е. p и $\alpha_{деф}$.

Макроскопическое поле представляет собой среднее от векторов F_i [12]:

$$E = (1/N)\sum_i^N F_i,$$

поэтому поляризованность вещества (P) может быть выражена через среднее значение общей поляризуемости молекулы $\alpha_{общ}$ и E ($\alpha_{общ}$ у всех молекул одинакова, так как молекулы идентичны)

$$P = (N/V)\sum_i^N \alpha_{общ} F_i = \\ = n\alpha_{общ}(1/N)\sum_i^N F_i = n\alpha_{общ}E. \qquad (8)$$

Повторим выкладки, приведенные в [11], при нахождении выражения (3) применительно к нашей модели (система из N молекул, имеющих собственный объем и находящихся в поле E). Для проекции M_E среднего электрического момента макроскопического образца объемом V на направление поля E запишем

$$M_E = J^{-1}\int M(X)\cos\vartheta \exp[-U(X, E)/kT]dX,$$

где $J = \int \exp[-U(X)/kT]dX$; $M(X)$ – дипольный момент макросистемы, соответствующий определенной совокупности координат (X) всех частиц в отсутствие поля E, ϑ – угол между направлениями $M(X)$ и E.

Потенциальная энергия системы из N молекул в поле E определяется выражением

$$U(X, E) = U(X) - M(X)E\cos\vartheta,$$

где $M(X)E\cos\vartheta$ – энергии взаимодействия молекул с полем E, а $U(X)$ – энергии взаимодействия молекул друг с другом (внутренняя энергия взаимодействия $U_{вз}$). Предполагая, что $M(X)E \ll kT$ и $M(X)E \ll U(X)$, получаем

$$M_E = \frac{EJ^{-1}}{kT}\int M^2(X)\cos^2\vartheta \exp[-U(X)/kT]dX, \\ M_E = \frac{\langle M^2(X)\rangle}{3kT}E = Np\frac{pE}{kT}\left(\frac{g}{3}\right) = Npx_E\left(\frac{g}{3}\right), \qquad (9)$$

где $\langle M^2(X)\rangle = Np^2g$ – средний квадрат момента $M(X)$ [11], $\langle\cos^2\vartheta\rangle = (1/3)$ [11], а $N = nV$.

Из определения ($P = M_E/V$) величины P и формулы (9) следует, что

$$P_{\text{общ}} = npx_E(g/3), \qquad (10)$$

где $P_{\text{общ}}$ – поляризованность вещества, обусловленная всеми видами поляризации, $x_E = (pE/kT)$.

Из материальных уравнений среды ($D = \varepsilon_0\varepsilon E$ и $D = \varepsilon_0 E + P$) имеем:

$$P_{\text{общ}} = \varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)E. \qquad (11)$$

Из (10) и (11) получаем формулу (7), выражение для $\alpha_{\text{общ}}$ и ряд соотношений для общей поляризованности вещества $P_{\text{общ}}$:

$$\alpha_{\text{общ}} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)}{n} = \frac{p^2 g}{kT3}, \qquad (12)$$

$$P_{\text{общ}} = \varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)E = n\frac{p^2 g}{kT3}E = n\alpha_{\text{общ}}E. \qquad (13)$$

Выражения (7), (10) и (13) применимы и для разреженных газов, находящихся в слабых электрических полях, так как для разреженного газа $g = 1$, а деформационная составляющая поляризуемости входит в $\frac{p^2 g}{kT3}$). Из выражений (7), (10)–(13) видно, что основная проблема теории диэлектрической проницаемости – определение значений ε_S или средних значений микрохарактеристик вещества осталась нерешенной, так как нет механизмов расчета фактора g и p [13].

Для решения данной проблемы представим диэлектрик в виде системы невзаимодействующих друг с другом молекул, находящихся в молекулярных электрических полях F_i. Данный прием позволяет использовать средний косинус угла между векторами F_i и p_i в качестве средней меры локальной ориентации диполей, т.е. положить $\langle\cos\theta\rangle = L(x_F)$. Этот же прием позволяет приравнять энергию взаимодействия диполей с молекулярными полями к величине внутренней энергии взаимодействия, если энергия взаимодействия диполей с лабораторными полями ($E_0 < 10^7$ В/м), использующимися для экспериментального определения величины ε_S, существенно меньше напряженности локальных электрических полей. По данным расчета [2], величина напряженности локального электрического поля (F) во льду Ih равна 1.56×10^{10} В/м.

Нетрудно заметить, что величина корреляционного параметра в соотношениях, связывающих макроскопические и микроскопические параметры теории поляризации, используется в виде коэффициента ($g/3$). Развитие методов вычисления g, основанных на знании структуры льда Ih [1, 13, 14], привело к тому, что для льда в первом приближении эта величина не существенно отличается от 3.00. Это позволяет предположить, что максимальное значение коэффициента ($g/3$) не может быть >1 и попытаться найти альтернативный способ оценки величины этого коэффициента.

Корреляционный фактор (g) является характеристикой локальной упорядоченности дипольных моментов. В работе [15] для определения ориентационной упорядоченности диполей в тонких пленках воды (системы с небольшим числом частиц по толщине) используется унарная корреляционная функция

$$G_1(\cos\theta) = \exp[-U(\cos\theta)/kT] \times$$
$$\times [2\pi\int \exp[-U(\cos\theta)/kT]\cos\theta]^{-1},$$

с помощью которой показано, что в случае внешнего электрического поля (E_0) при $x = (pE_0/kT) \gg 1$ среднее значение косинуса угла между векторами p и E_0 (поле E_0 направлено по оси Z) определяется выражением

$$\langle\cos\theta\rangle = \operatorname{cth} x - \frac{1 + \exp(-2x)}{x}.$$

При $x \gg 1$ это выражение принимает вид

$$\langle\cos\theta\rangle \approx \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} = L(x),$$
$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}. \qquad (14)$$

Функция Ланжевена $L(x)$ удовлетворяет условию $(g/3) \le 1$ и используется в теории поляризации разреженных газов, поэтому можно предположить, что в случае сильных электрических полей

$$L(x) \approx g/3. \qquad (15)$$

В работе [16] показано, что при $x > 3$ энергия взаимодействия системы из N диполей с молекулярным полем F определяется выражением

$$pFL(x_F)N_A = 2U_{\text{вз}}$$

или ($U_{\text{вз}}/N_A = u_{\text{вз}}$)

$$pFL(x_F) = 2u_{\text{вз}}, \qquad (16)$$

где $x_F = pF/kT$. Приравнивая энергию взаимодействия диполей (U) с молекулярными полями к величине внутренней энергии взаимодействия из (14)–(16), получаем

$$L(x_F) \approx \frac{2U_{\text{вз}}}{2U_{\text{вз}} + RT} = \frac{2u_{\text{вз}}}{2u_{\text{вз}} + kT}. \qquad (17)$$

Величина внутренней энергии взаимодействия по определению представляет собой разность внутренних энергий реального вещества и идеального газа [17]. В случае слабых внешних электрических полей эта энергия должна быть равна энергии поляризации системы, так как поляризация происходит при фазовом переходе идеальный

газ–конденсированное состояние. Величина $U_{вз}$ льда Ih при $T_{пл}$ равна 48800 Дж/моль ($u_{вз}$ = $= 0.810362 \times 10^{-19}$ Дж) [2, 18]. При $u_{вз} = 0.810362 \times$ $\times 10^{-19}$ Дж значение $L(x_F)$, найденное из (17), равно 0.97726, а g = 2.93178. При подстановке g = = 2.93178, $V_0 = 19.65 \times 10^{-6}$ м^3/моль, $\varepsilon_S = 91.5$ и T = = 273.15 K в формулу (7), получаем: $p = 10.042 \times$ $\times 10^{-30}$ Кл/м. Из соотношения (16) при $p = 10.042 \times$ $\times 10^{-30}$ Кл/м, $L(x_F) = 0.97726$ и $u_{вз} = 0.810362 \times$ $\times 10^{-19}$ Дж, находим F (1.65×10^{10} В/м). Разумные значения p, g и F льда Ih, полученные выше, позволяют из двух выражений (3) и (7) отдать предпочтение формуле (7) и тем самым подтвердить справедливость нашего предположения о том, что при нахождении средних значений макроскопических характеристик молекулярной системы необходимо использовать максвелловское, а не молекулярное поле.

Из-за отсутствия строгих методов расчета фактора Кирквуда в жидких средах заменим величину (g/3) на $L(x_F)$. Для конденсированных фаз воды эта замена возможна, так как даже в критическом состоянии величина коэффициента x_F = $= pF/kT > 7$ [18].

Перепишем выражения (7), (10), (12) и (13) в виде

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\frac{p^2}{kT}L(x_F)\right], \quad (18)$$

$$P_{общ} = npx_E L(x_F), \quad (19)$$

$$\alpha_{общ} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)}{n} = \frac{p^2}{kT}L(x_F), \quad (20)$$

$$P_{общ} = \varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)E = n\frac{p^2 g}{kT 3}E = n\alpha_{общ}E, \quad (21)$$

пригодном для практических расчетов значений p и $\alpha_{общ}$ по известным $L(x_F)$ и ε_S.

В сильных электрических полях поляризация является нелинейной, поэтому значения $\alpha_{деф}$, $p_{деф}$ и p для изотропной среды могут определяться из выражений

$$p_{деф} = \alpha_{деф}^{внутр} F, \quad (22)$$

$$\alpha_{деф}^{внутр} = \alpha_{эл}^{вак}(0) + \beta_1 F/2 + \ldots, \quad (23)$$

$$p = \mu + p_{деф}^{\mu} = \mu + p_{деф}/L(x_F), \quad (24)$$

где $p_{деф}^{\mu}$ – проекция дипольного момента $p_{деф}$ на направление μ (в изотропных средах $p_{деф}$ совпадает по направлению с F); $\alpha_{деф}^{внутр}$ – внутримолекулярная составляющая деформационной поляризуемости, непосредственно связанная с изменением величины заряда на структурных частицах молекулы и определяющая изменение величины дипольного момента; β_1 – первая гиперполяризуемость молекулы.

Выражение (23) в принципе позволяет рассчитывать $\alpha_{деф}^{внутр}$ и, следовательно, определять значе-

Расчетные значения характеристик поляризации воды

T, K	$u_{вз} \times 10^{19}$, Дж	ε_S (опыт) [19, 20]	$p \times 10^{30}$, Кл м	$F \times 10^{-10}$, В/м	$\alpha_{деф}^{внутр} \times 10^{42}$, Кл м^2/В	$L(x_F)$	g
133.15	0.87748	207.8 [21]	10.453	1.6965	248.79	0.98963	2.96889
228.45	0.83660	113.3 [7]	10.176	1.6752	233.66	0.98150	2.94450
273.15 (лед)	0.81036	91.5 [7] 92.0 [8]	10.046 10.073	1.6508 1.6464	228.39 230.60	0.97726	2.93178
273.15	0.71052	87.81 88.0	9.436 9.446	1.5459 1.5443	204.67 205.52	0.97415	2.92245
373.15	0.62720	55.41	8.982	1.4539	184.59	0.96055	2.88165
473.15	0.54132	34.74	8.461	1.3567	158.03	0.94310	2.82930
513.15	0.50436	28.53	8.244	1.3096	146.69	0.93438	2.80314
573.15	0.44182	20.26 19.65	7.859 7.733	1.2251 1.2450	125.15 113.90	0.91781	2.75343
613.15	0.38864	14.72 14.10	7.478 7.307	1.1527 1.1796	100.92 85.55	0.90179	2.70537
623.15	0.37199	13.16	7.336	1.1314	90.96	0.89635	2.68905
633.15	0.35166	11.36 11.20	7.145 7.090	1.1067 1.1153	76.91 71.93	0.88945	2.66835
643.15	0.32001	8.70 9.74	6.783 7.227	1.0744 1.0085	48.63 90.47	0.87817	2.63451

ния p, если известны величины гиперполяризуемостей молекул. Значения гиперполяризуемостей молекул могут быть рассчитаны квантовомеханическими методами или определены с помощью выражений (16), (22)–(24). В таблице представлены p, F, $L(x_F)$, g и $\alpha_{деф}^{внутр}$ жидкой воды вдоль линии насыщения и льда Ih, найденные при использовании сведений по значениям ε_S авторов [7, 19–21].

Анализ данных таблицы показывает:

– расчетные значения характеристик поляризации находятся в хорошем согласии с экспериментом;

– при нагревании и плавлении льда и нагревании воды значения $u_{вз}$, F, ε_S, p, $\alpha_{деф}^{внутр}$, $L(x_F)$ и, следовательно, g закономерно уменьшаются, приближаясь к характеристикам поляризации газовой фазы;

– характер зависимости $\alpha_{деф}^{внутр} = f(T)$ говорит о том, что с увеличением температуры воды на линии насыщения (с ростом температуры растет и давление) способность молекулы воды к изменению величины заряда уменьшается. Это связано с тем, что при нагревании вещества $p \longrightarrow \mu$, а $p_{деф} \longrightarrow 0$.

В заключение отметим, что настоящая работа позволяет рассчитывать значения p, $p_{деф}$, F, $\alpha_{общ}$, $P_{деф}$, $\alpha_{деф}^{внутр}$, $L(x_F)$, g по известным значениям ε_S; если же известны значения гиперполяризуемостей – то и значения ε_S.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В. Лунину за внимательное ознакомление с рукописью работы, критические замечания и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скитс М.Г., Райс С.А.* // Вода и водные растворы при температурах ниже 0°С / Под ред. Ф. Франкса. Киев: Наукова думка, 1985. С. 76.
2. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 279 с.
3. *Batista E.R., Xantheas S.S., Jonsson H.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 11. P. 4546.
4. *Silverstrelle A., Parrinello M.* // Ibid. 1999. V. 111. № 8. P. 3572.
5. *Barnes P.* // Progress in liquid physics. 1978. N.Y. P. 391.
6. *Whalley E.A.* // J. Chem. Phys. Lett. 1978. V. 53. № 4. P. 1670.
7. *Auty R.P., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 8. P. 1309.
8. *Hasted J.B.* // Progress in Dielectric. 1961. V. 3. P. 101.
9. *Rahman A., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 1. P. 4009.
10. *Nagle J.F.* // Ibid. 1974. V. 61. № 3. P. 883.
11. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
12. *Парселл Э.* Берклеевский курс физики. Т.2. "Электричество и магнетизм". Изд. 3-е, исп. / Под ред. А.И. Шальникова и А.О. Вайсенберга. М.: Наука, 1980. 416 с.
13. *Свищев И.М., Гончаров В.В.* // Журн. структурн. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 66.
14. *Свищев И.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1537.
15. *Антонченко В.А., Давыдов А.С., Ильин В.В.* Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 662 с.
16. *Быков А.Н.* // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 8. С. 1106.
17. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1968. 387 с.
18. *Путинцев Н.М.* // Инж.-физ. журн. 1995. Т. 68. № 5. С. 767.
19. *Uematsi M., Frank E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 4. P. 1291.
20. *Akerlof G.C., Oshry H.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2844.
21. *Kawada S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. № 6. P. 1850.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 672–679

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.27:539.194

СОСТАВ НАСЫЩЕННЫХ И ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ $Lu(C_5O_2HF_6)_3$

© 2007 г. Г. В. Гиричев*, Н. В. Твердова*, Н. И. Гиричева*, С. А. Шлыков*, Н. П. Кузьмина, А. Ю. Рогачев****

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

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

E-mail: girichev@isuct.ru

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.

Молекулярное строение *трис*-гексафторацетилацетоната лютеция, $Lu(hfa)_3$, исследовано в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантово-химическими методами (HF, DFT/B3LYP). Установлено, что насыщенный пар над $Lu(hfa)_3$ в существенной степени олигомеризован. В масс-спектре насыщенного пара $Lu(hfa)_3$, изученного в области 76–100°C, обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов металла, причем ион с большей интенсивностью имеет стехиометрию $M_2L_5^+$. В экспериментах по перегреву пара в двойной двухтемпературной эффузионной ячейке установлено, что олигомерные формы исчезают при температуре выше 150°C, а разложение мономера начинает заметно проявляться выше 250°C. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований определено строение молекулы $Lu(hfa)_3$.

Повышенный интерес к исследованию β-дикетонатов металлов, который сохраняется на протяжении более чем трех десятилетий, обусловлен широким спектром использования данных соединений в химической индустрии [1, 2]. К настоящему времени из множества *трис*-комплексов β-дикетонатов лантанидов с различными заместителями в лигандах методом газовой электронографии определено лишь строение свободных молекул *трис*-дипивалоилметанатов $Ln(dpm)_3$, где Ln = La или лантанид, dpm = $C(CH_3)_3$–CO–CH–CO–$C(CH_3)_3$. Согласно данным [3–5], молекулы $Ln(dpm)_3$, где Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и Er, обладают симметрией C_3, координационный полиэдр LnO_6 имеет строение, близкое к тригональной призме, а хелатные фрагменты сложены по оси O···O. Более поздние исследования *трис*-дипивалоилметанатов La, Er и Lu [6–8] показали, что эти молекулы имеют симметрию D_3 с плоским строением хелатных каркасов лигандов и координационным полиэдром в виде антипризмы, и тем самым поставили под сомнение справедливость выводов [3–5]. Следует отметить, что геометрия молекул, рекомендуемая в [3–5], противоречит представлениям стереохимической модели Киперта [9], тогда как геометрия, найденная авторами работ [6–8], вполне соответствует им.

С целью установления влияния заместителей в хелатных лигандах на структуру молекул соединений рассматриваемого класса представляется интересным исследовать строение *трис*-гексафторацетилацетонатов лантанидов $Ln(hfa)_3$, где hfa = CF_3–CO–CH–CO–CF_3.

Гексафторацетилацетонаты как правило обладают высокой летучестью. Однако сведения о процессах парообразования *трис*-гексафторацетилацетонатов лантанидов в литературе отсутствуют. О возможном составе равновесного пара над этими соединениями можно судить по результатам исследования термодинамики парообразования $La(hfa)_3$ [10]. Согласно [10], насыщенный пар *трис*-гексафторацетилацетоната лантана сильно димеризован, что позволяет предположить подобное поведение насыщенных паров и для *трис*-гексафторацетилацетонатов других лантанидов.

Данная работа посвящена электронографическому и квантово-химическому исследованию строения молекулы *трис*-гексафторацетилацетоната лютеция $Lu(hfa)_3$. Сложный состав пара является фактором, существенно усложняющим электронографический структурный анализ. Поэтому часть работы была посвящена исследованию состава пара $Lu(hfa)_3$ и поиску условий, оптимальных для изучения мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $Lu(hfa)_3 \cdot H_2O$ получали взаимодействием карбоната лютеция и гексафторацетилацетона в среде абсолютизированного *н*-гексана. Реакцию проводили до прекращения выделения

Таблица 1. Относительные интенсивности (%) токов основных ионов в масс-спектре $Lu(hfa)_3$ (I – насыщенный пар при 96°C, II – перегретый пар при 194(5)°C)

Ион	*m/e*	I	II	Ион	*m/e*	I
Мономерная группа				Димерная группа		
$[LuL–CF_3]^+$	313	2.0	7.7	$[Lu_2L_3 + 2F]^+$	1009	10.5
$[LuL–CF_2]^+$	332	8.8	12.9	$[Lu_2L_4 + F]^+$	1197	13.2
$[LuL + F–CF_2]^+$	351	21.9	47.5	$[Lu_2L_5]^+$	1385	100
$[LuL_2–2CF_3–CF_2]^+$	401	5.3	5.9	Тримерная группа		
$[LuL_2–2CF_2]^+$	489	24.6	18.0	$[Lu_3L_5 + F]^+/ [Lu_2L_6–F]^+$	1579/1573	22.8
$[LuL_2–CF_2]^+$	539	96.5	100.0	$[Lu_3L_6–2CF_2]^+$	1667	3.5
$[LuL_2]^+$	589	45.6	50.9	$[Lu_3L_6]^+$	1767	4.9
$[LuL_3–CF_3]^+$	727	50.0	63.3	$[Lu_3L_7–2CF_2]^+$	1874	8.2
$[LuL_3]^+$	796	47.4	31.0	$[Lu_3L_8]^+$	1974	3.2

Примечание. Приведены ионы с относительной интенсивностью, превышающей 2%. Масс-спектр II записан во время съемки электронограмм.

газа. Полученное вещество перекристаллизовывали из хлороформа и отделяли от непрореагировавшего карбоната лютеция фильтрованием. Индивидуальность полученного $Lu(hfa)_3 \cdot H_2O$ определяли по совокупности данных элементного анализа на металл, ИК-сектроскопического и масс-спектрометрического анализов.

Исследование паров $Lu(hfa)_3$ проводили на комплексе ЭМР-100/АПДМ-1, позволяющем проводить синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент, а также осуществлять автономные масс-спектрометрические измерения [11, 12].

Масс-спектры исследовали в диапазоне *m/e* = = 1–2500 при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Было установлено, что насыщенный пар над $Lu(hfa)_3$ в существенной степени олигомеризован. В масс-спектрах были зарегистрированы ионы, содержащие вплоть до трех атомов лютеция, что свидетельствует о присутствии тримерной формы (табл. 1).

С целью определения состава пара и термической устойчивости молекулярных форм выполняли эксперименты с двойной двухтемпературной эффузионной ячейкой. Обе камеры ячейки располагали в автономных печах сопротивления, снабженных термопарами ВР-5/20. Препарат помещали в низкотемпературную камеру, выполненную из никеля, которая сообщалась по никелевому капилляру с высокотемпературной камерой из стали Х18Н10Т, наполненной стружкой из того же материала для предотвращения прямого пролета молекул, поступающих из низкотемпературной камеры. Перегретые пары $Lu(hfa)_3$ изучались при поддержании постоянной температуры нижней камеры, в то время как температура верхней камеры изменялась в интервале 75–405°C.

На рис. 1 представлены температурные зависимости относительных интенсивностей основных ионов в масс-спектре пара $Lu(hfa)_3$. Группа ионов, содержащих в своем составе один атом лютеция, характеризуется прямыми, имеющими небольшой наклон, объясняющийся, по-видимому, температурной зависимостью масс-спектра. В то же время интенсивность осколочного иона $Lu_2(C_5O_2HF_6)_5^+$ димерного происхождения резко уменьшается с ростом температуры. Из графиков можно заключить, что димер полностью диссоциирует выше 150°C, и вплоть до 275°C в паре присутствует лишь мономер. Выше этой температуры в масс-спектре появляется ион лиганда $C_5O_2HF_6^+$, свидетельствующий о начале термического разложения мономера.

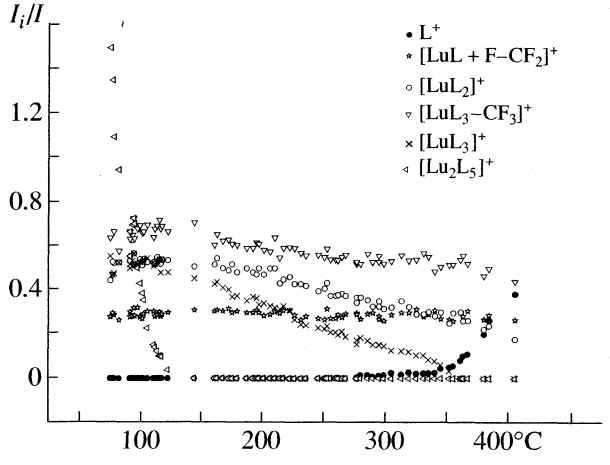


Рис. 1. Температурные зависимости относительных интенсивностей основных ионов в масс-спектре пара $Lu(hfa)_3$, перегретого в двойной двухтемпературной эффузионной ячейке.

Таблица 2. Условия съемки электронограмм и соответствующих им масс-спектров перегретого пара *трис*-гексафторацетилацетоната лютеция

L	I	U	$t_в$	$t_н$	λ	τ	$p_τ \times 10^{-6}$
338	1.1	50	194(5)	105(5)	0.04166(3)	140	3.8 ± 0.4
598	0.7	50	193(5)	107(5)	0.04169(2)	40	4.0 ± 0.7

Обозначения: L – расстояние сопло ампулы–фотопластинка, мм; I – интенсивность электронного пучка, мкА; U – ионизирующее напряжение, В; $t_в$ – температура верхней камеры эффузионной ячейки, °С; $t_н$ – температура нижней камеры эффузионной ячейки, °С; λ – длина волны быстрых электронов, Å; τ – время экспозиции электронограмм, с; $p_τ$ – остаточное давление в дифракционной камере, мм рт. ст.

Таблица 3. Структурные параметры молекулы $Lu(hfa)_3$, полученные методом газовой электронографии

Параметр	r_{h1}, Å	r_g, Å	l, Å	$l_{расч}$, Å	$D_{расч}$, Å
Lu–O*	2.204(8)	2.196(8)	0.077(6)*	0.0819	0.0102
O–C*	1.253(9)	1.254(9)	0.036(5)*$p1$	0.0399	–0.0002
C–$C_г$*	1.402(6)	1.412(6)	0.048 ($p1$)	0.0526	–0.0083
C–C_F	1.541(6)	1.541(6)	0.045 ($p1$)	0.0490	0.0016
C_F–F*	1.341(3)	1.340(3)	0.039 ($p1$)	0.0430	0.0014
Lu···$C_г$	3.679(12)	3.650(12)	0.097(14)*	0.0953	0.0317
Lu···C	3.212(10)	3.188(10)	0.086(13)*$p2$	0.0834	0.0267
Lu···C_F	4.566(13)	4.529(13)	0.112(16)*$p3$	0.1006	0.0400
O···O	2.728(24)	2.721(24)	0.125(8)*	0.1309	0.0124
O···O	3.194(20)	3.182(20)	0.282 ($p2$)	0.2793	0.0367
O···O	4.362(16)	4.323(16)	0.290 ($p3$)	0.2682	0.0586
O···O	3.379(29)	3.332(29)	0.118 ($p2$)	0.1296	0.0510
Lu···F	5.611(13)	5.536(13)	0.134(12)*	0.1128	0.0781
Lu···F	4.863(38)	4.845(38)	0.259(9)*$p4$	0.2389	0.0326
Lu···F	4.938(43)	4.920(43)	0.270 ($p4$)	0.2398	0.0329

Примечание. Значение ∠OLuO = 76.5(0.4)*, ∠$CC_гC$ = 119.7(1.5), ∠LuOC = 134.8(1.1)*, ∠OCC_F = 116.4(1.2)*, ∠CC_FF = 110.7(0.3)*, b = 1.238(4)*, φ = 27.7(1.1)*, θ = 20.1(0.3)*, γ = 5.4(6.2)*, R_f = 4.6%*. Звездочкой отмечены независимые параметры, символом p_i – группа варьированных в МНК-анализе амплитуд колебаний, где i – номер группы. Величины межъядерных расстояний даны в Å, углы ($\angle_{hl}$) – в град. В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, рассчитанные по формуле $\sigma = (\sigma^2_{масш} + (2.5\sigma_{МНК})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{масш} = 0.002r$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{МНК}$; b – нормированный координационный размер $b = r(O\cdots O)/r(M–O)$, R_f – фактор рассогласования между экспериментальной и теоретической функциями $sM(s)$ $R_f = \left[\frac{\sum_i^n \omega_i(s_i)[s_i M_{эксп}(s_i) - k_M s_i M_{теор}(s_i)]^2}{\sum_i^n \omega_i(s_i)[s_i M_{эксп}(s_i)]^2}\right]^{1/2}$; ω_i – значение весовой функции в точке s_i, k_M – масштабный множитель. Для связи C_F–F приведены средние величины.

Для съемки электронограмм выбрали температуру 194°С, соответствующую середине температурного интервала, в котором в парах присутствует лишь мономер $Lu(C_5O_2HF_6)_3$. При этом использовали ту же эффузионную ячейку и тот же режим эффузии, что и в экспериментах по изучению температурной зависимости состава пара. Измерение температуры ячейки осуществляли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР-5/20. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO, съемки которой проводили непосредственно до и после получения электронограмм исследуемого вещества.

Основные условия эксперимента приведены в табл. 2. Одновременно со съемками электронограмм проводили запись масс-спектров исследуе-

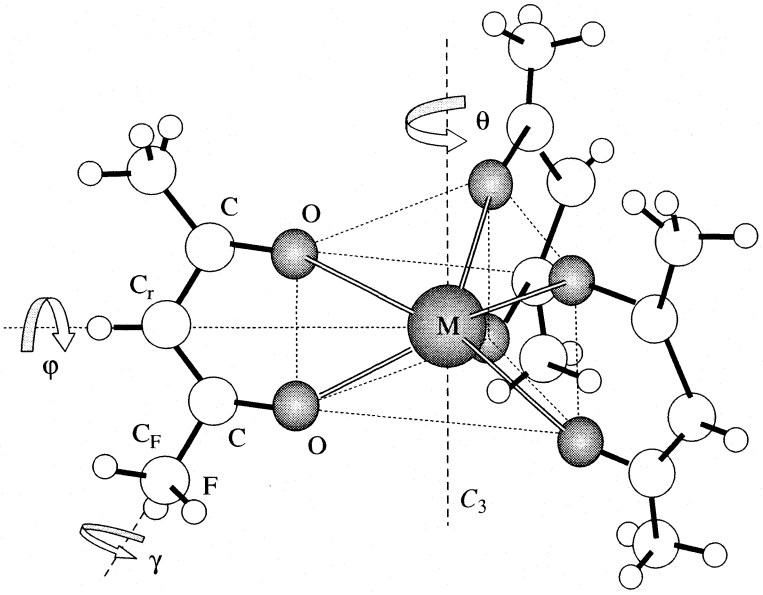


Рис. 2. Модель молекулы $Lu(hfa)_3$ D_{3h}-симметрии.

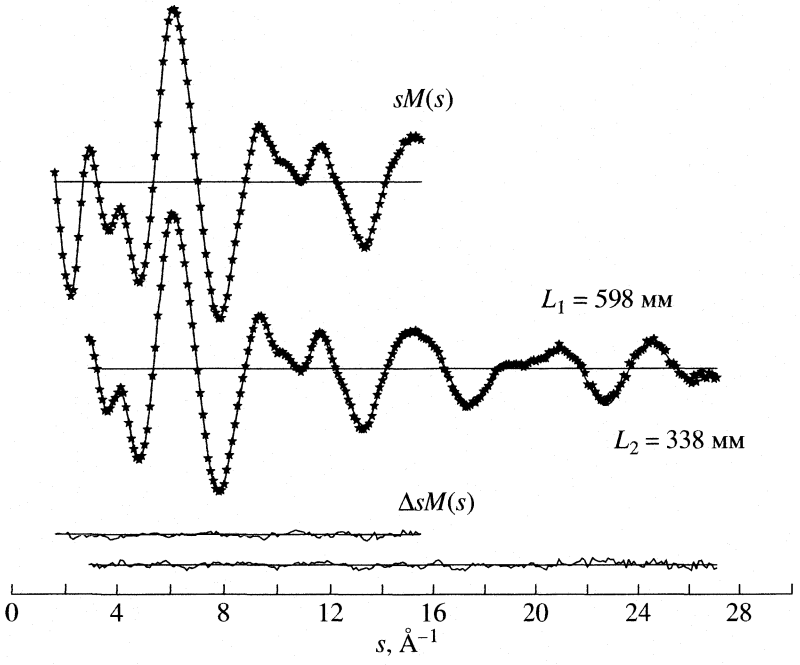


Рис. 3. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ молекулы $Lu(hfa)_3$ для двух расстояний "сопло ячейки – фотопластинка" L_1 = 598 мм, L_2 = 338 мм: экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) для модели D_3, а также разностные функции $\Delta sM(s)$.

мого пара. Относительные интенсивности основных ионных токов приведены в табл. 1.

Электронограммы фотометрировали с помощью автоматического микроденситометра [13]. Усредненные функции интенсивности получали в пределах s_1 = 1.6–15.5 Å^{-1} (расстояние "сопло ячейки – фотопластинка" L_1 = 598 мм), s_2 = 2.9–27.1 Å^{-1} (L_2 = 338 мм).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

С целью дополнения электронографических данных и выявления особенностей в строении координационного полиэдра и лиганда при замене *трет*-бутильных групп на CF_3-группы были выполнены квантово-химические расчеты строения

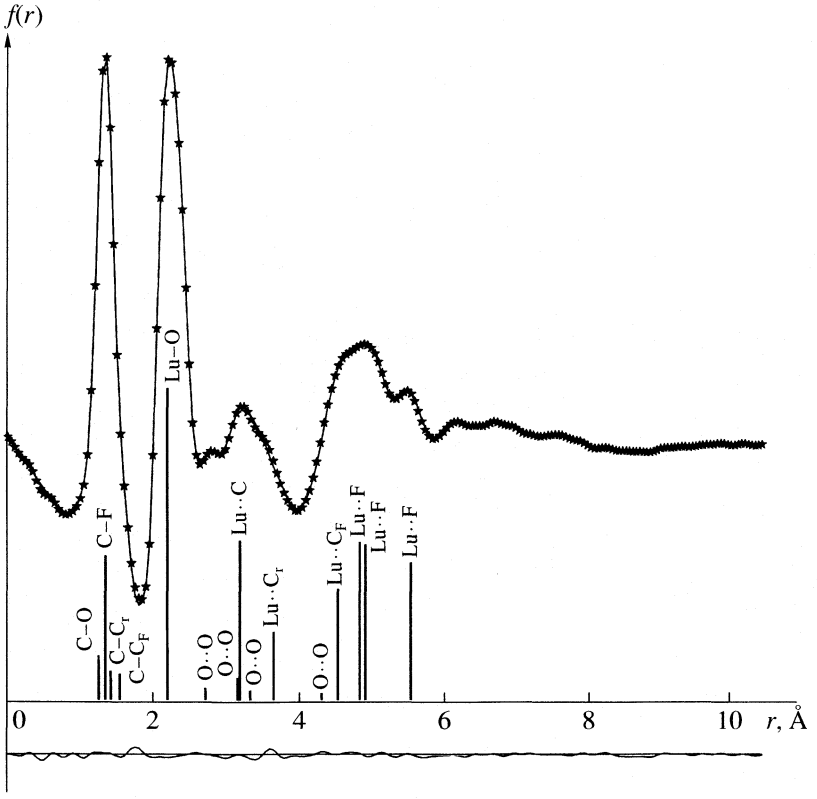


Рис. 4. Функции радиального распределения $f(r)$ молекулы $Lu(hfa)_3$, соответствующие экспериментальной функции $sM_{эксп}(s)$, (точки) и теоретической (линия) функции $sM_{теор}(s)$, а также разностная функция $\Delta f(r)$.

и силового поля hfa- и dpm-комплексов лютеция методами HF и B3LYP при помощи программы Gaussian 03 [14]. Для атома Lu был использован базис штутгартской группы, описывающий остов из 28 электронов релятивистским эффективным остовным потенциалом [15, 16]. Для атомов O, C, F и H был использован базис 6–31G* [17, 18]. Силовое поле молекулы $Lu(hfa)_3$, рассчитанное методом HF, было использовано для оценки обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний при температуре электронографического эксперимента с помощью программы Shrink [19, 20] с учетом нелинейности связи между декартовыми и внутренними колебательными координатами. Рассчитанные величины параллельных амплитуд колебаний $l_{расч}$ для основных термов сопоставлены с экспериментальными значениями в табл. 3. Там же приведены значения поправок на перпендикулярные колебания $D_{расч} = l^2/r + \langle \Delta r \rangle$.

При интерпретации электронографических данных использовалась модель геометрического строения молекулы $Lu(C_5O_2HF_6)_3$ симметрии D_3 (рис. 2). Модель включала 12 независимых параметров: пять межъядерных расстояний (Lu–O, O–C, $C–C_r$, C–F1, C–H), пять валентных углов ($\angle$OLuO, $\angle$LuOC, $\angle OCC_F$, $\angle CC_FF1$, $\angle FC_FF$) и два двугранных угла φ и γ, где φ – угол поворота лигандов вокруг оси C_2, проходящей через атомы $Lu–C_r$, а γ – угол вращения CF_3-групп относительно оси, проходящей через атомы $C–C_F$. Различие в длинах связей $C–C_r$ и $C–C_F$ было заимствовано из результатов квантово-химических расчетов и в ходе МНК-анализа было зафиксировано. Кроме того, при описании геометрии групп CF_3 были использованы полученные в квантово-химических расчетах различия между расстояниями C–F1 и C–F2 = C–F3, между углами $\angle CC_FF1$ и $\angle CC_FF2 = \angle CC_FF3$. Межъядерное расстояние и амплитуда колебания для терма C_r–H были приняты равными полученным в теоретических расчетах и в ходе структурного анализа не менялись.

Величины зависимых межъядерных расстояний определялись в рамках r_{h1}-структуры. Переход от r_a- к r_{h1}-параметрам осуществлялся в соответствии с формулой $r_{h1} = r_a + D$.

МНК-анализ функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводился по модифицированной программе KCED-35, алгоритм которой сходен с описанным в работе [21]. Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями осуществлялось посредством их варьирования в группах. Окончательные значения структурных параметров представлены в табл. 3. Там же сопоставлены экспериментальные и расчетные значения среднеквадратичных амплитуд колебаний. На рис. 3 и 4 приведены гра-

фики экспериментальных функций $sM(s)$ и $f(r)$ с их теоретическими аналогами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектре насыщенного пара $Lu(hfa)_3$, изученного в области 76–100°C, обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов металла. Ион с большей интенсивностью имеет стехиометрию $M_2L_5^+$. Таким образом, насыщенный пар над $M(hfa)_3$ содержит мономерные и олигомерные формы не менее чем тримерного состава. При перегреве паров было установлено, что с ростом температуры происходит снижение интенсивностей ионных токов, относящихся к формам, содержащим два и три атома металла, которые перестают существовать в газовой фазе при температурах камеры перегрева выше 150°C. Интересной особенностью зарегистрированных масс-спектров $Lu(hfa)_3$ является то, что под действием электронного удара ($U_{иониз}$ = 50 В) высока вероятность образования ионов, в которых органические лиганды или радикалы CF_3 в лиганде замещены на атомы фтора (табл. 1).

Согласно результатам структурного анализа, молекула $Lu(hfa)_3$ имеет симметрию D_3 с окружением центрального атома, близким к антипризматическому, и с плоским строением хелатных фрагментов. Рассматриваемая молекула характеризуются конфигурацией, имеющей ось симметрии третьего порядка. Структура координационного полиэдра LuO_6 может быть описана двумя параметрами – нормированным координационным размером $b = r(O\cdots O)/r(M–O)$ и углом поворота θ верхней треугольной грани координационного полиэдра MO_6 относительно его нижней треугольной грани [9] (см. рис. 2). Конфигурации правильного октаэдра соответствуют параметры θ = 30°, $b = 2^{1/2} = 1.414$ и φ = 35.26°, где φ – угол поворота лиганда вокруг своей оси C_2. Для призматической конфигурации угол θ = 0.

Экспериментально установленная структура координационного полиэдра MO_6 свободной молекулы $Lu(hfa)_3$ неплохо согласуется с результатами теоретических расчетов, на что указывают близкие величины нормированного координационного размера и угла поворота θ. Более того, рассчитанный на основании экспериментальных величин нормированного координационного размера и угла φ угол поворота θ, равный 20.1(0.3)°, близок к величине 21.6°, предсказанной Кипертом [9], и показывает, что расположение трех бидентатных лигандов в свободной молекуле подчиняется стереохимическим правилам, установленным данной теорией.

Квантово-химические расчеты показали, что равновесная геометрия молекул hfa- и dpm-комплексов лютеция имеет симметрию D_3 (табл. 4).

Таблица 4. Величины основных структурных параметров молекул $Lu(hfa)_3$ и $Lu(dpm)_3$ по данным HF- и DFT-расчетов с использованием SDD-базиса для атома Lu и 6-31G* для остальных атомов

Параметр	$Lu(hfa)_3$		$Lu(dpm)_3$	
	HF	DFT	HF	DFT
Lu–O	2.2297	2.2102	2.2216	2.2036
C–O	1.2421	1.2675	1.2548	1.2792
$C–C_r$	1.3913	1.3991	1.4014	1.4080
O···O	2.7200	2.7440	2.7138	2.7338
$C–C_F$	1.5300	1.5385	–	–
$C–C_{tb}$	–	–	1.5364	1.5430
C–F	1.3158	1.3436	–	–
$C_{tb}–CH_3$	–	–	1.5383	1.5438
$Lu–C_r$	3.6941	3.6791	3.6722	3.6620
∠OLuO	75.2	76.8	75.3	76.7
$\angle CC_rC$	120.1	120.9	123.4	124.1
$\angle OCC_F$	113. 4	114.0	–	–
$\angle OCC_{tb}$	–	–	114.5	114.8
$\angle CC_FF$	110. 6	110.6	–	–
$\angle CC_{tb}C_{methyl}$	–	–	109.8	109.7
∠LuOC	135.3	134.5	136.7	136.1
b	1.220	1.242	1.222	1.241
φ	29.5	28.1	27.0	25.0
θ	20.8	20.7	19.3	18.5
γ	0.3	3.9	0.7	1.4

Примечание. Для C–F, CC_FF, $C_{tb}–CH_3$ и $\angle CC_{tb}C_{methyl}$ приведены средние величины.

Сравнение геометрических параметров, полученных с использованием методов HF и DFT B3LYP, демонстрирует, что учет эффекта электронной корреляции в DFT-методе приводит к заметному увеличению длин межъядерных расстояний в лиганде, за исключением расстояния Lu–O, которое становится короче на 0.02 Å. Валентный угол ∠OLuO становится больше, а ∠LuOC меньше при переходе от HF- к DFT-методу. Отметим, что практически все эти изменения превышают погрешность электронографического эксперимента (табл. 3), но тенденции в изменении структурных параметров при переходе от hfa- к dpm-комплексу сохраняются.

Замена *трет*-бутильных групп $C(CH_3)_3$ в комплексе *трис*-дипивалоилметаната лютеция на группы CF_3 в hfa-комплексе лютеция не приводит к заметным изменениям в строении координационного полиэдра LuO_6, о чем свидетельствуют полученные значения нормированного размера и угла поворота θ.

Можно отметить некоторые изменения, происходящие в лиганде при замене акцепторного за-

Таблица 5. Величины основных структурных параметров молекул $Lu(hfa)_3$, $Lu(dpm)_3$ по данным DFT-расчетов и метода газовой электронографии

Параметр	$Lu(hfa)_3$		$Lu(dpm)_3$	
	DFT	ЭГ (r_{h1})	DFT	ЭГ [8] (r_a)
Lu–O	2.210	2.204(8)	2.204	2.197(6)
C–O	1.268	1.253(9)	1.279	1.270(4)
$C–C_r$	1.399	1.402(6)	1.408	1.390(6)
O···O	2.744	2.728(24)	2.734	2.753(19)
$C–C_F$	1.539	1.541(6)	–	–
$C–C_{tb}$	–	–	1.543	1.541(3)
$C_F–F$	1.344	1.341(3)	–	–
$C_{tb}–CH_3$	–	–	1.544	1.549(6)
$Lu–C_r$	3.679	3.679(12)	3.662	
∠OLuO	76.8	76.5(0.4)	76.7	77.6(0.6)
$∠CC_rC$	120.9	119.7(1.5)	124.1	124.1(1.0)
$∠OCC_F$	114.0	116.4(1.2)	–	–
$∠OCC_{tb}$	–	–	114.8	115.7(1.0)
$∠CC_FF$	110.6	110.7(0.3)	–	–
$∠CC_{tb}C_{methyl}$	–	–	109.7	109.6(0.7)
∠LuOC	134.5	134.8(1.1)	136.1	–
b	1.242	1.238(4)	1.241	1.253(8)
φ	28.1	27.7(1.1)	25.0	–
θ	20.7	20.1(0.3)	18.5	22.2(1.5)
γ	3.9	5.4(6.2)	1.4	22.1(2.2)

Примечание. Величины межъядерных расстояний даны в Å, углы – в град. В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывались по формуле $\sigma = (\sigma^2_{масш} + (2.5\sigma_{МНК})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{масш} = 0.002r$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{МНК}$. Для $C_F–F$, $C_{tb}–CH_3$, $∠CC_FF$ и $∠CC_{tb}C_{methyl}$ приведены средние величины.

местителя CF_3 на донорный $C(CH_3)_3$. Так, связи $O–C_R$ (C_R – атом углерода, связанный с радикалом-заместителем) и $C_R–C_r$ удлиняются на 0.12 и 0.09 Å, а валентный угол $O–C_R–C_r$ уменьшается от 126.6° до 123.5°. Традиционно подобные изменения объясняются в рамках теории отталкивания валентных электронных пар. Так, следуя схеме, предложенной в работе [22], можно представить, что σ-электронодонорный заместитель $C(CH_3)_3$ смещает плотность связывающей пары электронов на связи $C_R–C_{tb}$ так, что она начинает занимать больший, по сравнению с аналогичными электронными парами связей $C_R–O$ и $C_R–C_r$, объем на валентной оболочке атома C_R. В результате отталкивание между электронной парой на связи $C_R–C_{tb}$ и ее соседями на связях $C_R–O$ и $C_R–C_r$ возрастает, что приводит к удлинению последних и уменьшению валентного угла $O–C_R–C_r$.

Влияние заместителя в лиганде на связь Lu–O, имеющую в существенной степени ионный характер, проявляется в изменении кулоновского взаимодействия между ионами $Lu^{\delta+}$ и $O^{\sigma-}$ вследствие изменения зарядов на них. Согласно данным метода натуральных связевых орбиталей (NBO), заряды на атомах Lu и O соответственно составляют 2.14e и –0.73e в hfa-комплексе и 2.10e и –0.77e в dpm-комплексе. Сопоставление кулоновского вклада в связь Lu–O в hfa- и dpm-комплексах с помощью простой электростатической модели

$$U = q_{Lu}q_0/r_{(Lu-O)}$$

показывает, что во втором комплексе прочность связи выше на 3.5%, и это объясняет более короткую связь Lu–O в нем.

Можно отметить, что последствия замещения *трет*-бутильных групп $C(CH_3)_3$ на трифторметильные группы CF_3 были одинаковыми как для геометрий, оптимизированных квантово-химическими методами, так и для экспериментально определенных структур hfa- и dpm-комплексов (см. табл. 5).

DFT-расчеты предсказывают, что угол (γ) поворота трифторметильных или *трет*-бутильных групп от положения, в котором связь $C_F–F$ или

C_{tret}–C_{methyl} заслоняет связь C–C_r хелатного кольца, равен нулю. В то же время согласно электронографическим данным этот угол заметно отличается от нуля и составляет 5.4(6.2)° для $Lu(hfa)_3$ или 22.1(2.2)° для $Lu(dpm)_3$ [8]. Одна из возможных причин отличия угла γ от нуля может заключаться в том, что торсионные колебания CF_3 или *трет*-бутильных групп имеют большую амплитуду. При этом формальное описание динамики ядер молекулы в приближении малых гармонических колебаний может привести к кажущемуся асимметричному расположению CF_3- или *трет*-бутильных групп относительно плоскости хелатного фрагмента. В таком случае значения γ = 5.4(6.2)° для $Lu(hfa)_3$ или 22.1(2.2)° для $Lu(dpm)_3$ [8] следует считать эффективными, обусловленными погрешностями в оценке величин *D*-поправок, которые возникают при использовании гармонического силового поля для их расчета.

Чтобы проверить, насколько сильно оказывают влияние на величину угла поворота γ рассчитанные величины *D*-поправок, мы выполнили МНК-анализ для молекулы $Lu(hfa)_3$ в рамках r_a-структуры, т.е. без учета *D*-поправок. Согласно проведенному структурному анализу, этот угол составил 19.6(2.9)°, что существенно превышает значение 5.4(6.2)°, полученное с учетом поправок на перпендикулярные колебания. Таким образом, для корректного сопоставления результатов квантово-химических расчетов и данных электронографического эксперимента для молекул рассматриваемого класса принципиально важно приводить их к величинам, имеющим единый физический смысл, используя для описания внутреннего вращения заместителей в хелатных фрагментах более совершенную модель ядерной динамики, нежели приближение малых гармонических колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32661а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицина. М.: Наука, 1985.
2. Применение металлоорганических покрытий и материалов / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука. 1986.
3. *Shibata S., Iijima K., Kimura S.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 113.
4. *Shibata S., Iijima K., Inuzuka T.* // Ibid. 1986. V. 140. P. 65.
5. *Shibata S., Iijima K., Inuzuka T., Kimura S., Sato T.* // Ibid. 1986. V. 144. P. 351.
6. *Giricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S.A. et al.* // Ibid. 2002. V. 605. P. 171.
7. *Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 5. С. 843.
8. *Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.H. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2004. P. 1715.
9. *Киперт Д.* Неорганическая стереохимия. Шестикоординационные соединения типа [М(бидентантный лиганд)$_3$]. М.: Мир, 1985.
10. *Gleizes A., Julve V., Kuzmina N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. P. 1169.
11. *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 2. С. 187.
12. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. 1986. № 4. С. 167.
13. *Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И.* // Изв. вузов. технол. текст. пром-сти. 2000. № 2. С. 142.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.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., Pople J.A.* Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. 2003.15.SDD, Gaussian 03, Revision B.03.
15. *Cao LuX., Dolg M.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7348.
16. *Cao X., Dolg M.* // J. Mol. Struct. (Theochem) 2002. V. 581. P. 139.
17. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 6081.
18. *Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G. et al.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 2193.
19. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1985. V. 121. P. 143.
20. *Sipachev V.A.* // Advances in Molecular Structure Research / Ed. by I. Hargittai, M. Hargittai. N.Y.: JAI Press, 1999. V. 5. P. 263.
21. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R.* // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 3224.
22. Молекулярные структуры / Под ред. А. Доменикано, И. Харгиттаи. М.: Мир, 1997. 672 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 680–689

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

МАСШТАБИРУЮЩИЕ МНОЖИТЕЛИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ КОРРЕКЦИИ НЕЭМПИРИЧЕСКОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ

© 2007 г. С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов

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

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

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.

Рассмотрены источники неопределенности, возникающей при нахождении масштабирующих множителей (ММ), используемых для систематической коррекции теоретического квантово-механического силового поля в гармоническом приближении. Проанализированы особенности различных трактовок традиционной техники масштабирования по методу Пулаи. Предложено определять ММ как частное от деления диагональных элементов аппроксимации точной матрицы силовых постоянных на их квантово-механические аналоги. Отмечено, что при использовании этого подхода нет необходимости решать обратную задачу. С помощью теории возмущений показано, что при совместной вариации геометрических параметров молекулы и ММ может возникать точная корреляция, т.е. подтверждается эффективный характер коррекции силового поля с помощью ММ. Рассмотрена процедура масштабирования обобщенного квантово-механического силового поля, основанная на преобразовании от представления в нормальных координатах к естественным.

Определение внутримолекулярного силового поля в приближении малых колебаний, будучи одной из фундаментальных проблем при исследовании молекулярной структуры, допускает применение как традиционного подхода, основанного на восстановлении параметров потенциала по экспериментальным данным, так и получивших бурное развитие за последние два десятилетия методов квантово-механического расчета. Однако даже для простых многоатомных молекул объема экспериментально наблюдаемых в спектроскопии данных, как правило, недостаточно для однозначного определения силовых постоянных путем решения обратной задачи. Поэтому достоверный расчет внутримолекулярного силового поля обычно базируется на прямом дифференцировании потенциальной энергии молекулы с использованием того или иного квантово-механического метода. К сожалению, современные методы теоретических расчетов, как правило, не могут обеспечить воспроизведение молекулярных постоянных (прежде всего колебательных частот) с той точностью, которую дают прецизионные экспериментальные измерения. Поэтому вслед за неэмпирическим расчетом обычно используют ту или иную процедуру эмпирической корректировки силового поля, позволяющую добиться лучшего согласия с экспериментом.

Проблем[illegible] отыскания внутримолекулярного потенциала[illegible]ожняется тем, что различные формы предста[illegible]ния потенциальной энергии в виде разложений по декартовым смещениям, прямолинейным или криволинейным внутренним координатам, нормальным координатам, либо разложений колебательной энергии по гармоническим частотам и параметрам ангармоничности, вообще говоря, требуют использования бесконечных рядов. Это приводит к дополнительной неоднозначности параметров гармонического потенциала, выраженного через декартовы смещения или прямолинейные внутренние координаты.

Задача эмпирического исправления квантово-механического силового поля, в свою очередь, также может быть сформулирована по-разному. Например, можно подгонять рассчитанные частоты колебаний к наблюдаемым экспериментально, определенным образом масштабируя силовое поле, либо добиваться наибольшей близости между масштабированной матрицей силовых постоянных и некой заданной.

Хотя указанные проблемы хорошо известны и обсуждаются в многочисленных оригинальных работах, обзорных статьях и монографиях, в целом в литературе отсутствует единство взглядов, и встречаются противоречащие друг другу подходы. Поэтому актуально рассмотрение источников неопределенности при эмпирическом масштабировании квантово-механического силового поля и возможные пути их устранения.

ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Взаимосвязь между представлениями силовых полей в декартовых координатах смещений, прямолинейных и криволинейных внутренних координатах, а также в нормальных координатах подробно обсуждается в классической работе [1]. Напомним основные положения теории для дальнейшего обсуждения. В приближении малых гармонических колебаний принято использовать $n = 3N - 6(5)$ (где N – число атомов в молекуле) внутренних координат смещений R, линейно связанных с $3N$ декартовыми координатами смещений атомов X посредством матрицы B:

$$R = BX, \quad R_i = \sum B_i^k X_k. \tag{1}$$

Дополнительный $6(5) \times 3N$ блок B_0 отвечает масс-зависимым координатам Эккарта, которые по определению равны нулю для системы координат, жестко связанной с молекулой.

Изменения в координате R_i с конечной амплитудой, вообще говоря, приводят к изменениям более высокого порядка малости в других координатах $R_{i \neq j}$. Поэтому в ангармонических расчетах используют независимые "криволинейные" внутренние координаты S, точно описывающие изменения в геометрии молекулы для конечных амплитуд колебаний и, как и координаты X, не зависящие от масс. Координаты S можно выразить через X с помощью бесконечного разложения:

$$S_i = \sum B_i^k X_k + (1/2)\sum\sum B_i^{kl} X_k X_l + (1/6)\sum\sum\sum B_i^{klm} X_k X_l X_m + \ldots \tag{2}$$

Потенциальная энергия молекулы V может быть записана в виде бесконечного разложения по координатам S, где коэффициенты (силовые постоянные) f – суть производные в точке равновесия от V по координатам S:

$$V = (1/2)\sum\sum f_{ij} S_i S_j + (1/6)\sum\sum\sum f_{ijk} S_i S_j S_k + (1/24)\sum\sum\sum\sum f_{ijkl} S_i S_j S_k S_l + \ldots \tag{3}$$

Совершенно аналогично потенциальную энергию можно разложить в ряд по зависящим от масс нормальным координатам Q, которые по определению линейно связаны с декартовыми смещениями (а, следовательно, с координатами R через матрицу форм колебаний: $R = LQ$) и выбираются таким образом, чтобы недиагональные элементы квадратичной формы по Q были нулевыми:

$$V = (1/2)\sum \lambda_r Q_r^2 + (1/6)\sum\sum\sum \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + (1/24)\sum\sum\sum\sum \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \ldots, \tag{4}$$

причем коэффициенты λ_r пропорциональны квадратам гармонических частот, $\lambda_r = 4\pi^2 c^2 \omega_r^2$. Часто используются так называемые "безразмерные" нормальные координаты q [2], которые связаны с Q следующим образом: $q_r = 2\pi(c\omega_r/h)^{1/2} Q_r$. Тогда разложение (4) принимает вид:

$$V(hc)^{-1} = (1/2)\sum \omega_r q_r^2 + (1/6)\sum\sum\sum \varphi_{rst} q_r q_s q_t + (1/24)\sum\sum\sum\sum \varphi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \ldots. \tag{5}$$

Следует заметить, что обычно квантово-механические программы (например, GAUSSIAN [3]) на первом этапе рассчитывают квадратичные силовые постоянные в декартовых координатах смещений, затем решают гармоническую колебательную задачу и находят нормальные координаты Q путем диагонализации масс-взвешенной матрицы силовых постоянных в декартовых координатах, и наконец, дифференцируют потенциальную энергию молекулы по Q для определения коэффициентов Ф более высоких порядков.

В спектроскопии широко используется разложение колебательной энергии в ряд по степеням колебательных квантовых чисел $(v_r + 1/2)$,

$$V = \sum_r \omega_r (v_r + 1/2) + \sum_{r \geq s} x_{rs} (v_r + 1/2)(v_s + 1/2) + \ldots, \tag{6}$$

где x – постоянные ангармоничности, которые можно выразить через силовые постоянные φ [2] (формула справедлива для асимметричных волчков):

$$x_{rr} = (1/16)\varphi_{rrrr} - (1/16)\sum_s \varphi_{rrs}^2 ((8\omega_r^2 - 3\omega_s^2)/\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)), \tag{7}$$

$$x_{rs} = (1/4)\varphi_{rrss} - (1/4)\sum_t (\varphi_{rrt}\varphi_{tss}/\omega_t) - (1/2)\sum_t (\varphi_{rst}^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2)/\det_{rst}) + (A_e(\zeta_{r,s}^{(a)})^2 + B_e(\zeta_{r,s}^{(b)})^2 + C_e(\zeta_{r,s}^{(b)})^2) \times (\omega_r/\omega_s + \omega_s/\omega_r),$$
$$\det_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t) \times (-\omega_r + \omega_s - \omega_t)(-\omega_r - \omega_s + \omega_t). \tag{8}$$

Здесь A_e, B_e, C_e – вращательные постоянные, а $\zeta_{r,s}^{(a)}$ – постоянные кориолисова взаимодействия. Из приведенных формул видно, что подогнав, на-

пример, постоянные ω и x_{rr}, x_{rs} по экспериментальным данным, невозможно определить силовые постоянные φ, так как их число превышает количество параметров ω и x, ряды (5) и (6) бесконечны, а формулы (7) и (8) получены с использованием ряда упрощений.

Проблему неоднозначности различных представлений силового поля можно проиллюстрировать на примере разложения потенциала в криволинейных внутренних координатах (3), либо нормальных координатах (4). В самом деле, если ограничиться квадратичными членами в разложении (3), то при переходе к нормальным координатам коэффициенты Ф третьего и четвертого порядка будут отличны от нуля [1]. Соответственно будут ненулевыми и ангармонические силовые постоянные, выраженные в координатах R.

Из изложенного очевидно, что при рассмотрении эмпирической коррекции силовых постоянных второго и более высокого порядков, соответствующие преобразования желательно связать с представлением потенциала посредством разложения (3), которое не зависит от масс и соответственно является единым для всех изотопомеров. Кроме того, эмпирические знания о природе химической связи, основанные на представлениях о сходстве химического строения однотипных структурных элементов в разных молекулах, приводят к необходимости вводить равные эмпирические поправочные коэффициенты для соответствующих молекулярных фрагментов.

МАСШТАБИРОВАНИЕ КВАДРАТИЧНОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ

При массовых расчетах нормальных координат и интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул на основе квантово-механических силовых полей стандартом на сегодняшний день является использование прямолинейных внутренних координат R (в некоторых случаях ограничиваются расчетом в декартовых координатах смещений X). Это связано с относительной легкостью решения колебательной задачи в гармоническом приближении при заданном силовом поле, а также с достаточной эффективностью такого подхода для многих практических задач. Поскольку колебательные частоты, рассчитанные с помощью найденного теоретически квадратичного силового поля, обладают систематической ошибкой, как правило, в сторону завышения частот (эффект, прежде всего присущий приближению Хартри–Фока), с самого начала проведения таких расчетов стало ясно, что матрица силовых постоянных должна быть тем или иным образом исправлена для достижения лучшего согласия с экспериментальными колебательными частотами.

Обычным методом коррекции квадратичных силовых постоянных F, полученных с помощью квантово-механических методов, является масштабирование по методу Пулаи [4, 5], при котором они подвергаются единообразному конгруэнтному преобразованию:

$$F_{ij}^{(\text{scaled})} = F_{ij}^{(\text{ab initio})}(C_iC_j)^{1/2}, \qquad (9)$$

где параметры C_i, число которых не превышает числа нормальных колебаний $n = 3N - 6(5)$, называются масштабирующими множителями (ММ). Параметры C_i можно, например, подогнать таким образом, чтобы расчетные колебательные частоты наименее уклонялись от экспериментальных. При использовании ММ возникают три основные теоретические проблемы: каков их физический смысл, каким образом рационально находить их численные значения, и каковы источники их неопределенности.

Если считать формулу (9) определением ММ, то логично предположить, что исправленная квантово-механическая матрица силовых постоянных должна наименее уклоняться (например, по эвклидовой норме) от некоторой матрицы $F^{(0)}$, которую следует считать точной, т.е. оптимальные значения C должны минимизировать функционал:

$$\sum_{i \geq j}(F_{ij}^{(\text{ab initio})}(C_iC_j)^{1/2} - F_{ij}^{(0)})^2 = \min. \qquad (10)$$

При этом необходимо решить, какую из теоретических матриц квадратичных силовых постоянных следует брать в качестве $F^{(0)}$, однако, проблема состоит в том, что конкретный вид ни одного из потенциалов, выраженных в прямолинейных, криволинейных, нормальных или иных координатах (см. выше), т.е. экспериментальные значения коэффициентов в разложениях типа (3) или (4), как правило, неизвестны. Исключение составляют часть двухатомных и небольшое число многоатомных молекул, изученных на основе богатого набора экспериментальных данных.

В том случае, если ангармоническое силовое поле можно определить из эксперимента (например, решая обратную задачу), для использования формулы (10) необходимо тем или иным образом преобразовать его к координатам R (неизбежно отбрасывая члены более высокого порядка в разложении), а затем минимизировать функционал (10). Однако такая процедура представляется нелогичной, так как при известном экспериментальном ангармоническом потенциале получение поправочных коэффициентов к гармоническому квантово-механическому силовому полю, не имеющих ясного физического смысла, утрачивает практическую значимость.

Если оставаться в рамках гармонической модели, то в свете изложенного при отсутствии до-

стоверных данных о силовом поле единственным критерием близости скорректированного силового поля к точному остается близость расчетных колебательных частот (и, возможно, других наблюдаемых величин, зависящих от силового поля) к экспериментальным. Поэтому на практике расчет ММ обычно проводится путем минимизации методом наименьших квадратов функционала, отличающегося от (10),

$$\sum_i (\Lambda_i^{(\exp)} - \Lambda_i(C^{1/2} F^{(\text{ab initio})} C^{1/2}, G))^2 = \min(C), \quad (11)$$

где $\Lambda^{(\exp)}$ – экспериментальные, а Λ – расчетные квадраты частот колебаний, являющиеся функцией масштабированных силовых постоянных и кинематической матрицы $G = Bm^{-1}B^{+}$.

Строго говоря, для приведения матрицы $F^{(\text{ab initio})}$ в точное соответствие с $F^{(0)}$ необходимо использовать индивидуальные ММ для каждой силовой постоянной (их число равно $n(n + 1)/2$). В методе Пулаи (формула (10)) для уменьшения числа подгоночных параметров одна и та же формула применяется как к диагональным, так и к недиагональным ММ. При этом в конечном счете проводится статистическое усреднение, учитывающее вклады как диагональных, так и недиагональных силовых постоянных.

Очевидно, что определение (11) по сравнению с (10) по многим причинам должно приводить к иным значениям ММ, а их физический смысл становится менее ясным. Перечислим проблемы, возникающие при реализации метода на основе формулы (11):

1. Расчетные колебательные частоты в различной степени чувствительны к вариации отдельных силовых постоянных, поэтому в формуле (11) при оптимизации ММ доминирующим становятся вклады тех силовых постоянных, которые в большей степени влияют на частоты.

2. Экспериментальные колебательные частоты подвержены влиянию целого ряда эффектов (ангармоничность, ширина полос поглощения, неразрешенные вращательные контуры, резонансы Ферми, влияние агрегатного состояния на колебательные полосы, возможные ошибки в отнесении), которые трудно учесть в модели малых гармонических колебаний. В то время как ошибки квантово-механического расчета в основном носят систематический характер, поправки на ангармоничность частот (за исключением колебаний С–Н) могут иметь разные знаки, и их нельзя описать какой-либо простой формулой.

3. Квантово-механическое силовое поле находится для отличающейся от экспериментальной теоретической равновесной структуры, которая также используется для расчета кинематической матрицы. Можно показать (см. Приложение), что ММ в том числе несут функцию эффективного учета различия между квантово-механической и экспериментальной геометрией молекулы, а в некоторых случаях возникает точная линейная зависимость между ММ и геометрическими параметрами.

4. Поскольку число силовых постоянных много больше числа колебательных частот, хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных частот в силу известной проблемы множественности силовых полей не может служить исчерпывающим доказательством достоверности масштабированных силовых постоянных, т.е. их близости к "точным".

5. При минимизации функционала (11) может возникать проблема множественнности решений, характерная для обратных задач.

6. При использовании различных методов и/или базисов в квантово-механическом расчете будут получаться разные наборы ММ, при этом соответствующие масштабированные силовые постоянные могут существенно различаться.

7. На практике ММ определяют по ограниченной выборке частот изотопомеров, и расширение набора экспериментальных данных может приводить к изменениям в значениях ММ.

Принято считать, что основная функция ММ – корректировка систематических ошибок, присущих квантово-механическим методам, а соответствующие коэффициенты имеют прямые аналоги в квантово-механических уравнениях (см., например. [6, 7]). Из приведенных соображений (1–7), можно сделать вывод, что использование функционала (11) придает ММ характер эффективных эмпирических параметров, учитывающих ряд сложных эффектов [4].

Поскольку определение ММ на основе функционала (11) обладает перечисленными принципиальными недостатками, вытекающими из использования не силовых постоянных как таковых, а зависящих от них параметров (колебательных частот), целесообразно рассмотреть альтернативные варианты определения ММ, исходя из формулы (9), выраженной посредством функционала (10), которые позволили бы дать более четкое теоретическое определение ММ и при этом позволяли столь же эффективно решать задачу предсказания колебательных частот.

Очевидно, что в связи с отсутствием знаний о виде точной матрицы $F^{(0)}$ (напомним, что если бы она была известна, то отпала бы надобность в эмпирической коррекции теоретических силовых полей) необходимо использовать некую аппроксимацию такой матрицы, которая должна априорно быть близкой к точной. Коль скоро, согласно современным теоретическим представлениям, информация о формах нормальных колебаний наиболее достоверно определяется из квантово-

механических расчетов, а колебательные частоты известны из эксперимента, аппроксимация точной матрицы силовых постоянных должна учитывать оба указанных выше источника информации. Этому требованию удовлетворяет матрица F^*, которую можно получить с использованием формулы

$$F = (L^{-1})^+ \Lambda L^{-1}, \qquad (12)$$

вытекающей из стандартной нормировки форм нормальных колебаний L: $\Lambda = L^+FL$. Если в формуле (12) использовать рассчитанную квантово-механически матрицу L и подставить квадраты экспериментальных частот колебаний $\Lambda^{(exp)}$, то полученная матрица F^* будет удовлетворять тем же формам колебаний L и новым значениям квадратов частот:

$$F^* = (L^{-1})^+ \Lambda^{(exp)} L^{-1}. \qquad (13)$$

Поскольку квантово-механические частоты колебаний близки к экспериментальным, то получаемая матрица F^* при условии невырожденности частот должна быть близкой к $F^{(ab\ initio)}$. При наличии вырождения рассчитанных колебательных частот может возникнуть определенная неоднозначность в матрице F^*, но это не будет влиять на конечный результат.

Теперь, имея аппроксимацию матрицы $F^{(0)}$ в виде F^*, можно вернуться к рассмотрению вопроса об альтернативных вариантах определения ММ. Если рассматривать ММ как статистически усредненные эффективные параметры, то наиболее целесообразно использовать функционал (10) и определить ММ как обеспечивающие наименьшее уклонение от матрицы F^*, являющейся аппроксимацией точной матрицы $F^{(0)}$. Однако более предпочтительно выглядит иное определение, которое непосредственно вытекает из основной формулы (9). В самом деле, если учесть хорошо известный факт квазидиагональности матрицы силовых постоянных при использовании естественных валентных координат (или координат локальной симметрии [8]), из которого следует, что диагональные силовые постоянные вносят наибольший вклад в колебательные частоты, то, используя (9) отдельно для диагональных элементов, получаем:

$$C_i = F_{ii}^{(scaled)} / F_{ii}^{(ab\ initio)}. \qquad (14)$$

Коль скоро масштабированная матрица силовых постоянных должна служить хорошей аппроксимацией точного силового поля, а ее диагональные элементы играют доминирующую роль, в формулу (14) вместо них можно подставить соответствующие элементы матрицы F^*, определяемой соотношением (13) и получить следующее определение ММ:

$$C_i = ((L^{-1})^+ \Lambda^{(exp)} L^{-1})_{ii} / F_{ii}^{(ab\ initio)}, \qquad (15)$$

где матрица форм колебаний рассчитывается с силовым полем $F^{(ab\ initio)}$. При практических расчетах можно использовать удобную формулу:

$$C_i = (F_{ii}^{(ab\ initio)})^{-1} \sum_k \Lambda_k^{(exp)} (L^{-1})_{ki}^2. \qquad (16)$$

Зная величины C_i из формулы (15), можно легко рассчитать недиагональные силовые постоянные, используя (9). В силу приближенности всей концепции эмпирический коррекции квантово-механического силового поля, получаемая таким образом матрица $F^{(scaled)}$ будет несколько отличаться как от матрицы F^*, точно воспроизводящей частоты, так и от силового поля, полученного оптимизацией ММ в соответствии с функционалом (11).

Определение масштабирующего множителя посредством формулы (15) обладает рядом достоинств по сравнению с традиционным определением (11), обычно используемым неявно. Прежде всего, оно основано на соотношениях между силовыми постоянными, а не на интегральном критерии совпадения экспериментальных и рассчитанных колебательных частот. Во-вторых, оно не использует усреднения по совокупности силовых постоянных. В-третьих, его легко применить для практических расчетов и при этом нет необходимости решать обратную задачу. Еще одно важное достоинство определения (15) – оно не вступает в противоречие с основной формулой Пулаи (9).

В принципе, если знать точные значения силовых постоянных (например, решая обратную ангармоническую задачу как это сделано в работе [9]), то можно стандартизовать определение масштабирующего множителя при заданном методе квантово-механического расчета как частное от деления точной диагональной силовой постоянной в криволинейных координатах на соответствующее теоретическое значение. Однако эти величины будут носить характер калибровочных коэффициентов, характеризующих точность квантово-механического расчета, которые в частности можно использовать для проверки точности формулы (9).

Следует упомянуть две работы, в которых рассматриваются альтернативные методы получения ММ, и проанализировать их результаты в рамках изложенного выше. В работе [10] предлагается метод расчета ММ, представляющий собой сочетание метода последовательного согласования [11] и формулы Пулаи (9). Применена итерационная процедура, в которой ММ сходятся от единичного начального приближения к предельным значениям, определяемых по формуле, аналогичной (15), но при этом используются формы колебаний, рассчитываемые с масштабированным силовым полем. Этот алгоритм является

достаточно громоздким, а численная реализация сталкивается с проблемой сохранения отнесения частот в процессе оптимизации.

В работе [12] рассматривается вариант нахождения ММ минимизацией нелинейного функционала, аналогичный (11), но использующий регуляризацию по Тихонову [13]:

$$\sum_i (\Lambda_i^{(\exp)} - \Lambda_i(C^{1/2}F^{(\text{ab initio})}C^{1/2}, G))^2 + \\ + \alpha \sum_{i \geq j} (F_{ij}^{(\text{ab initio})}(C_iC_j)^{1/2} - F_{ij}^{(\text{ab initio})})^2 = \min. \quad (17)$$

Физический смысл такой конструкции заключается в том, что среди всех потенциальных наборов ММ, обеспечивающих одинаковую точность воспроизведения экспериментальных частот, выбирается тот, при котором масштабированная матрица силовых постоянных наименее уклоняется (по эвклидовой норме) от исходной квантово-механической. Это устраняет проблему нестабильности решения в обратной задаче. Такой подход, несомненно, лучше, чем работа с функционалом (11) без регуляризации, однако, стабильность решения не устраняет перечисленные выше общие проблемы масштабирования.

Как видно из формулы (15), ММ определяются на основе экспериментальных частот только одного изотопомера. При необходимости учитывать экспериментальные данные по нескольким изотопомерам, значения ММ, полученные по формуле (15), можно либо усреднять, либо решать обычную обратную задачу, используя (11) или (17) и беря усредненные значения в качестве исходного приближения. Однако, судя по всему, рассчитывать ММ для каждой изотопной разновидности молекулы необходимо раздельно, так как влияние ангармоничности, резонансов Ферми и прочих эффектов такого рода делает нецелесообразной совместную обработку молекул, поскольку в этом случае потенциальные проблемы маскируются. Получая по формуле (11) наборы ММ для разных изотопомеров, можно их далее сравнивать, это дает возможность выявлять ошибки в отнесении или наличие резонансов Ферми.

МАСШТАБИРОВАНИЕ ОБОБЩЕННОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ

Как отмечалось выше, наиболее рациональное представлениее обобщенного ангармонического силового поля молекулы – разложение (3) в криволинейных естественных (валентных) координатах, а единственным достоверным источником информации о силовом поле (за исключением хорошо изученных малых молекул, для которых можно восстановить ангармоническое силовое поле по экспериментальным данным) является квантово-механический расчет, который проводится в нормальных координатах, линейно связанных с декартовыми смещениями. Поэтому систематическая коррекция силового поля, которая должна проводиться в естественных координатах, нуждается в двойном преобразовании: от нормальных координат к криволинейным и – после завершения процедуры масштабирования – обратно к нормальным координатам. Преобразование силовых постоянных f_{ij}, f_{ijk} и f_{ijkl} в силовые постоянные λ_r, Φ_{rst} и Φ_{rstu} хорошо известно [1] и осуществляется с помощью коэффициентов M, представляющих собой частные производные вида

$$M_i^r = \partial S_i/\partial Q_r, \quad M_i^{rs} = \partial^2 S_i/\partial Q_r \partial Q_s, \\ M_i^{rst} = \partial^3 S_i/\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t. \quad (18)$$

Тогда силовые постоянные в нормальных координатах выражаются через силовые постоянные в криволинейных координатах следующим образом [1] (выражение для Φ_{rstu} опускаем ввиду его громоздкости):

$$\lambda_r \equiv \Phi_{rr} = f_{ij}M_i^r M_j^r, \quad (19а)$$

$$\Phi_{rst} = f_{ijk}M_i^r M_j^s M_k^t + \\ + f_{ij}(M_i^{rs}M_j^t + M_i^{rt}M_j^s + M_i^{st}M_j^r). \quad (19б)$$

Как легко видеть из (19б), если кубичные силовые постоянные в естественных криволинейных координатах положить равными нулю, то соответствующие кубичные силовые постоянные в нормальных координатах будут отличны от нуля. Коэффициенты M могут быть найдены аналитически [1] или численным дифференцированием [14].

Для осуществления коррекции обобщенного квантово-механического силового поля, помимо соотношений вида (19а), (19б) необходимо знать, как масштабировать кубичные и квартичные силовые постоянные и как перейти от нормальных координат к криволинейным. В таком случае для воспроизведения экспериментально наблюдаемых колебательных частот с существенно лучшей точностью, чем при использовании гармонической модели, потребуется рассчитать коэффициенты ω_e и x в разложении вида (6) и исправить часть частот на резонансы Ферми. На завершающем этапе необходимо провести оптимизацию ММ для достижения наилучшего согласия с экспериментальными частотами. Изложенная выше схема расчета аналогична использованной в работе [9], различие состоит в подходе к масштабированию, так как в указанной работе корректировались лишь квадратичные постоянные.

Обобщение масштабирования квадратичных силовых постоянных, которое проводится по формуле (9) при использовании прямолинейных либо

Таблица 1. Масштабирующие множители молекулы этилена (I – рассчитанные по формуле (15), II – сгруппированные и уточненные по МНК, указанная ошибка равна одному доверительному интервалу) для трех квантово-механических методов

Внутренние координаты локальной симметрии	HF/6-311++G**		MP2/aug-cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
	I	II	I	II	I	II
$R_1 = \nu(C1C2)$	0.8176 (3)	0.8046 ± 0.0137	0.9425 (3)	0.9236 ± 0.0198	0.9347 (3)	0.9229 ± 0.0124
$R_2 = (\nu_1(C1H3) + \nu_2(C1H4))/\sqrt{2}$	0.8386 (1)	0.8435 ± 0.0033	0.8922 (1)	0.8922 ± 0.0030	0.9201 (1)	0.9250 ± 0.0029
$R_3 = (\nu_3(C2H5) + \nu_4(C2H6))/\sqrt{2}$	0.8386 (1)	0.8435 ± 0.0033	0.8922 (1)	0.8922 ± 0.0030	0.9201 (1)	0.9250 ± 0.0029
$R_4 = (\nu_1(C1H3) - \nu_2(C1H4))/\sqrt{2}$	0.8475 (1)	0.8435 ± 0.0033	0.8930 (1)	0.8922 ± 0.0030	0.9298 (1)	0.9250 ± 0.0029
$R_5 = (\nu3(C2H5) - \nu_4(C2H6))/\sqrt{2}$	0.8475 (1)	0.8435 ± 0.0033	0.8930 (1)	0.8922 ± 0.0030	0.9298 (1)	0.9250 ± 0.0029
$R_6 = (2\alpha_1(H3C1H4) - \beta_1(C2C1H3) - \beta_2(C2C1H4))/\sqrt{6}$	0.8268 (2)	0.8349 ± 0.0092	0.9480 (2)	0.9636 ± 0.0095	0.9456 (2)	0.9573 ± 0.0084
$R_7 = (2\alpha_2(H5C2H6) - \beta_3(C1C2H5) - \beta_4(C1C2H6))/\sqrt{6}$	0.8268 (2)	0.8349 ± 0.0092	0.9480 (2)	0.9636 ± 0.0095	0.9456 (2)	0.9573 ± 0.0084
$R_8 = (\beta_1(C2C1H3) - \beta_2(C2C1H4))/\sqrt{2}$	0.8454 (2)	0.8349 ± 0.0092	0.9813 (2)	0.9636 ± 0.0095	0.9694 (2)	0.9573 ± 0.0084
$R_9 = (\beta_3(C1C2H5) - \beta_4(C1C2H6))/\sqrt{2}$	0.8454 (2)	0.8349 ± 0.0092	0.9813 (2)	0.9636 ± 0.0095	0.9694 (2)	0.9573 ± 0.0084
R_{10} = C2…H3C1H4	0.7542 (4)	0.7507 ± 0.0135	0.9630 (5)	0.9657 ± 0.0148	0.9273 (1)	0.9250 ± 0.0029
R_{11} = C1…H5C2H6	0.7542 (4)	0.7507 ± 0.0135	0.9630 (5)	0.9657 ± 0.0148	0.9273 (1)	0.9250 ± 0.0029
R_{12} = H3H4C1 – C2H5H6	0.8167 (3)	0.8046 ± 0.0137	0.9593 (4)	0.9593 ± 0.0191	0.9361 (3)	0.9229 ± 0.0124

Примечание. В случае R_{10} и R_{11} координата выхода первого атома из плоскости, образованной тремя другими. В скобках указаны номера ММ при оптимизации по МНК.

криволинейных координат, на кубичные и квартичные постоянные f_{ijk}, f_{ijkl} обсуждалось в литературе (см., например, [7]), однако, очень мало работ, где бы использовался квантово-механический расчет силового поля вплоть до квартичного и проводилось масштабирование в естественных координатах по той или иной схеме. Более подробное обсуждение этой методологии выходит за рамки настоящей работы, однако, имеет смысл вкратце остановиться на преобразовании масштабированного обобщенного силового поля из нормальных координат в криволинейные.

Если разложить нормальные координаты Q в ряд по криволинейным координатам S, то получится выражение, аналогичное (2):

$$Q_r = \sum U_r^i S_i + (1/2)\sum\sum U_r^{ij} S_i S_j + (1/6)\sum\sum\sum U_r^{ijk} S_i S_j S_k + \ldots \quad (20)$$

Если теперь подставить (20) в (4) и сравнить с (3), то можно получить искомые уравнения, выражающие $f_{ij}, f_{ijk}, f_{ijkl}$ через λ_r, Φ_{rst}, Φ_{rstu}:

$$f_{ij} = \sum_r \lambda_r U_r^i U_r^j, \quad (21а)$$

$$f_{ijk} = 3\sum_r \lambda_r U_r^i U_r^{jk} + \sum_{rst} \Phi_{rst} U_r^i U_s^j U_t^k, \quad (21б)$$

$$f_{ijkl} = 3\sum_r \lambda_r U_r^{ij} U_r^{kl} + 4\sum_r \lambda_r U_r^i U_r^{jkl} + 6\sum_{rst} \Phi_{rst} U_r^i U_s^j U_t^{kl} + \sum_{rstu} \Phi_{rstu} U_r^i U_s^j U_t^k U_u^l. \quad (21в)$$

Здесь постоянные U_r^i, U_r^{ij}, U_r^{ijk} суть частные производные от Q по S вида:

$$U_r^i = \partial Q_r/\partial S_i, \quad U_r^{ij} = \partial^2 Q_r/\partial S_i \partial S_j, \quad U_r^{ijk} = \partial^3 Q_r/\partial S_i \partial S_j \partial S_k. \quad (22)$$

ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР

Для иллюстрации возможностей предлагаемого метода расчета ММ выбрана молекула этилена. Равновесная структура и силовое поле рассчитаны по программе Gaussian '03 [3] тремя квантово-механическими методами: HF/6-311++G**, MP2/aug-cc-pVTZ и B3LYP/aug-cc-pVTZ. Далее по формуле (15) с использованием экспериментальных частот [15] рассчитаны ММ, которые затем сгруппированы на основании соображений о сходстве внутренних координат и полученных численных значений и уточнены по МНК (табл. 1).

При расчете методом Хартри–Фока (HF/6-311++G**) при использовании формулы (15) получено шесть групп ММ, которые лежат в интервале (0.7542–0.8475). Для оптимизации по МНК

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные (I – с использованием ММ по формуле (15), II – решением обратной задачи по МНК для трех квантово-механических методов) частоты колебаний молекулы этилена

ν	Отнесение	Опыт [16]	HF/6-311++G**		MP2/aug-cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
			I	II	I	II	I	II
ν_1 (A_g)	ν (CH_2) сим.	3022.03	3014.09	3022.29	3016.18	3015.67	3012.27	3019.84
ν_2 (A_g)	ν (C=C)	1625.40	1643.48	1639.17	1630.35	1626.62	1636.33	1633.82
ν_3 (A_g)	δ (CH_2) нож.	1343.54	1334.75	1334.25	1341.52	1342.21	1339.77	1341.75
ν_4 (A_u)	τ (C=C)	1025.59	1026.15	1017.92	1025.59	1025.59	1024.84	1018.38
ν_5 (B_{1g})	ν (CH_2) асим.	3083.36	3081.21	3073.90	3079.95	3079.99	3080.55	3083.36
ν_6 (B_{1g})	δ (CH_2) маят.	1222.00	1229.90	1222.24	1233.29	1222.09	1226.39	1218.70
ν_7 (B_{1u})	χ (CH_2) веер.	948.77	938.17	936.00	957.34	958.64	942.36	941.20
ν_8 (B_{2g})	χ (CH_2) веер.	939.86	954.14	951.93	928.10	929.35	948.55	947.38
ν_9 (B_{2u})	ν (CH_2) асим.	3104.89	3106.87	3099.49	3106.27	3106.28	3107.92	3099.86
ν_{10} (B_{2u})	δ (CH_2) маят.	825.93	818.70	813.60	815.57	808.16	821.96	816.82
ν_{11} (B_{3u})	ν (CH_2) сим.	2988.64	2994.77	3003.43	2996.93	2996.91	2998.78	3006.70
ν_{12} (B_{3u})	δ (CH_2) нож.	1442.47	1440.06	1447.11	1440.07	1451.93	1438.61	1447.48
Средняя ошибка, $см^{-1}$			7.34	8.56	5.86	5.80	5.71	7.17

было использованы четыре новые группы ММ, при этом средняя ошибка в частотах немного возросла, а максимальный доверительный интервал составил 0.0137. Полученные значения ММ, доверительные интервалы и рассчитанные частоты даны в табл. 2.

Второй использованный метод (MP2/aug-cc-pVTZ) также привел к шести группам ММ в интервале (0.8922–0.9813), которые были преобразованы в пять новых. После уточнения ММ (см. табл. 2) средняя ошибка в рассчитанных частотах изменяется мало, но доверительные интервалы для двух ММ получаются несколько хуже, чем в первом расчете. Примечательно, что значения трех ММ (№ 2, 4, 5 в табл. 1) лежат в узком интервале (0.9593–0.9657). При этом ММ, относящиеся к валентным связям C–H и C=C, в большей степени уклоняются от единицы в связи с ангармоничностью соответствующих колебаний.

Наконец, при использовании метода B3LYP/aug-cc-pVTZ получаются шесть групп ММ в интервале 0.9201–0.9694, из которых по соображениям химического родства внутренних координат и близости ММ образованы три новые группы. Проведенная оптимизация подтверждает, что в силу малости доверительного интервала (±0.0029) объединение ММ, относящихся к валентным координатам C–H (R_2–R_5) и координатам выхода из плоскости ($R_{10,11}$) было проведено правильно. Весьма примечательно, что по сути дела два подгоночных параметра – ММ № 1 (0.9250) и № 3 (0.9229) можно считать равными – обеспечивают точность в предсказании колебательных частот в 0.5%.

Как видно из описанного численного эксперимента, полезно получать предварительную оценку значений ММ для каждой координаты. В зависимости от метода расчета разнородным координатам могут отвечать близкие по величине ММ, что трудно угадать априори. Поэтому перед окончательной оптимизацией их можно соответствующим образом сгруппировывать. И наоборот, в общем случае для лучшей подгонки частот близким по своей природе координатам можно назначать различные ММ.

В результате сравнения масштабированных матриц силовых постоянных, полученных различными методами, установлено, что некоторые силовые постоянные получаются весьма различными. Например, недиагональные силовые постоянные $R_1(\nu(C{=}C))/R_{2,3}(\nu_s(C{-}H))$ в методе MP2/aug-cc-pVTZ равны 0.0835, а в методе B3LYP/aug-cc-pVTZ их величина составляет 0.1522, т.е. они различаются в ~2 раза. Это лишний раз свидетельствует о том, что полагать масштабированные силовые постоянные близкими к точным некорректно.

В заключение отметим, что расчет ММ прямым методом по формуле (16) является удобной альтернативой традиционному методу их подгонки по МНК, которому не свойственны проблемы неоднозначности решения обратных задач.

Предлагаемый алгоритм запрограммирован в виде добавления к существующей программе [16–18]. Многочисленные расчеты, проведенные для

различных молекул, подтвердили его высокую эффективность. Во многих случаях вполне достаточно ограничиться расчетом ММ по формуле (16) и не прибегать к их уточнению по МНК.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Частоты нормальных колебаний молекулы зависят как от силового поля (и соответственно от ММ в рассматриваемых подходах), так и от геометрических параметров, входящих в выражения для элементов матрицы кинетической энергии при переходе от декартовых к внутренним координатам. Очевидно, что при одновременной вариации ММ и геометрических параметров эти переменные не являются независимыми с точки зрения получения оптимального набора расчетных частот. В частности, одновременное масштабирование матриц G и F эквивалентно масштабированию одной лишь матрицы F [19].

Установить в явном виде зависимости между вариациями собственно геометрических параметров и ММ в общем случае не представляется возможным. Однако можно сопоставить изменения частотных параметров задачи при вариации как ММ, так и частотных параметров, используя, например, аппарат теории возмущений.

Если исходное колебательное уравнение записано в виде

$$GFL = L\Lambda,$$

и матрица G, обратная матрице кинетической энергии T, записанной во внутренних координатах, получает приращение ΔG, то в первом порядке по приращениям будем иметь

$$\Delta GFL + GF\Delta L = L\Delta\Lambda + \Delta L\Lambda.$$

Умножение этого соотношения на L^{-1} слева и последующее использование равенств $L^{+}TL = 1$ и $L^{+}FL = \Lambda$ приводит к соотношению

$$\Delta\Lambda = [L^{-1}\Delta G(L^{-1})^{+}]_{\text{diag}}, \qquad (\Pi 1)$$

где символ $[\ldots]_{\text{diag}}$ означает взятие диагональной части матрицы, стоящей в квадратных скобках.

Аналогичное построение для того случая, когда приращение δF получает матрица F, приводит к равенству

$$\delta\Lambda = [L^{+}\delta FL]_{\text{diag}} \qquad (\Pi 2)$$

или, если записать приращение силовой матрицы через приращение матрицы масштабирующих множителей $C^{1/2}$, к равенству

$$\delta\Lambda = 2[L^{+}(\delta C^{1/2}C^{-1/2})(C^{1/2}FC^{1/2})L]_{\text{diag}}. \qquad (\Pi 3)$$

Соотношения (П1) и (П3) (либо (П2)) показывают, что при равенстве (или близости) приращений диагональной части матрицы Λ приращения ΔG и $\delta C^{1/2}$ линейно связаны друг с другом. Очевидно, что это еще не связь масштабирующих множителей и геометрических параметров как таковая, тем не менее, данные равенства свидетельствуют о наличии определенной зависимости между ними. К тому же приведенные соотношения могут быть использованы для нахождения частных производных от собственных значений колебательного уравнения по внутренним координатам молекулы.

Соответствующие выражения могут быть получены и в более высоких порядках теории возмущений, однако, численные расчеты показывают, что, как правило, достаточно бывает ограничиться первым порядком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoy A.R., Mills I.M., Strey G.* // Mol. Phys. 1972. V. 24. № 6. P. 1265.
2. *Mills I.M.* // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by K.N. Rao, C.W. Mattheus. N.Y.: Acad. Press, 1972.
3. 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., Pople J.A.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
4. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G.* et. al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
5. *Allen W.D., Császár A.G., Horner D.A.* // Ibid. 1992. V. 114. № 17. P. 6834.
6. *Pupyshev V.I., Panchenko Y.N., Bock C.W.* et. al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
7. *Новосадов Б.К., Тарасов Ю.И., Ковтун Д.М. и др.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 4. С. 593.
8. *Matsuura H., Tasumi M.* // Vibrational Spectra and Structure. V. 12 / Ed. by J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1983.
9. *East A.L.L., Allen W.D., Klippenstein S.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 21. P. 8506.
10. *Arenas J.F., Centeno S.P., Marcos J.I. et al.* // Ibid. 2000, V. 113. № 19. P. 8472.

11. *Коптев Г.С., Степанов Н.Ф., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1968. № 2. С. 9.
12. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Степанова А.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, Астрономия. 1997. № 5. С. 21.
13. *Tikhonov A.N., Leonov A.S., Yagola A.G.* Nonlinear ill–posed problems. L.: Chapman & Hall, 1997.
14. *Kochikov I.V., Tarasov Y.I., Kuramshina G.M. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 445. P. 243.
15. *Martin J.M.L., Taylor P.R.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 248. P. 336.
16. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 29.
17. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 497.
18. *Краснощеков С.В., Тюлин В.И., Степанов Н.Ф.* // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1257.
19. *Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchekov S.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 363.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 690–694

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 678.743.22:541.183

СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ЛИГАНДНЫМИ ГРУППАМИ

© 2007 г. А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе, Н. П. Соколова, Н. С. Поляков, Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук, Г. А. Петухова, И. И. Бардышев, А. М. Горбунов

Российская академия наук,

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 13.01.2006 г.

Путем спонтанного удаления растворителя (бензилового спирта) из геля полимера получены образцы поливинилхлорида (ПВХ) с относительно развитой поверхностью и проведено ее преобразование в нанопленки этанолцикламов и натрийацетоцикламов. Строение и состав их изучены методами ИК-фурье- и позитронной спектроскопии. На полученных образцах изучена адсорбция паров азота при –196°С, а также бензола и воды при 20°С. Показано, что преобразование приводит к повышению устойчивости ПВХ в воде и бензоле, а также увеличению удельной поверхности и объема нанопор. Сделан вывод, что для ПВХ с преобразованной поверхностью возможны стехиометрические взаимодействия молекул воды и бензола с лигандными группами нанопленки.

Создание сорбентов с различными лигандными группами, устойчивых к действию воды и органических растворителей, является актуальной проблемой, поскольку для них можно ожидать совмещение процессов физической адсорбции, стехиометрических взаимодействий типа "хозяин–гость" или взаимодействий, аналогичных сольватации. Для получения таких сорбентов значительный интерес представляет преобразование развитой поверхности поливинилхлорида (ПВХ) в сетчатые нанопленки с лигандными группами как элементами ее молекулярной структуры, через которые диффузия молекул неполярных летучих растворителей и молекул воды будет затруднена. В [1] описано преобразование поверхностных слоев пластин ПВХ в нанопленки этанолцикламов и натрийацетоцикламов. В этих пленках полимерные цепи сшиты через атомы азота аминогрупп, удаленные друг от друга в полимерной цепи на расстояние С–С–С-связей, а на ее поверхности и в полостях цикламов находятся группы $>N–CH_2–CH_2–OH$ или $>N–CH_2–COONa$. Можно ожидать, что преобразование развитой поверхности ПВХ в нанопленки снизит набухание сорбента в органических растворителях и в воде, а наличие этаноламиновых или аминокислотных групп приведет к увеличению удельной поверхности и объема пор, а также отразится на характере адсорбции из газовой фазы неполярных органических молекул и полярных молекул воды.

Цель настоящей работы – преобразование поверхностных слоев ПВХ в нанопленки этанолцикламов и натрийацетоцикламов, исследование их строения с применением современных физико-химических методов и анализ влияния преобразований на устойчивость нанопленок к набуханию в воде и бензоле, изменение их удельной поверхности, объема пор и адсорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПВХ с развитой поверхностью применяли метод спонтанного удаления растворителя из геля полимера. В качестве растворителя использовали бензиловый спирт. Для получения геля брали пластины с полиэфирным пластификатором, исследованные в [1]. Пластины кипятили в воде и выдерживали в бензиловом спирте при 40–50°С до превращения в однородный гель. Расплав геля при 70–75°С дозировали в воду при перемешивании. Рыхлую массу, выпавшую в осадок, промывали в кипящей воде до отсутствия следов бензилового спирта и сушили при 60–70°С. Полученный образец ПВХ с развитой поверхностью обозначен ПВХ-I.

Состояние поверхности полученных образцов исследовали методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения. Измерение спектров проводили на фурье-спектрометре фирмы Перкин–Элмер-2000 в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$. Отнесение полос и структурный анализ проводили согласно [2, 3]. Для анализа микроструктуры образцов использовали метод аннигиляции позитронов в модификации угловой корре-

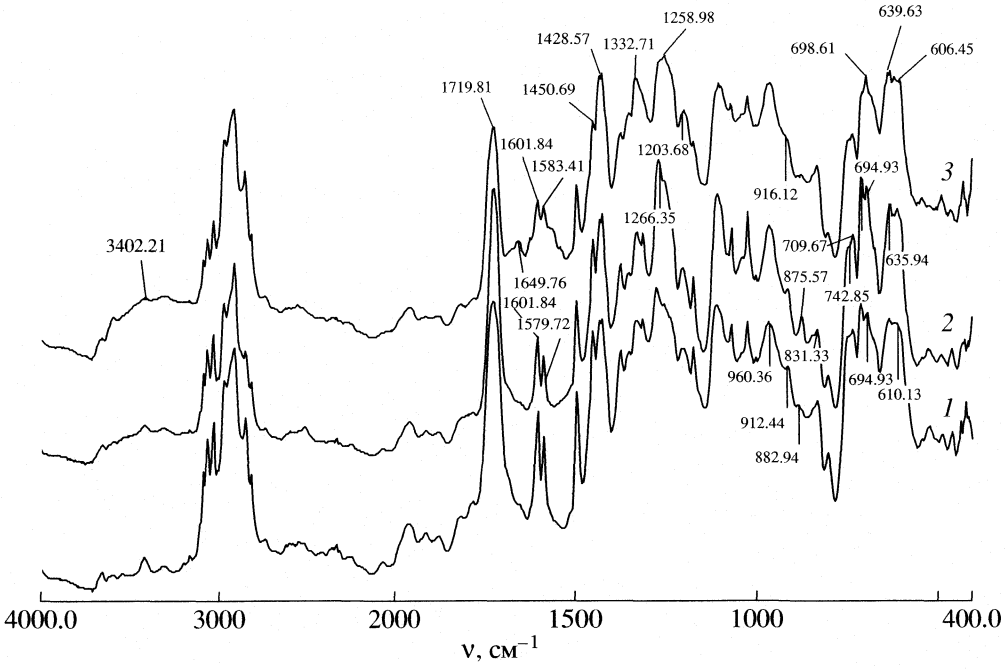


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПВХ-I (*1*), ПВХ-II (*2*) и ПВХ-III (*3*).

ляции аннигиляционного излучения (УКАИ) с одномерной геометрией [1, 4].

Преобразование поверхностных слоев ПВХ проводили по методике [1]. Полученную массу помещали в раствор моноэтаноламина концентрацией 8 моль/л или раствор глицината натрия концентрацией 3 моль/л при 40°С и подогревали до 60°С до начала саморазогревания. После достижения 80–85°С реакционную массу выдерживали до начала снижения температуры, повторно нагревали до 105–110°С и выдерживали при данной температуре до достижения постоянного значения плотности продуктов. Продукты многократно кипятили в воде до отсутствия следов моноэтаноламина или глицината натрия. Анализом маточного раствора, объединенного с промывной водой, и полученных продуктов по методике, описанной в [1], определяли значения N_{Cl} (моль/г) – количество хлорид-ионов, выделенных в реакции, а по поглощению соляной кислоты N_L (моль/г) – мольное содержание лигандных групп. Образцы ПВХ с привитыми этаноламиновыми и натрийаминокислотными группами обозначены как ПВХ-II и ПВХ-III соответственно.

Устойчивость образцов к действию воды и бензола исследовали следующим образом. Их помещали в воду или в бензол, выдерживали в течение 0.5 ч при 25°С или при кипячении с обратным холодильником, после чего извлекали из жидкости, сушили путем обдувки воздухом до постоянной массы и повторно помещали в воду или в бензол на 0.5 ч. Если масса образцов оставалась неизменной, выдержку повторяли в течение 1 ч.

На полученных образцах изучали адсорбцию паров азота (при –196°С), а также бензола и воды (при 20°С). Изотермы адсорбции паров азота определяли на вакуумной адсорбционной установке "Гравимат" (ФРГ) с коромысловыми микровесами чувствительностью 1 мкг при навеске до 1 г; по изотермам адсорбции рассчитывали величину удельной поверхности, $s_{БЭТ}$, а также – по уравнению Дубинина–Радушкевича теории объемного заполнения микропор – объем микропор W_0 и их полуширину x_0 [5]. Значение $s_{БЭТ}$ для ПВХ-I составляло 2.5 м^2/г, $W_0 = 8 \times 10^{-4}$ см^3/г. Полуширина пор составляла 0.6 нм для модели цилиндрических пор.

Изотермы равновесной адсорбции паров бензола и воды на ПВХ и ПВХ с преобразованной поверхностью определяли при 293 K на вакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью ~20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Перед измерениями образцы предварительно вакуумировали при остаточном давлении 10^{-5} Па и 100°С (в случае адсорбции бензола) и 20°С (в случае воды) до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образец ПВХ-I (выделенный из геля полимера методом спонтанного удаления растворителя в водной фазе) характеризуется следующими свойствами. В ИК-спектре (рис. 1, кривая *1*) имеются полосы поглощения в области 3063–2849, 1432–1322, 1000–900 и 800–600 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям ПВХ: валентным С–Н и С–Cl, деформа-

ционным C–H и скелетным C–C, а также полосы поглощения пластификаторов при 1719, 1601 и 1580 $см^{-1}$. В спектре отсутствуют полосы в области 3343 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям OH бензилового спирта. Следовательно, в отмытой массе, выделенной из раствора, практически отсутствует бензиловый спирт. В области колебаний C–Cl выделенного ПВХ имеется поглощение при 617–610 $см^{-1}$, характерное для колебаний высококристаллических образцов складчатого строения, сформированных плоскими (в конфигурации TTTT) последовательностями синдиотактической структуры. Полоса при 695 $см^{-1}$ соответствует свернутой TTG*G*-конфигурации синдиотактической структуры [2, 3].

Плотность выделенной массы (ρ_0 = 1.2000 ± ± 0.0025 $г/см^3$) меньше плотности пластин, из которых был приготовлен гель ($\rho^0_{пл}$ = 1.35 $г/см^3$). С учетом данных о параметрах пористой структуры, полученных по изотерме адсорбции паров азота, можно предположить, что выделенный ПВХ состоит из конгломератов частиц с развитой поверхностью и неплотной упаковкой полимерных цепей.

Кривая УКАИ для образцов ПВХ-I представляет собой сумму двух компонент со значениями G_1 = 11.2 ± 0.1 мрад и G_2 = 8.7 ± 0.1 мрад, их интенсивность составляет I_1 = 0.19 ± 0.1 и I_2 = 0.81 ± 0.1 соответственно. Первая компонента отвечает плотности упаковки для квазикристаллических, а вторая – для аморфных структур полимера, а их интенсивность – доле указанных структур. Согласно полученным данным, в ПВХ-I преобладают аморфные структуры.

В результате взаимодействия ПВХ с моноэтаноламином (образец ПВХ-II) плотность увеличилась до ρ = 1.3140 ± 0.0185 $г/см^3$, содержание этаноламиновых групп в нанопленке N_L = 0.1295 ± ± 0.0015 ммоль/г; количество выделившихся в реакционный раствор хлорид-ионов N_{Cl} = 0.2524 ± ± 0.0023 ммоль/г. После взаимодействия ПВХ с глицинатом натрия (образец ПВХ-III) ρ = 1.2960 ± ± 0.0158 $г/см^3$, N_L = 0.150 ± 0.002 ммоль/г и N_{Cl} = = 0.2904 ± 0.0023 ммоль/г. Используя полученные значения N_{Cl}, ρ и $s_{БЭТ}$, рассчитали доли сшивающих лигандных групп ($\alpha_{сшив}$, %) и оценили толщину пленки (χ, нм) по формулам $\alpha_{сшив} = 100\,(N_{Cl} - N_L)/N_L$, $\chi = 62.5\,N_{Cl}/\rho s_{БЭТ}$ согласно [1]. Для образца ПВХ-II значение $\alpha_{сшив}$ = 94.5, а для ПВХ-III – 93.6%. Следовательно, в нанопленках более 90% полимерных цепей сшиты через атомы азота аминогрупп и ячейки сетчатых структур соответствующих цикламов. В них, судя по значениям межатомных расстояний и валентных углов в алифатических аминах и в ПВХ, в местах сшивки цепи удалены друг от друга на расстояние связей C–N–C, т.е. ~0.27–0.28 нм, а сшивающие атомы удалены на расстояние C–C–C, т.е. на 0.32–0.44 нм в зависимости от конформации. Средняя толщина пленки с этаноламинными группами χ = 2.46 нм, а для пленки с натрий-аминокислотными группами χ = 2.89 нм. Принимая во внимание примерный размер ячеек, можно предположить, что в пленке с этаноламинными группами сшито 6–10, а в пленке с натрий-аминокислотными группами – 7–11 слоев линейного полимера. В таком случае граничный слой пленки состоит из радикалов $–CH_2–CH_2–OH–$ или $–H_2–COONa–$, а в объеме пленки эти радикалы находятся в полостях ячеек.

В ИК-спектрах (рис. 1, кривые *2* и 3 соответственно) имеется полоса поглощения в области 3500–3100 $см^{-1}$, обусловленная колебаниями групп N–H и O–H, образующих водородные связи. В спектре ПВХ-III (рис. 1, кривая *3*) увеличивается поглощение в области 1650–1550 $см^{-1}$, и появляется заметное плечо при 1550 $см^{-1}$ (антисимметричное колебание ионизованной карбоксильной группы. В результате преобразования поверхностных слоев в нанопленки несколько изменяется соотношение интенсивностей полос в ИК-спектрах в области скелетных колебаний (1000–900 $см^{-1}$). В области колебаний C–Cl изменяется соотношение интенсивностей полос 695 и 610 $см^{-1}$. Это указывает на то, что включение лигандных групп как элементов структуры пленки приводит к некоторым конформационным изменениям структуры ПВХ.

Кривые УКАИ для образцов ПВХ с преобразованными поверхностями состоят из двух компонент со значениями полуширины (мрад) и интенсивности: для образца ПВХ-II получено G_1 = 9.5, I_1 = 0.88 и G_2 = 8.2, I_2 = 0.12, а для образца ПВХ-III – G_1 = 10.1, I_1 = 0.44 и G_2 = 8.5, I_2 = 0.56. Согласно приведенным значениям интенсивности компонент, преобразование поверхностных слоев ПВХ-I привело к увеличению доли квазикристаллических структур и уменьшению доли аморфных структур. При этом в ПВХ-II квазикристалличность больше, чем в ПВХ-III, что коррелирует со значениями плотности образцов.

Изучение устойчивости образцов ПВХ-I, ПВХ-II и ПВХ-III к действию бензола и воды путем измерения изменения массы образцов с течением времени при комнатной температуре и кипячении в соответствующих жидкостях показало, что ПВХ-I набухает в воде и бензоле, а образцы ПВХ-II и ПВХ-III устойчивы к действию этих растворителей. Следовательно, молекулы бензола и молекул воды не проникают через пленку в объем полимера. Размер отдельных ячеек в пленках больше диаметра молекул воды и бензола. Однако в полостях ячеек модифицированного ПВХ находятся радикалы $–CH_2–CH_2–OH–$ или $–CH_2–COONa–$, которые могут прочно связывать указанные молекулы, а также стерически препятствовать их проникновению в объем.

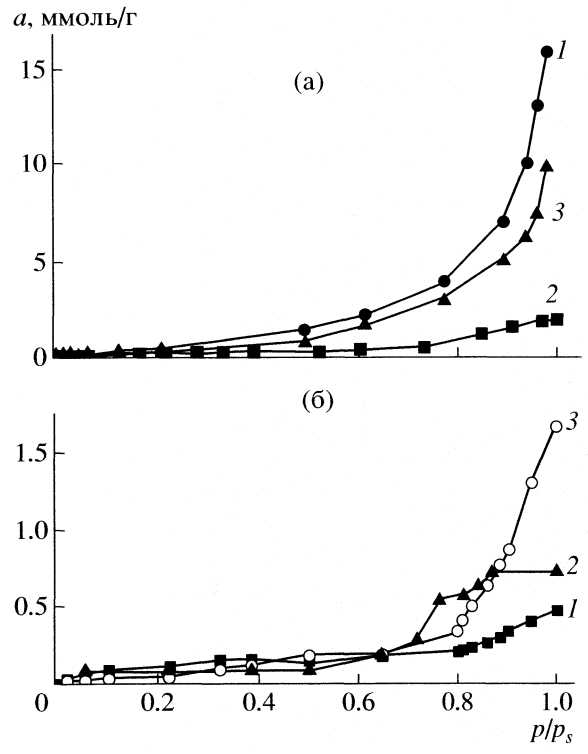


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола (а) и воды (б) на образцах *1–3* (см. рис. 1) при 20°С.

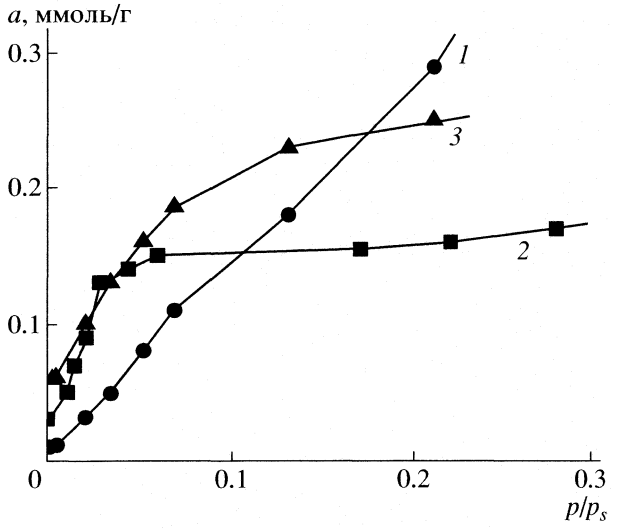


Рис. 3. Начальные области изотерм адсорбции паров бензола на образцах *1–3* (см. рис. 1) при 20°С.

Образец ПВХ-II характеризуется следующими показателями пористой структуры: $s_{БЭТ} = 3.7$ м^2/г, $W_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ см^3/г; для образца ПВХ-III значение $s_{БЭТ} = 3.6$ м^2/г и $W_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ см^3/г. Из этого следует, что удельная поверхность и объем микропор модифицированных образцов ПВХ увеличиваются по сравнению со значениями для исходного образца ($s_{БЭТ} = 2.5$ м^2/г, $W_0 = 8 \times 10^{-4}$ см^3/г). С другой стороны, в результате усадки поверхность должна была бы уменьшиться. В таком случае увеличение $s_{БЭТ}$ и W_0 обусловлено группами >N–CH_2–CH_2–OH– или >N–CH_2–COONa, находящимися на поверхности нанопленок и в полостях цикламов; при этом расстояния между этими группами соответствуют размерам нанопор.

Изотермы адсорбции паров бензола на изученных образцах исходного и модифицированных ПВХ заметно различаются по форме (рис. 2, 3). Резкий подъем изотермы для ПВХ-I в области высоких относительных давлений ($p/p_s > 0.8$) обусловлен проникновением молекул бензола в объем полимера. В области малых относительных давлений (до $p/p_s \approx 0.1$) ПВХ-I сорбирует меньшее количество бензола, чем ПВХ-II или ПВХ-III. Изотерма адсорбции бензола на модифицированных ПВХ имеет выпуклую форму до $p/p_s \approx 0.2$, при этом в случае ПВХ-III в интервале p/p_s от 0.05 до 0.25 наблюдается плато. Характер кривых указывает на возможность стехиометрических взаимодействий молекул бензола с группировками пленки с образованием молекулярных комплексов. Образование комплексов можно объяснить в предположении, что молекулы бензола, попадая в полости ячеек, вступают в межмолекулярные взаимодействия через ароматическую π-систему при контакте с алкильными группами, способность которых к таким взаимодействиям зависит от нуклеофильности радикалов, связанных с этими группами. В этаноламинной группировке имеются две метиленовые группы, а в аминокислотной – одна. Из этого следует, что этаноламинная группа может контактировать с бóльшим числом молекул бензола, чем аминокислотная. Оба алкильных радикала связаны с атомом азота, кроме того, спиртовая группа менее нуклеофильна, чем карбоксильная. В этой связи прочность комплексов с этаноламинной группировкой должна быть больше, чем с натрий-аминокислотной.

Изотермы адсорбции паров воды для изученных образцов ПВХ (рис. 2б) также различаются. Для ПВХ-I в области $p/p_s < 0.8$ количество поглощенных молекул воды возрастает монотонно. При $p/p_s > 0.65$ образец ПВХ-I сорбирует меньше воды, чем модифицированные ПВХ. На кривой адсорбции для ПВХ-II в области $0.06 < p/p_s < 0.5$ имеется ступень, а при $p/p_s > 0.86$ количество адсорбированных молекул воды достигает предельного значения. Для ступени отношение N_L: $a \approx 3{:}2$, а в области насыщения N_L: $a \approx 2{:}11$. На кривой для ПВХ-III имеются два перегиба – в области $0.6 < p/p_s < 0.65$ и $0.81 < p/p_s < 0.83$. В первой точке перегиба N_L: $a \approx 1{:}1$, а во второй – N_L: $a \approx 1{:}3$. В области $0.83 < p/p_s < 1$ значения N_L: a монотонно возрастают до N_L: $a \approx 18$.

Полученные зависимости можно объяснить с позиций донорно-акцепторных взаимодействий, аналогичных ионно-молекулярной сольватации на стадии формирования первых гидратных сфер. В случае этаноламиновых группировок – это образование водородных связей с участием неподеленных электронных пар атомов азота и спиртового кислорода, а также с участием атома водорода спиртовой группы. Для натрий-аминокислотных групп – это координации атомов кислорода молекул воды с ионом натрия, а также образование водородных связей с участием атома азота и атомов кислорода карбоксильной группы. В этаноламиновой группе имеются атом азота с одной неподеленной электронной парой, спиртовый атом кислорода с двумя неподеленными парами, а также атом водорода, способный к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Группировка с такой структурой может связать незначительное количество воды. Чтобы разрушить такую структуру, необходимо заместить этот атом водорода на атомы водорода молекул воды. При этом одна молекула воды может заместить спиртовый атом водорода у одного или у двух атомов азота в зависимости от стерических факторов, что отвечает дробному значению N_L: *a* на ступени изотермы. Во внутреннюю сферу развернутой этаноламиновой группы могут войти до 4–5 молекул воды, что соответствует предельному значению N_L: *a*.

Радиус иона натрия (0.098 нм) меньше минимальных расстояний (~0.36 нм) между аминокислотными группировками в пленке. В отсутствие молекул воды окружение ионов натрия составляют атомы азота и кислорода. Учитывая, что карбоксильная группа способна быть мостиком, в сфере иона может быть до трех донорных атомов. Ион натрия в концентрированных водных растворах проявляет координационное число 4–6. В таком случае к иону натрия в пленке может присоединиться одна или три молекулы воды без изменения структуры натрий-аминокислотной группировки, что соответствует значениям N_L: *a* для первой и второй точек перегиба на изотерме. Дальнейшее присоединение молекул воды будет приводить к разрывам связей иона натрия с атомами азота и кислорода и к выходу акваиона натрия из полостей, образуемых аминокислотными группировками. В развернутом виде во внутреннюю сферу натрий-аминокислотной группировки может войти до 12 молекул воды, а с учетом образования сольвато-разделенных ионных пар – до 18 молекул, что соответствует наибольшему значению N_L: *a*.

Таким образом, модифицирование пленок ПВХ с относительно развитой поверхностью моноэтаноламинными и натрий-аминокислотными функциональными группами существенно повышает устойчивость пленок в воде и бензоле. При этом увеличиваются удельная поверхность и объем нанопор. Изотермы адсорбции паров воды и бензола на модифицированных образцах указывают на возможность стехиометрических взаимодействий с поверхностными группировками ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Соколова Н.П. и др.* // Материаловедение. 2005. № 3. С. 15.
2. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 472 с.
3. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 580 с.
4. *Jean Y.C.* // Microchem. J. 1990. V. 42. P. 72.
5. *Dubinin M.M.* // Carbon. 1983. V. 21. P. 359.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 695–698

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.612.4;546.682.121;546.815.121

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СИСТЕМЫ ИНДИЙ–СВИНЕЦ В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2007 г. Т. М. Таова, Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

E-mail: ftt@kbsu.ru

Поступила в редакцию 15.12.2005 г.

Приведены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения сплавов индий–свинец в жидком и твердом состояниях. Дан анализ полученных различными авторами результатов.

В литературе имеются противоречивые сведения о поверхностном натяжении расплавов бинарной системы индий–свинец. Растущие требования современной техники и технологии к материалам диктуют необходимость глубоких исследований физико-химических свойств металлов и их сплавов в различных фазовых состояниях и внешних условиях, дальнейших уточнений ранее полученных результатов.

По-видимому, первые сведения о результатах исследования поверхностного натяжения (σ) расплавов бинарной системы индий–свинец появились в работе [1]. Было измерено поверхностное натяжение (ПН) только для четырех сплавов при температурах равного перегрева выше ликвидусных.

Авторы [2] изучили концентрационную зависимость ПН системы In–Pb. На изотерме ПН обнаружен минимум в концентрационной области ~35 ат. % Pb, что соответствует на диаграмме состояния области фазового перехода $\gamma \longrightarrow \beta$ [3]. Глубина минимума на изотерме $\sigma(x)$ составляет ~30 мН/м, что в 5–6 раз превышает пределы ошибок эксперимента в [2] (рис. 1, 3). По данным [4] (рис. 1, 2) на концентрационной зависимости ПН системы In–Pb отсутствуют какие-либо особенности в области фазового перехода $\gamma \longrightarrow \beta$. Кроме того, экспериментальные результаты, полученные в этих работах, различаются количественно в области концентраций от 5 до 45 ат. % Pb, достигая 70 мН/м и более.

К сожалению, в работе [2] минимум на изотерме ПН системы In–Pb определен лишь одной экспериментальной точкой и дополнительно не было изучено ПН других сплавов в концентрационной области аномального поведения ПН. Поэтому полученные авторами [2] данные не могут служить надежным доказательством наличия острого минимума на изотерме ПН в системе In–Pb в жидком состоянии.

Другая особенность проблемы состоит в том, что в последнее время появился ряд публикаций, в которых экспериментальные значения поверхностного натяжения чистых металлов и двойных сплавов систем In–Pb, Sn–Pb, Al–Sn и др. превышают рекомендуемые в справочниках значения на 100 мН/м и более, что в 10–15 раз выходит за рамки принятых в этих работах погрешностей измерения ПН. Так, ПН олова при температуре

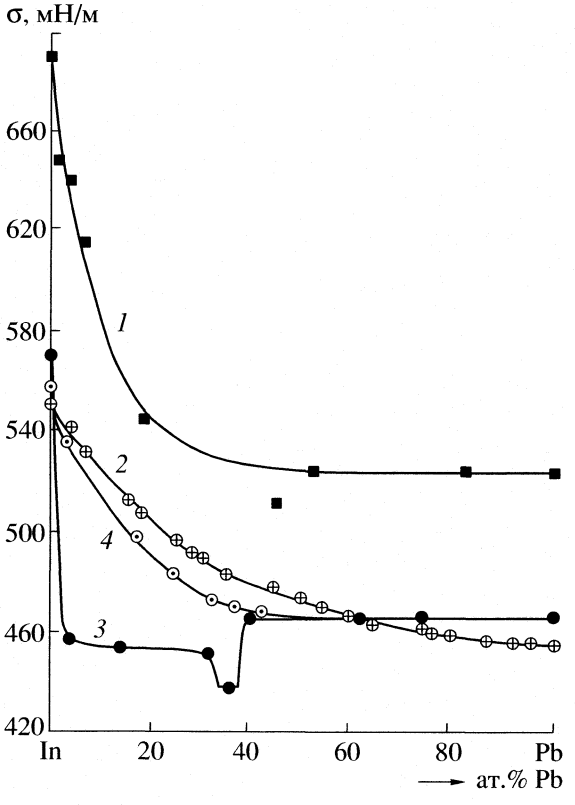


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения бинарной системы In–Pb при 615 K по данным *1* – [7], *2* – [4], *3* – [2], *4* – настоящей работы.

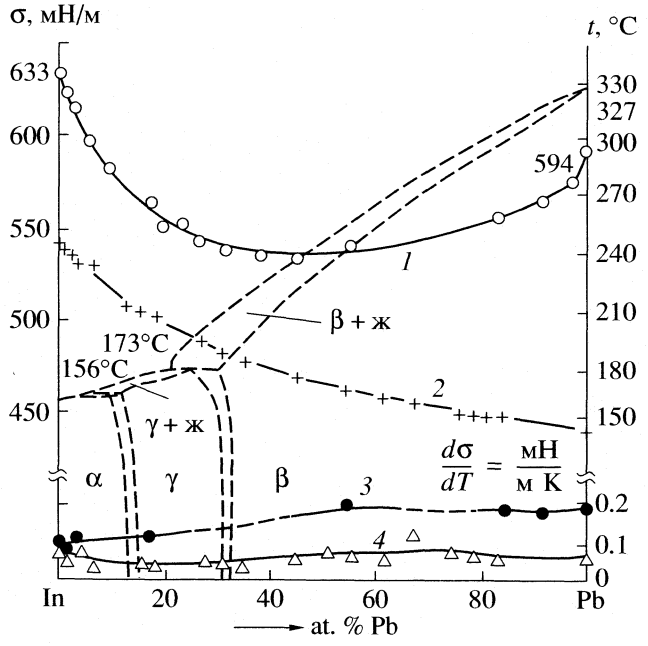


Рис. 2. Диаграмма состояния и изотермы поверхностного натяжения системы индий–свинец в твердом (*1*) и жидком (*2*) состояниях: *1* – $\sigma_{тв}$ (x_{Pb}) при 146°C, *2* – $\sigma_{ж}$ (x_{Pb}) при 400°C; *3* – $-\Delta\sigma_{тв}/\Delta T$, мН/(м К), *4* – $-\Delta\sigma_{ж}/\Delta T$, мН/(м К).

плавления (в мН/м) равно 613 [5], 630 [6] и 645 [7] вместо рекомендуемого 544 [8, 9]; ПН индия 701 [7] вместо рекомендуемого 565; ПН свинца 530 [7] вместо 455 и т.д.

На рис. 1, *1*, представлена изотерма ПН системы In–Pb, полученная в работе [7]. Как видно из рис. 1, эти результаты отличаются от имеющихся в литературе данных по $\sigma(x)$ – значения ПН чистых металлов In и Pb и всех сплавов выше на десятки мН/м. Изотерма $\sigma(x)$ в области небольших добавок свинца к индию лежит выше остальных на 100 мН/м, а поверхностное натяжение превышает общепринятое и рекомендуемое значение на 135 мН/м. Таким образом, литературные данные по поверхностному натяжению металлов и сплавов системы индий–свинец различаются и количественно, и качественно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения жидких сплавов индия со свинцом измерены нами методом "лежащей" (большой) капли [10]. Исследуемая жидкометаллическая капля располагалась на подложке в форме чашечки и имела строго осесимметричную форму и максимальный диаметр.

Образцы изученных сплавов готовились из металлов высокой чистоты: содержание основного элемента в индии марки In–00 не менее 99.999 мас. %, в свинце марки СО – не менее 99.992 мас. %.

Очистка исходных металлов до заправки их в измерительную ячейку осуществлялась термовакуумной обработкой в течение 5–6 ч при температуре ~1000 K в вакууме ~10^{-7} Па в специальных кварцевых стаканчиках, открытые нижние концы которых были оттянуты в виде тонких (~10^{-4} м) капилляров. В результате происходило полное газоотделение из металлов. Затем расплав через тонкие капилляры медленно переливался в ячейку для удаления возможных окислов на поверхности жидких металлов.

После поступления жидких металлов в измерительную ячейку она вместе с отфильтрованными металлами подвергалась дальнейшей термовакуумной обработке при 750 K в течение нескольких ч. Ячейка отпаивалась от откачного поста и устанавливалась в предварительно прогретый до 700 K воздушный термостат. Во время измерений ПН внутри термостата создавалось безградиентное тепловое поле, контролируемое термопарными датчиками хромель–алюмель с точностью до ±0.2 K.

Фотографирование образцов производилось фотоаппаратом с длиннофокусным (F = 0.3 м) объективом типа И-37, что позволило получить высококачественные негативные изображения капель с пятикратным увеличением. Фотографии капель обмерялись на измерительном микроскопе УИМ-21 и обрабатывались по известной методике. Погрешность определения составов приготовленных сплавов составила 0.1 мас. %, погрешность измерения плотности In и его сплавов с Pb ~ 0.1%, а погрешность измерения ПН составила ~1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами результаты измерения ПН в зависимости от температуры и составов для шести сплавов на основе индия представлены в таблице. Обработка результатов методом наименьших квадратов показала, что политермы поверхностного натяжения чистого индия и всех его сплавов удовлетворительно описываются линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами. В частности, ПН индия в зависимости от температуры описывается аппроксимирующим уравнением

$$\sigma(T) = (566.75 \pm 1.85) - (0.0666 \pm 0.0037)(T - T_{пл}),$$

в котором $T_{пл}$ – температура плавления индия принята равной 429.5 K. В скобках указаны зна-

Поверхностное натяжение жидких сплавов системы In–Pb ($\sigma = \sigma_0 - a_i(T - T_i)$)

Сплав	[Pb], ат. % (мас. %)	ΔT, K	n	σ_0, мН/м	a_i, мН/(м K)
1	0 (0)	431–650	5	566.6	0.067
2	3.3 (5.82)	484–650	7	550.9	0.107
3	17.1 (27.18)	495–650	7	510.2	0.103
4	24.7 (37.18)	509–650	6	496.2	0.117
5	32.3 (46.27)	526–650	5	484.3	0.116
6	37.4 (51.87)	537–650	6	478.8	0.069
7	42.3 (56.92)	548–650	5	474.8	0.076

Обозначения: T_i – начальная температура температурного интервала измерений, [Pb] – содержание Pb в сплавах In–Pb, n – число экспериментальных точек.

чения температурных коэффициентов и их средней квадратической погрешности.

По полученным экспериментальным данным построена изотерма ПН σ(x) при 615 K (рис. 1, *4*). На рис. 1 показаны также изотермы σ(x), полученные другими авторами. Как видно, добавки свинца в области малых концентраций заметно понижают ПН жидкого индия: предельная поверхностная активность свинца в системе индий–свинец достигает 950 мН/(м ат. доли). На изотермах σ(x) расплавов изученной системы In–Pb отсутствует отмечавшийся в [2] минимум в концентрационной области, соответствующей на диаграмме состояния фазовому переходу γ ⟶ β.

Следует отметить, что в [7] ПН индия и его сплавов со свинцом измерялось методом большой капли с одновременным контролем состояния поверхности расплавов оже-электронным спектрометром чувствительностью ~10^{19} ат/м^2. Исследуемый жидкий образец в форме большой капли располагался на графитовой подложке. Очистка поверхности капли производилась по ходу эксперимента пучком ионов аргона с диаметром сечения 0.01 м при токе 1–10 мкА и энергии 100–1000 эВ в сочетании с периодическим (через каждые полчаса) прогревом при 673 K, который длился 5–6 ч (время, необходимое для снятия одной политермы ПН). Погрешность измерения ПН составляла ~3%. Полученные значения ПН индия и его сплавов значительно выше данных других авторов, в том числе и рекомендуемых в [8, 9]. По нашему мнению, причинами такого завышения ПН могут быть как образование газовых пузырьков в приповерхностном слое капли в результате бомбардировки потоком ионов аргона для очистки ее поверхности, так и в целом неравновесное состояние системы. Оба фактора приводят к увеличению расчетного значения ПН по сравнению с его истинным значением. По-видимому, такое положение имело место в опытах работ [5–7].

Фазовый переход γ ⟶ β имеет место на диаграмме состояния In–Pb в области твердого состояния (рис. 2). Поэтому для выяснения влияния фазового перехода γ ⟶ β на поверхностное натяжение системы индий–свинец важно провести измерения ПН сплавов и построить изотерму $\sigma(x)$ этой системы в твердом состоянии. Для измерения поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии предложено более десятка методов [11], однако погрешность определения ими ПН составляет >20%. Поверхностное натяжение двойных сплавов в твердом состоянии впервые стало возможным изучать только тогда, когда был разработан оригинальный метод измерения ПН металлов и сплавов в твердом состоянии – компенсационный метод нулевой ползучести [12]. Измерено поверхностное натяжение ряда металлов в твердом состоянии [9] и сплавов бинарных металлических систем [13]. Экспериментальная установка и методика измерения ПН компенсационным методом изложены в [11–13].

В компенсационном методе "нулевой ползучести" образец металла в виде тонкой нити диаметром 0.1–0.01 мм и длиной 25–30 мм подвешивается вертикально в камере, в которой создается вакуум или газовая среда заданного состава в зависимости от поставленной задачи. Малый участок образца AB ~ 2 мм вблизи точки подвеса образца нагревается локально и бесконтактно до температуры 0.90–0.95 $T_{пл}$. В зависимости от соотношения веса нижней части образца P и силы поверхностного натяжения $F = \pi r \sigma_{тв}$ в области участка AB будут происходить сжатие или растяжение образца как результат его ползучести ($\sigma_{тв}$ – ПН твердого тела, r – радиус нити). Участок AB выбирается в таком месте образца, чтобы $F > P$. Тогда образец будет медленно сжиматься. Для остановки сжатия (достижения "нулевой ползучести") к нижнему концу образца прикладывается внешняя сила f такой величины, чтобы $F = P + f$. Способы приложения силы f к образцу могут быть разнообразными. Три таких способа приводятся в [11, 12]. После достижения "нулевой ползучести" фиксируются значения f и P и из соотношения $\sigma_{тв} = (P + f)/\pi r$ определяется поверхностное натя-

жение изучаемого металла или сплава. Погрешность измерения ПН этим методом составляет 2–3%, температурного коэффициента ~8%. Этим методом измерено ПН 24 металлов, результаты которых рекомендуются как наиболее достоверные [9].

На рис. 2 приводятся изотермы ПН системы In–Pb в твердом (линия *1*) и жидком (линия *2*) состояниях, а также изотермы температурных коэффициентов ПН (кривые *3* и *4*).

Характерной особенностью изотермы $\sigma(x)$ в твердом состоянии для всех бинарных металлических систем, в том числе и для системы In–Pb, является обнаруженная взаимная поверхностная активность компонентов. Существование эффекта взаимной поверхностной активности компонентов для ряда бинарных металлических систем в жидком состоянии отмечено также в [14–16] и др. Отметим, что кривые *3* и *4* на рис. 2 показывают, что температурный коэффициент ПН металлов и сплавов в твердом состоянии больше температурного коэффициента ПН в жидком состоянии примерно в два раза. Интерпретация этих эффектов пока затруднительна, требуются дальнейшие теоретическое и экспериментальное исследования. Можно предположить, что в области малых концентраций компонентов в поверхностном слое образуются устойчивые группировки атомов (кластеры), которые проявляют поверхностную активность по отношению к компонентам. В области $\gamma \longrightarrow \beta$-перехода измерено ПН пяти сплавов. Как видно из рис. 1 и 2, на изотермах $\sigma(x)$ системы In–Pb как в жидком, так и в твердом состояниях не обнаружено никаких особенностей вблизи указанного фазового перехода.

Таким образом, проведенные в работе прецизионные измерения температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения жидкого индия и его сплавов со свинцом показали, что на изотерме поверхностного натяжения изученной системы в жидком состоянии отсутствует отмечавшийся ранее в литературе минимум в концентрационной области, соответствующей на диаграмме состояния фазовому переходу $\gamma \longrightarrow \beta$. Свинец проявляет значительную поверхностную активность в сплавах с индием: его предельная поверхностная активность составляет ~950 мН/(м ат. доли). Изотерма ПН сплавов системы In–Pb в твердом состоянии проходит через пологий минимум, а компоненты обнаруживают взаимную поверхностную активность. Но эти эффекты не имеют никакого отношения к фазовому переходу $\gamma \longrightarrow \beta$ в системе In–Pb и обусловлены другими причинами. Показано, что поверхностное натяжение металлов и сплавов в твердом состоянии больше на 8–15%, а температурный коэффициент ПН – примерно в 2 раза, чем ПН металлов и сплавов в жидком состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoar T.P., Melford D.A.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. № 3. P. 315.
2. *Грацианский Н.Н., Рябов А.К.* // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. № 6. С. 1253.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. / Под ред. Н.П. Лякишева. в 3-х томах. М.: Машиностроение, Т. 3. Книга 1. 1999. 880 с.
4. *Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.А.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 1. С. 80.
5. *Goumiri L., Joud J.C.* // Acta metallurgica. 1982. V. 30. № 7. P. 1397.
6. *Nogi K., Ogino K., Maclean A., Miller W.A.* // Metallurgical Transactions. Ser. B: Process Metallurgy. 1986. V. 17. № 3. P. 163.
7. *Ашхотов О.Г., Здравомыслов М.В., Плющенко Р.В., Сардлишвили А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 129.
8. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М.: Изд-во Металлургия, 1981. 208 с.
9. *Khokonov Kh.B., Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M.* // Trans. IWRI. 2001. V. 30. P. 287.
10. *Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х.* Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 94 с.
11. *Хоконов Х.Б.* Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190.
12. *Таова Т.М., Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г.* Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел. А.с. № 1356696. 1987.
13. *Таова Т.М., Коков Х.Н., Хоконов Х.Б.* Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: КГУ, 1977. С. 68.
14. *Еременко В.Н., Иващенко Ю.Н., Хиля Г.П.* Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 165.
15. *Ковальчук В.Ф., Кузнецов В.А.* // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 187.
16. *Ниженко В.И., Смирнов Ю.И.* Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. С. 154.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 699–703

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В МЕТИЛЭТИЛКЕТОНЕ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

© 2007 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: ninel-elt@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2006 г.

При 298 K изучена кинетика адсорбции смеси трех полистиролов со средневесовыми молекулярными массами M_w = 8300, 34000 и 195000 из разбавленных растворов в метилэтилкетоне (адсорбентом служила сажа – непористый технический углерод, обработанный в токе аргона при 3800 K). Для описания кинетических зависимостей адсорбции полистиролов наночастицами технического углерода из растворов в метилэтилкетоне были использованы уравнения кинетики адсорбции, примененные ранее для случая адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активными углями. Обсуждена связь кинетических коэффициентов с молекулярной массой полистиролов.

Исследования процесса достижения адсорбционного равновесия– кинетики адсорбции в системах раствор полимера–высокодисперсный непористый наполнитель имеют большое значение не только для развития теории межмолекулярных взаимодействий, но и для решения практических задач по разработке композиционных полимерных материалов. Первой стадией при взаимодействии раствора полимера с дисперсной фазой принято считать внешнюю диффузию макромолекул полимера к поверхности крупных частиц непористого твердого тела. Этот процесс протекает достаточно быстро, часто в течение получаса [1], тогда как для пористых адсорбентов время достижения адсорбционного равновесия достигает иногда десятков часов [2–4], а в некоторых адсорбционных системах этот процесс протекает сутки и даже недели [5, 6]. Установлено, что при адсорбции полидисперсного полистирола после достижения постоянных величин адсорбции в системе вязкость объемного раствора продолжает изменяться [5, 6]. Это наблюдение свидетельствует о том, что в "заравновесной" области кинетики (области постоянной величины адсорбции) протекает медленный процесс замены в адсорбционной фазе малых макромолекул большими макромолекулами, поскольку характеристическая вязкость полистирола в объемном растворе меньше, чем для исходного полистирола [6]. Аналогичный процесс протекает при адсорбции полихлоропрена с бимодальным распределением молекулярных масс по размерам [7].

Как следует из анализа литературных данных, для описания кинетики адсорбции полимеров были предложены различные трех- и четырехконстантные эмпирические уравнения (см., например, [1–4, 8–11]).

В настоящей работе поставлена задача изучить кинетику адсорбции в системе, содержащей полистирол – метилэтилкетон – агрегаты технического углерода, обсудить зависимость скорости адсорбции макромолекул от молекулярной массы полимера и оценить возможность применения одноконстантного уравнения для описания кинетики адсорбции в изученной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменение концентрации растворов полимеров в процессе адсорбции определяли с помощью микроколоночного жидкостного хроматографа ХЖ-1309 (НТО РАН, С-Петербург), снабженного микрошприцевым насосом, петлей-дозатором, рефрактометрическим детектором с объемом кюветы 0.1 μл и термостатом с тефлоновой колонкой, внутренний диаметр которой 0.5 мм. Колонка была упакована 5 мкм частицами макропористого стекла МПС-250. Расход элюента – метилэтилкетона составлял 5 мкл/мин, объем введенной пробы составлял 10 мкл.

Объектами исследования служили полистирольные стандарты (Вотерс, США): ПС-1 (средневесовая молекулярная масса – M_w = 8 300 и полидисперсность – u = 1.01), ПС-2 (M_w = 34 000 и u = 1.01), ПС-3 (M_w = 195 000 и u = 1.02). Растворитель – метилэтилкетон (Флюка, США) (МЭК), который использовали без предварительной обработки. Адсорбент – ухтинская канальная сажа была любезно предоставлена Н.В. Ковалевой (МГУ им. М.В. Ломоносова). В целях удаления с поверхности адсорбента кислорода и водорода и

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции полистиролов из разбавленных растворов в метилэтилкетоне частицами технического углерода (T = 298 K, m_a = = 0.21 г)

Полимер	M_w	Γ_p, мкг/м^2	c_0, мг/мл	c_p, мг/мл	τ_p, мин
ПС-1	8300	19.8	0.599	0.498	210
ПС-2	34000	30.4	0.576	0.412	288
ПС-3	195000	40.2	0.585	0.382	320

Обозначения: m_a – масса адсорбента, Γ_p – равновесная величина адсорбции, c_0 – начальная концентрация, c_p – равновесная концентрация, τ_p – экспериментальное время достижения равновесия.

графитизации образец сажи, помещенный в графитовый тигель, прогревали в токе аргона при 3800 K в течение 3 ч. Удельную поверхность обработанного таким образом образца сажи вычислили с использованием уравнения БЭТ на основе измерений адсорбции азота при 78 K; она составила 65 м^2/г. Перед адсорбционными опытами навески адсорбента по 0.21 г помещали в адсорбционные сосуды емкостью 5 мл и прогревали в вакуумном сушильном шкафу при 480 K в течение 4 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены экспериментальные величины Γ_p – равновесной адсорбции, значения c_0 и c_p – начальной и равновесной концентраций полистирола в растворе метилэтилкетона и τ_p – времени установления адсорбционного равновесия при адсорбции частицами технического углерода КГС. Из табл. 1 видно, что с ростом молекулярной массы растет величина равновесной адсорбции полистирола. При этом значения начальных концентраций для всех изученных полистиролов близки. Времена достижения адсорбционного равновесия также возрастают с ростом молекулярной массы полистирола.

Оценить влияние молекулярной массы полимера на скорость его адсорбции позволил анализ экспериментальных кинетических зависимостей адсорбции полистирольных стандартов из разбавленных растворов в метилэтилкетоне техническим углеродом. На рис. 1 приведены кривые изменения концентрации растворов полистирольных стандартов в метилэтилкетоне в процессе адсорбции на частицах технического углерода КГС в координатах c_i/c_0 от τ – времени контакта раствора полимера с адсорбентом. Из рис. 1 видно, что уменьшение концентрации для всех полистирольных стандартов в объемном растворе заметно замедляется при τ = 3 ч. На рис. 2 представлены те же кинетические зависимости в координатах $(c_i - c_p)/(c_0 - c_p)$ от τ, которые более наглядно показывают, что скорость сорбции низкомолекулярного полимера в первые 50 мин значительно выше скорости сорбции высокомолекулярных полимеров. Так, для низкомолекулярного полистирола ПС-1 процесс адсорбции практически завершается за 4 ч, для полистирола ПС-2 адсорбция протекает медленнее и завершается за 5 ч, еще более медленно протекает адсорбция высокомолекулярного полистирола ПС-3 и занимает >5 ч.

На рис. 3 приведены изотермы кинетики адсорбции трех полистирольных стандартов из рас-

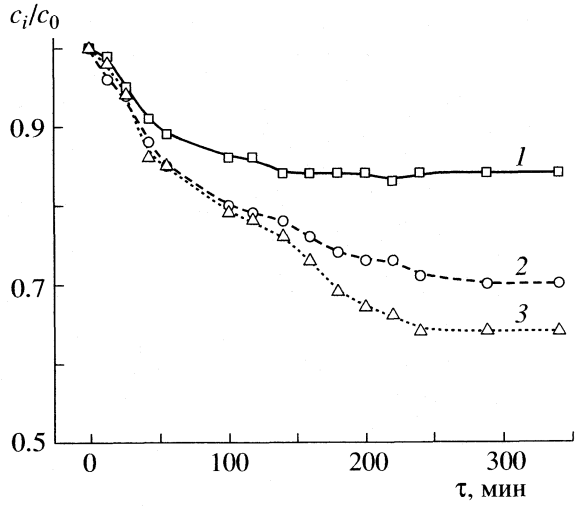


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации растворов полистирольных стандартов ПС-1 с M_w = 8300 (*1*), ПС-2 с M_w = 34000 (*2*) и ПС-3 с M_w = 195000 (*3*) в метилэтилкетоне при адсорбции техническим углеродом.

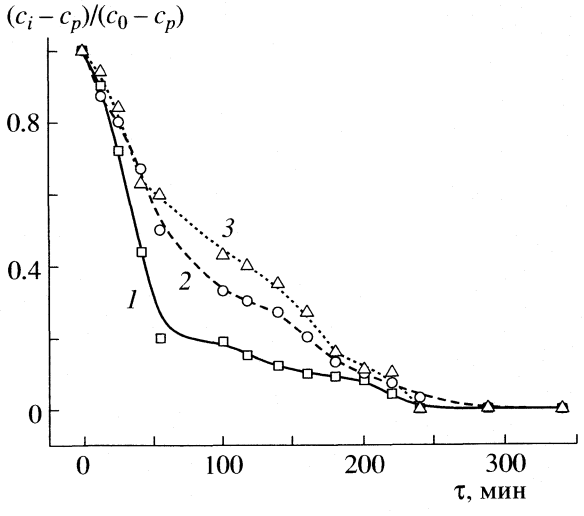


Рис. 2. Зависимости $(c_i - c_p)/(c_0 - c_p)$ от τ по данным адсорбции полистирольных стандартов ПС-1 с M_w = = 8300 (*1*), ПС-2 с M_w = 34000 (*2*) и ПС-3 с M_w = 195000 (*3*) из растворов в метилэтилкетоне техническим углеродом.

творов в метилэтилкетоне частицами технического углерода КГС. Для измерения кинетических зависимостей нами были приготовлены растворы полимеров с практически одинаковыми начальными концентрациями (табл. 1, значения c_0). Поэтому приведенные на рис. 3 изотермы кинетики адсорбции демонстрируют для начального периода адсорбции (первые 50 мин) заметное превышение величины адсорбции низкомолекулярного полистирола ПС-1 по сравнению с величинами адсорбции более высокомолекулярных стандартов ПС-2 и ПС-3.

Для описания кинетических зависимостей адсорбции полистиролов непористым углеродным адсорбентом из растворов в метилэтилкетоне нами были использованы уравнения кинетики адсорбции, примененные ранее для случая адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активными углями. Вывод этих уравнений и примеры их применения описаны в [12, 13].

При выводе уравнения кинетики адсорбции предполагается, что движущей силой адсорбционного процесса следует считать изменение химического потенциала адсорбируемого вещества во времени τ

$$\partial\mu/\partial\tau = -a(\mu_i - \mu_p), \qquad (1)$$

где a – кинетический коэффициент, $\mu_i = \mu^0 + RT\ln\gamma c_i$ и $\mu_p = \mu^0 + RT\ln\gamma c_p$ – текущее и равновесное значения химического потенциала, c_i и c_p – текущее и равновесное значения концентрации адсорбируемого полистирола в объемном растворе.

Решение уравнения (1) с учетом начальных условий $\tau = 0$, $c_i = c_0$ дает следующее выражение для c_i:

$$c_i = c_p\exp[\ln(c_0/c_p)\exp(-a\tau_i)]. \qquad (2)$$

Из экспериментальных текущих величин τ_i и c_i, а также с учетом c_0 и c_p можно определить значение кинетического коэффициента a

$$a = (\ln A - \ln B)\tau_i^{-1}, \qquad (3)$$

где $A = \ln c_0/c_p$ и $B = \ln c_i/c_p$. Значение текущей величины адсорбции $\Gamma_{1,i}$ можно вычислить через выражение

$$\Gamma_{1,i} = (c_0 - c_i)V/m, \qquad (4)$$

где V и m – объем раствора полистирола (мл) и масса адсорбента (г) в адсорбционном сосуде.

Тогда

$$\Gamma_{1,i} = \Gamma_{1,p}[c_0 - c_p\exp A\exp(-a\tau_i)](c_0 - c_p)^{-1}, \qquad (5)$$

где $\Gamma_{1,p}$ – значение величины адсорбции полистирола при достижении равновесия.

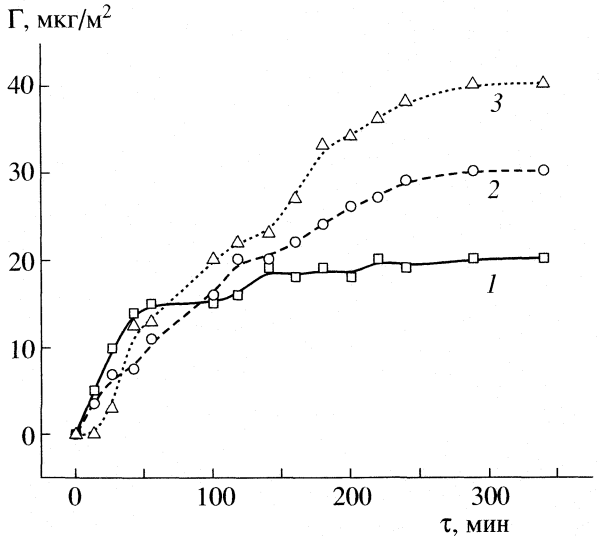


Рис. 3. Кинетика адсорбции полистирольных стандартов ПС-1 с $M_w = 8300$ (*1*), ПС-2 с $M_w = 34000$ (*2*) и ПС-3 с $M_w = 195000$ (*3*) из растворов в метилэтилкетоне техническим углеродом.

Отсюда можно получить выражение для τ_p – времени установления адсорбционного равновесия

$$\tau_p = \ln A(aE)^{-1}, \qquad (6)$$

где

$$E = \ln\frac{c_0 - 0.995(c_0 - c_p)}{c_p}. \qquad (7)$$

В случае идеальной фронтальной хроматографии предполагается, что сохраняется условие постоянства концентрации адсорбируемого вещества в подвижной фазе в процессе адсорбции, т.е. $c_0 = c_p$. Тогда скорость достижения равновесного состояния определяется как

$$c_i/c_p = 1 - \exp(-a\tau). \qquad (8)$$

Уравнение (8) представляет собой интегральную форму уравнения Глюкауфа [14]

$$\partial a/\partial\tau = a(c_{s,i} - c_i), \qquad (9)$$

где $c_{s,i}$ и c_i – текущие концентрации адсорбируемого вещества в поверхностном и объемном растворах соответственно.

Решение дифференциального уравнения (9) приводит к выражению для описания диффузии молекул в пористые частицы адсорбента [15]

$$c_i/c_0 = \frac{6}{R}\left(\frac{D_e\tau_i}{\pi}\right)^{1/2}, \qquad (10)$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, R – средний эквивалентный радиус частиц твердого пористого тела.

Таблица 2. Кинетические коэффициенты a и эффективные коэффициенты диффузии D_e макромолекул полистиролов при адсорбции из растворов в метилэтилкетоне частицами технического углерода (размер агрегатов частиц адсорбента d_a = 150 нм, размер агломератов частиц адсорбента d_b = 350 нм)

Полимер	a, мин$^{-1}$	$D_{e,a}$, нм^2/с	$D_{e,b}$, нм^2/с
ПС-1	0.0161	0.048	0.26
ПС-2	0.0086	0.026	0.14
ПС-3	0.0067	0.012	0.065

Таблица 3. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (4), (10) и (12) кинетических параметров адсорбции полистиролов из растворов в метилэтилкетоне частицами технического углерода

Полимер	$\tau_{0.5}$, мин		$c_{0.5}$, мг/г		$\Gamma_{0.5}$, мкг/м^2	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
ПС-1	42	43	0.41	0.404	9.9	10.1
ПС-2	77	79	0.42	0.408	15.2	15.6
ПС-3	102	104	0.46	0.454	20.1	20.5

При $\Gamma_p/\Gamma_i = 0.5$

$$D_e = 0.0218(R^2/\tau_{0.5}), \qquad (11)$$

где $\tau_{0.5}$ – время, через которое отношение $\Gamma_p/\Gamma_i = 0.5$, связано с кинетическим коэффициентом a при учете уравнения (8), как

$$\tau_{0.5} = 0.6931a^{-1}. \qquad (12)$$

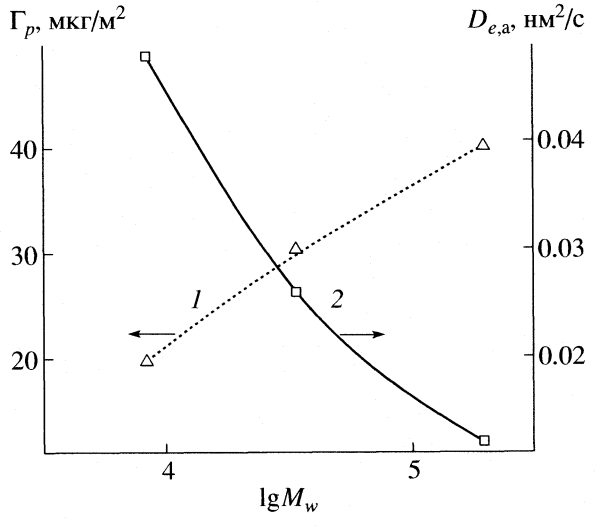


Рис. 4. Зависимости равновесной величины адсорбции (*1*) и эффективного коэффициента диффузии (*2*) полистиролов от логарифма их молекулярной массы.

Ранее [12] было показано, что τ_p – время достижения адсорбционного равновесия можно рассчитать через D_e и R, как

$$\tau_p = R^2/D_e. \qquad (13)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные нами значения кинетических параметров a и D_e адсорбции полистиролов из растворов в метилэтилкетоне частицами технического углерода.

Как было показано, первичные частицы технического углерода, состоящие из скомпонованных графитовых кристаллитов, в производственном процессе срастаются и осаждаются в виде агрегатов сросшихся первичных глобул. Диаметр таких глобул составляет 20–40 нм [16]. Агрегаты как совокупность сросшихся наночастиц схематически описываются сферическими структурами, диаметры которых лежат в пределах d_a = 150–200 нм [17, 18]. Число первичных частиц в таком агрегате колеблется от 50 до 200. Сами агрегаты еще в процессе синтеза под действием сил адгезии формируют достаточно крупные агломераты, поперечник которых d_b = 300–400 нм [18].

Процесс диффузии макромолекул полимера из разбавленных растворов слагается из четырех стадий. Начальная внешняя диффузия макромолекул к внешней поверхности отдельных частиц агломератов, затем передвижение макромолекул внутри агломерата с последующим проникновением в извилины (фиорды) агрегатов. Завершающей стадией процесса диффузии следует считать вытеснение с поверхности первичных частиц молекул растворителя макромолекулами полимера с возможным изменением их конформации в поле адсорбционных сил [19, 20]. Из данных табл. 2 следует, что, по-видимому, самым медленным процессом диффузии следует считать взаимодействие макромолекул полимера с агрегатами частиц технического углерода. При этом диффузия больших молекул полистирола ПС-3 между агрегатами протекает почти в два-три раза медленнее, чем диффузия малых макромолекул полистиролов ПС-1 и ПС-2. Кинетический коэффициент a для адсорбции малых макромолекул полистирола ПС-1 (M_w = 8 300) примерно в два раза больше, чем для больших макромолекул полистирола ПС-2 (M_w = 34 000) и ПС-3 (M_w = 195 000).

В табл. 3 проведено сопоставление кинетических параметров адсорбции полистиролов из растворов в метилэтилкетоне частицами технического углерода, полученных в эксперименте и рассчитанных по уравнениям (4), (10) и (12). Анализ представленных в табл. 3 значений кинетических параметров показал их удовлетворительное совпадение.

На рис. 4 приведены зависимости равновесной величины адсорбции и эффективного коэффициента диффузии полистиролов от логарифма их

молекулярной массы. С ростом молекулярной массы полимера наблюдается рост равновесных величин адсорбции и снижение значений эффективного коэффициента диффузии полистирола. Это свидетельствует о значительном замедлении процесса проникновения макромолекул с ростом молекулярной массы полимера в агрегаты первичных частиц технического углерода и процесса вытеснения молекул растворителя макромолекулами полимера с поверхности этих частиц.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что на первой стадии процесса адсорбции полистиролов из разбавленных растворов в метилэтилкетоне макромолекулы низкомолекулярного полистирола ПС-1 (M_w = 8300) проникают в агломераты, сформированные из углеродных агрегатов сросшихся первичных частиц углерода, с большей скоростью, чем макромолекулы высокомолекулярных полистиролов ПС-2 и ПС-3. Затем скорость адсорбции малых макромолекул полистирола ПС-1 резко падает. Скорость адсорбции больших макромолекул полистирола ПС-3 в первые 20 мин контакта с адсорбентом ничтожна, в течение последующих двух часов скорость адсорбции резко возрастает и замедляется после четырех часов адсорбции.

Величины адсорбции, выраженные в мкг/м^2, после трех часов процесса адсорбции для макромолекул полистирола ПС-3 (M_w = 195000) почти в два раза выше, чем для ПС-1 (M_w = 8300). Если величина адсорбции выражена в виде числа молекул, то при равновесии на площади поверхности технического углерода в 10000 нм^2 располагается 14.5 макромолекул ПС-1 (M_w = 8300) и 1.2 макромолекул ПС-3 (M_w = 195000).

Авторы выражают благодарность Н.В. Ковалевой за предоставление образца углеродного адсорбента и определение его удельной поверхности и В.С. Соломатину за участие в хроматографических опытах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peterson C., Kwei T.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1331.
2. *Howard G., McConnel P.M.* // Ibid. 1967. V. 71. P. 2991.
3. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев.: Наукова думка, 1972. С. 23.
4. *Hobben J.F., Hellinek H.H.* // J. Polymer. Sci. 1953. V. 11. P. 4.
5. *Богачева Е.К., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Эльтеков Ю.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. № 3. С. 375.
6. *Эльтеков Ю.А.* // Поверхностные явления в полимерах / Под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1970. С. 45.
7. *Байдин Е.С., Назанский А.С., Сухова М.А., Эльтеков Ю.А.* // Сорбция и хроматография / Под ред. К.В. Чмутова. М.: Наука, 1979. С. 64.
8. *Ruthven D.M.* Principles of adsorption and adsorption processes. N.Y.: J. Wiley, 1984. P. 124.
9. *Rodrigues A.E., Lopes J.C., Lu Z.P. et al.* // J. Chromatogr. 1992. V. 590. P. 93.
10. *Sarkar D., Somssundaran P.* // J. Colloid. Interface Sci. 2003. V. 201. P. 197.
11. *Al-Ghout M., Khraishah M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S.* // Ibid. 2005. V. 287. P. 6.
12. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 228.
13. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 1977. Т. 51. № 10. С. 2697.
14. *Glueckauf F.* // Trans. Farad. Soc. 1955. V. 51. P. 1540.
15. *Crank J.* The mathematics of diffusion. Oxford. 1956.
16. *Донне Ж.-Б., Видаль А.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
17. *Jansen J.* // Rubb. Chem. Techn. 1982. V. 55. P. 669.
18. *Орехов С.В.* // Адсорбция и хроматография макромолекул эластомеров / Под ред. Ю.А. Эльтекова. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1989. Часть 2. С. 60.
19. *Краус Дж.* // Усиление эластомеров. М.: Химия, 1968. С. 116.
20. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 532.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 704–709

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КАРБОКСИЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНИКИ ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИЯ

© 2007 г. А. В. Иванов, Н. Ю. Смирнова, М. С. Вакштейн

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

E-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2006 г.

Техника хроматофокусирования впервые применена для разделения ионов металлов на карбоксильных сорбентах. Предложены простые элюенты на основе лимонной кислоты для формирования нисходящих градиентов pH внутри катионообменных колонок. Показано, что создание ионной силы в стартовом растворе и элюенте позволяет формировать плавные, практически линейные градиенты pH, сравнимые с полученными при использовании синтетических полиамфолитных элюентов. Достигнуто разделение ионов Mn^{2+}, Zn^{2+} и Co^{2+} на сорбенте MacroPrep 50 CM в условиях нисходящего градиента pH. На примере ионов Cu^{2+} показана возможность концентрирования с применением техники хроматофокусирования.

Градиенты pH применяют для предварительного концентрирования или разделения ионов металлов на комплексообразующих сорбентах сравнительно давно [1–5]. В подавляющем большинстве случаев создают ступенчатый внешний градиент, скачкообразно меняя подвижные фазы при различных значениях pH на входе в комплексообразующую колонку [2–4]. Ступенчатые градиенты pH обладают рядом преимуществ – их рабочий интервал ограничивается только устойчивостью сорбента в колонке, для их формирования не требуется градиентного насоса. Так, при разделении ионов металлов из образца морской воды на сорбенте, модифицированном ксиленоловым оранжевым, рабочий диапазон градиента pH составлял от 6 до 8 ед. [4–6]. Ступенчатые градиенты можно применять для разделения ионов металлов и в экстракционной [7, 8], и в ионообменной хроматографии [9]. Однако при формировании ступенчатого градиента на хроматограмме часто наблюдают ложные пики, вызванные заменой одного элюента на другой, количество таких пиков обычно соответствует числу ступеней на градиенте [5, 6, 9, 10]. Кроме того, после разделения требуется достаточно длительная регенерация колонки для уравновешивания ее до первоначального значения pH. По этим причинам элюирование со ступенчатым градиентом pH обычно применяют в препаративных целях [6, 10].

Возможным решением проблемы может быть переход к внутренним градиентам pH, сформированным внутри комплексообразующей колонки с применением техники хроматофокусирования [10–12]. Метод хроматофокусирования изначально разработан для разделения биполярных макромолекул (белков, пептидов) в соответствии с изоэлектрическими точками [13], однако принципы формирования внутренних градиентов можно приложить и к разделению переходных металлов на комплексообразующих сорбентах [10, 11]. Сначала хроматографическую колонку уравновешивают стартовым раствором при pH 7–8, переводя функциональные группы сорбента в координационно-активную форму, а затем пропускают полибуферный элюент при более низком значении pH. Благодаря буферным свойствам сорбента и элюента внутри колонки происходит плавное, практически линейное снижение pH [13]. В качестве элюентов в хроматофокусировании используют растворы синтетических полиамфолитов – так называемых "полибуферов", которые с успехом можно заменить более простыми одно- или двухкомпонентными подвижными фазами [12].

Внутренние градиенты pH линейны на протяжении ≥4 ед., хорошо воспроизводимы, для их формирования не требуется дополнительного оборудования. После завершения градиента колонку легко регенерировать, уравновешивая ее стартовым раствором; на хроматограммах, в отличие от ступенчатых градиентов, обычно не наблюдается ложных пиков, поскольку значение pH в слое сорбента изменяется плавно [10]. Так, на сорбентах с привитыми олигоэтиленаминами достигнуто разделение пяти переходных металлов при использовании коммерческого "Полибуфера-74" [11] и трех металлов – при использовании лимонной кислоты в качестве элюента [12]. Недавние исследования показали, что в катионообменных карбоксильных колонках можно формировать плавные нисходящие градиенты pH,

Характеристики карбоксильных сорбентов

Характеристика	CM-52	MacroPrep 50 CM	MN
Производитель	Whatman (Великобритания)	Biorad (США)	Purolite (Великобритания)
Матрица	микрогранулированная целлюлоза	полиметил-метакрилат	сверхсшитый полистирол
Функциональные группы	$-CH_2COOH$	$-CH_2COOH$	$-COOH$
Размер частиц (мкм)	100–200	50	5
pH-диапазон*	2–10	3–13	1–14
Ионообменная емкость (по данным производителя)	1.05 ± 0.10 ммоль/г сухого сорбента	0.21 ± 0.04 ммоль/мл геля	нет данных
Параметры колонки	300×9 мм; 100×4.6 мм	50×4.6 мм	50×4.6 мм

* pH-диапазон гидролитической стабильности матрицы.

причем полибуферные элюенты также могут быть заменены на простые элюенты, содержащие один-два компонента [14].

Предварительные результаты для нисходящих градиентов pH, полученных в карбоксильной колонке с использованием техники индуцирования, показали перспективность применения таких систем для разделения ионов металлов [15]. Однако технику хроматофокусирования для разделения и концентрирования ионов металлов на карбоксильных колонках еще не применяли. В данной работе показаны возможности техники хроматофокусирования ионов металлов на карбоксильных сорбентах при использовании простых элюентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Использовали хроматографическую систему, включающую насос среднего (Milton Roy A802, Франция) или высокого давления (LC-10 AT, Shimadzu, Япония), инжектор (Rheodyne 7125, США) с объемом петли 100 мкл, хроматографическую колонку, заполненную карбоксильным сорбентом; фотометрический детектор (Uvicord 2238, LKB, Швеция); цифровой pH-метр (HM-20S, TOA Electronics, Япония) с комбинированным стеклянным электродом GST-5211C и проточной ячейкой. Сигналы детекторов регистрировали с помощью двухканального самописца 2210 (LKB, Швеция).

Сорбенты. Исследовали карбоксильные сорбенты CM-52, MacroPrep 50 CM и MN. Характеристики сорбентов приведены в таблице.

Растворы и реагенты. В качестве стартового раствора для уравновешивания колонок использовали 10 мМ Трис-HCl (Merck, Германия); в качестве элюентов – 1 : 20 или 1 : 50 "Полибуфер-96" (Pharmacia, Швеция), 1–5 мМ растворы уксусной или лимонной кислот. Кислотность подвижных фаз создавали добавлением концентрированной HCl, ионную силу – добавлением рассчитанного количества 2 М NaCl, приготовленного из фиксанала Germed (Германия). Растворы солей металлов готовили из точных навесок нитратов или хлоридов в подкисленной дистиллированной воде. Все препараты имели квалификацию не ниже "ч.д.а.".

Методика эксперимента. Пропускали стартовый раствор при pH 7.1–7.5 до уравновешивания колонки (т.е. до совпадения pH на входе и выходе колонки) и установления постоянной базовой линии УФ-детектора, а затем меняли стартовый раствор на элюент (pH 3.0–3.4) и одновременно регистрировали сигналы pH-метра и УФ-детектора (254 нм). Модельные смеси вводили в колонку либо во время пропускания стартового раствора, либо сразу после замены стартового раствора на элюент. При концентрировании пропускали до 30 мл М раствора Cu^{2+} через колонку, предварительно уравновешенную до pH 7.1, затем снова 10–20 мл стартового раствора – для полного уравновешивания колонки, после чего пропускали элюент и регистрировали сигналы pH-метра и УФ-детектора. Объемная скорость подвижных фаз составляла 1 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Простые элюенты для формирования градиента pH в карбоксильной колонке. Сорбент CM-52, выпускаемый для хроматофокусирования биполярных соединений, состоит из крупнопористых гидрофильных гранул целлюлозы с привитыми карбоксиметильными группами (таблица). Дополнительные поперечные сшивки полимерных цепей обеспечивают механическую прочность частиц CM-52 при работе в хроматографических системах низкого давления. Сорбент устойчив в широком интервале pH (от 2–3 до 10) при высоких концентрациях солей, а также в воде и органических растворителях. Буферная емкость сорбента достаточно высока и постоянна в широком интервале pH, что позволяет использо-

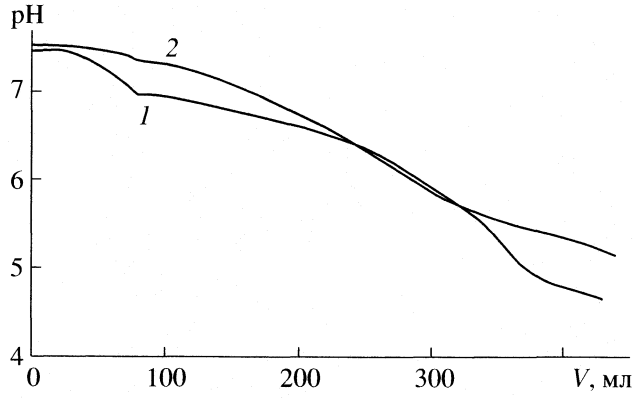


Рис. 1. Формирование нисходящих градиентов pH в колонке, заполненной сорбентом СМ-52 (300 × 9 мм). Стартовый раствор: 10 мМ Трис-HCl (pH 7.5); элюент: *1* – 1 : 20 Полибуфер-96 (pH 3.0), *2* – 0.5 мМ лимонная кислота (pH 3.4), ионная сила подвижных фаз 0.1 (NaCl).

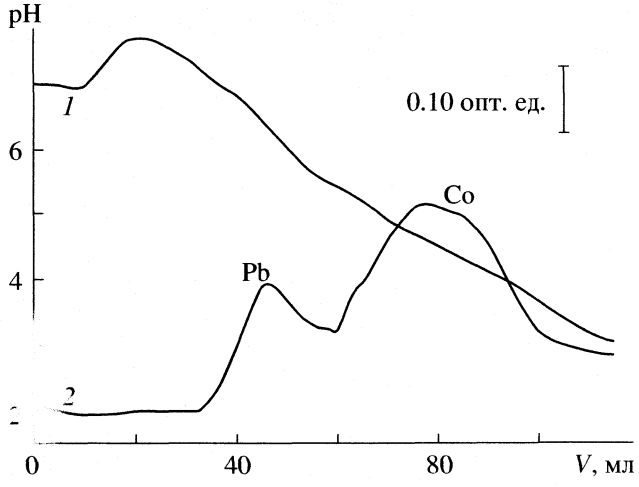


Рис. 2. Разделение модельной смеси 20 мМ Pb^{2+} и 50 мМ Co^{2+} на сорбенте СМ-52 (100 × 4.6 мм). Стартовый раствор: 10 мМ Трис-HCl (pH 7.1); элюент: 1:50 Полибуфер-96 (pH 3.0); ионная сила подвижных фаз: 0.05 (NaCl). Детектирование при 254 нм. Объем пробы 50 мкл; *1* – градиент pH, *2* – хроматограмма смеси.

вать СМ-52 в качестве неподвижной фазы для хроматофокусирования.

Для того чтобы лучше выявить особенности градиента pH при использовании полиамфолитного "Полибуфера" и однокомпонентного элюента на основе лимонной кислоты, на данном этапе работали с препаративной колонкой 300 × 9 мм. Наиболее плавные, линейные нисходящие градиенты pH в карбоксильных колонках формируются при создании достаточно высокой (0.01–0.1) ионной силы в стартовом растворе и элюенте [14]. При таком подходе градиент pH, полученный при использовании 0.5 мМ раствора лимонной кислоты, не уступает сформированному с помощью синтетического полиамфолита "Полибуфер-96", выпускаемого специально для хроматофокусирования. В стартовом буферном растворе и в элюентах создавали ионную силу 0.1 добавлением NaCl. И в случае "Полибуфера-96", и в случае раствора лимонной кислоты наблюдали плавное, практически линейное снижение pH эффлюента от 7.5 до 5.5 (рис. 1). Градиент pH для раствора лимонной кислоты даже получается более плавным при pH < 5.5–5.0, чем для "Полибуфера", вероятно, вследствие более высокой буферной емкости цитратных растворов в этой области. Таким образом, протяженный градиент pH можно сформировать простым элюентом, содержащим только один pH-определяющий (активный) компонент.

Зависимость комплексообразующих свойств сорбента СМ-52 от pH [16] свидетельствует о возможности его применения для разделения ионов металлов в условиях нисходящего градиента.

Разделение ионов металлов на сорбенте СМ-52. Ионы металлов для приготовления модельной смеси выбирали, исходя из данных, полученных при изучении сорбции в статических условиях [16]. С одной стороны, значения pH для 50%-ной сорбции ионов металлов лежат в области от 2 до 3, с другой стороны, количественное извлечение ионов в статических условиях достигается при pH 4–5 (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}) и 7–8 (Cu^{2+}, Pb^{2+}). Таким образом, можно ожидать, по крайней мере, групповое разделение металлов. На рис. 2 приведена хроматограмма модельной смеси Pb^{2+} и Co^{2+} в условиях нисходящего градиента pH, сформированного полиамфолитным элюентом "Полибуфер-96". Аналогичные хроматограммы наблюдали и для других модельных смесей – Cu^{2+} и Zn^{2+}, Cu^{2+} и Cd^{2+}, Pb^{2+} и Cd^{2+}. Пики металлов достаточно широкие, и их полного разделения добиться не удалось – разрешение пиков составило ~0.6, что вызвано низкой эффективностью сорбента вследствие большого размера частиц (таблица). В то же время пики имеют симметричную форму, несмотря на продолжительное удерживание, что подтверждает наличие фокусирующего эффекта [10–12].

При линейном снижении pH в слое сорбента происходит сужение хроматографических зон разделяемых веществ – это и есть фокусирующий эффект [10, 13]. Можно считать разделение селективным: ион Pb^{2+} элюируется при pH 6.5, а Co^{2+} – при pH 4.5; коэффициент селективности α составляет 1.7. Элюирование ионов происходит при более высоких значениях pH, чем можно было ожидать из данных, полученных для сорбции в статических условиях, – видимо, одновременно с разрушением карбоксильных комплексов за счет нисходящего градиента pH имеет место конкурирующее комплексообразование с макромолекулами "Полибуфера".

На профиле градиента наблюдается увеличение pH выше значения стартового раствора, несмотря на создание ионной силы в обеих подвижных фазах. Вероятно, ионная сила (0.05) оказалась недостаточной для устранения "аномального" подъема pH вследствие высокой ионообменной емкости колонки. Повышение ионной силы до 0.1 хотя и позволило получить градиент pH со сглаженным начальным участком, вместе с тем привело и к большему сближению хроматографических пиков. Тем не менее данные условия можно применять для препаративного разделения ионов металлов, например, в сточных водах или при очистке неорганических солей.

Разделение на сорбенте MN. На следующем этапе эксперимента перешли к сорбенту MN, выпускаемому специально для аналитических задач (таблица). Благодаря жесткости матрицы на основе сверхсшитого полистирола, он обладает механической прочностью при высоких давлениях и практически не набухает в большинстве органических растворителей. Частицы сорбента регулярны по форме и имеют узкое распределение по размерам. Ионообменную емкость производитель не сообщает [17], но по результатам кислотно-основного титрования мы оцениваем ее в 3–4 раза ниже, чем для сорбента MacroPrep 50 CM [16]. MN проявляет заметную гидрофобность (за счет свойств матрицы, а также за счет меньшей плотности прививки карбоксильных групп), вследствие чего в подвижные фазы приходится добавлять до 5 об. % ацетонитрила.

Зависимость удерживания ионов металлов на сорбенте MN в изократических условиях в области pH 7.0–3.0 при элюировании уксусной или лимонной кислотами показала его невысокую селективность. Порядок выхода металлов примерно аналогичен наблюдаемому для CM-52: при pH 6.8–6.5 элюируется Pb^{2+}, в области pH 5.6–4.3 выходят Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+}. Наиболее прочно удерживаются Ni^{2+} и Co^{2+} – для их элюирования необходимо pH < 3.5–3.3. Таким образом, в этом случае тоже возможно групповое разделение ионов металлов. В качестве активного компонента элюента для формирования градиента pH использовали лимонную кислоту, тем более что образование цитратных комплексов облегчает УФ-детектирование металлов.

На рис. 3 приведен пример разделения модельной смеси Pb^{2+} и Cu^{2+} (1 : 2). Хроматографические пики достаточно симметричны, как мы и ожидали в результате фокусирующего эффекта; разделение пиков происходит до базовой линии. Коэффициент селективности составляет 4.1. Пик меди более широкий, что связано с ее большей концентрацией в модельной смеси. Градиент pH выходит за 30 мин, что позволяет использовать данные условия для аналитического разделения и определения ионов металлов. Несмотря на малый размер частиц сорбента (5 мкм), более высокой эффективности разделения достичь не удается, вероятно, вследствие заметной гидрофобности поверхности сорбента.

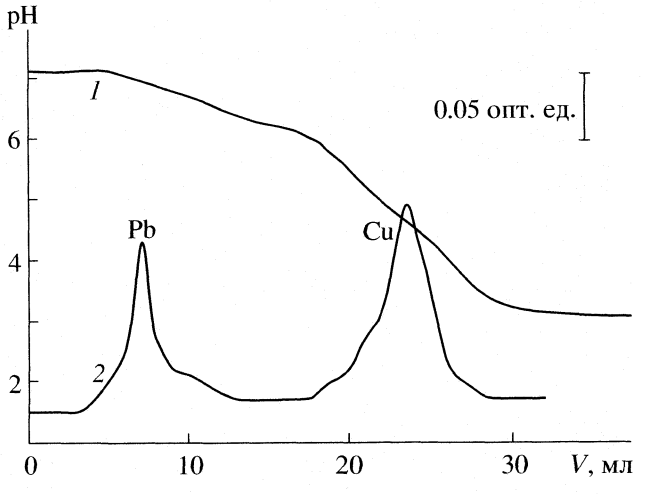


Рис. 3. Разделение модельной смеси 10 мМ Pb^{2+} и 20 мМ Cu^{2+} на сорбенте MN (50 × 4.6 мм). Элюент: 1 мМ лимонная кислота (pH 3.3); ионная сила подвижных фаз: 0.05 (NaCl). Добавка 5 об. % CH_3CN в подвижные фазы. Объем пробы 30 мкл. Остальные условия см. на рис. 2.

Разделение на сорбенте MacroPrep 50 CM. По своим характеристикам сорбент MacroPrep 50 CM занимает промежуточное положение между CM-52 и MN (таблица). Матрица на основе полиметилметакрилата позволяет использовать его в системах с высоким давлением. У MacroPrep 50 CM достаточно высокая ионообменная емкость, постоянные буферные свойства в интервале pH от 7 до 3, а его селективность по отношению к ионам металлов, найденная в статических условиях, выше, чем у MN [16]. Ранее на сорбенте MacroPrep 50 CM было достигнуто разделение Pb^{2+} и Co^{2+} в условиях нисходящего индуцированного градиента pH [15]. При формировании градиента в технике хроматофокусирования, как и в предыдущих случаях, использовали лимонную кислоту с добавками сильного электролита (NaCl). Наиболее плавный, практически линейный градиент pH, выходящий за "разумное время", получили при использовании 0.5 мМ лимонной кислоты и создании ионной силы 0.2 в обеих подвижных фазах (рис. 4).

В выбранных условиях удалось разделить ионы Mn^{2+}, Zn^{2+} и Co^{2+}. Порядок выхода металлов согласуется с рядом констант устойчивости карбоксильных комплексов, а также со значениями pH 50%-ной сорбции, полученными в статических условиях. Хроматографические пики симметричны по форме и имеют практически одинаковую ширину; разделение пиков происходит до базовой

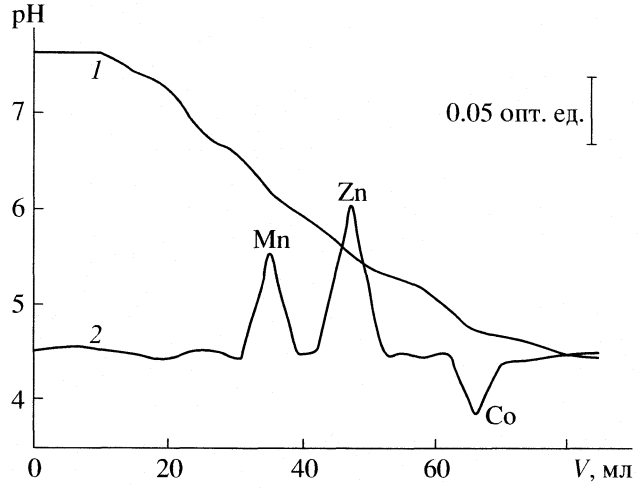


Рис. 4. Разделение модельной смеси Mn^{2+}, Zn^{2+} и Co^{2+} (по 20 мМ) на сорбенте MacroPrep 50 CM (50 × 4.6 мм). Стартовый раствор: 10 мМ Трис-HCl (pH 7.5); элюент 0.5 мМ лимонная кислота (pH 3.4); ионная сила подвижных фаз: 0.2 (NaCl). Объем пробы 50 мкл. Остальные условия см. на рис. 2.

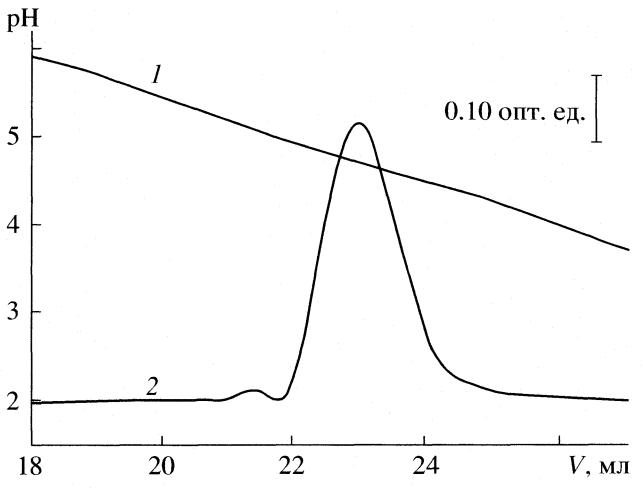


Рис. 5. Концентрирование 2×10^{-5} М Cu^{2+} в условиях нисходящего градиента pH. Сорбент: MN (50 × 4.6 мм); элюент: 1 мМ лимонная кислота (pH 3.3), ионная сила 0.05 (NaCl). Добавка 5 об. % CH_3CN в подвижные фазы. Объем пробы: 30 мл. Остальные условия см. на рис. 2.

линии. Вероятно, вследствие резкого различия в оптической плотности цитратных комплексов, пик Co^{2+} направлен в противоположную сторону (в условиях косвенного фотометрического детектирования). Разделение достаточно селективное: коэффициенты селективности составляют 1.3 и 1.5 соответственно, что вполне достаточно для проведения аналитических измерений. Вместе с тем высокая емкость сорбента MacroPrep 50 CM позволяет использовать его и для препаративного разделения ионов металлов или для концентрирования с последующим определением атомно-абсорбционным или рентгенофлуоресцентным методами.

Концентрирование ионов металлов в условиях градиента pH. Особенность техники хроматофокусирования состоит в возможности предварительного концентрирования разделяемых веществ одновременно с уравновешиванием ионообменной колонки [10, 13]. Концентрирование и разделение ведут на одной и той же колонке, в отличие от других вариантов ионообменной хроматографии [5, 6, 10]. Возможность концентрирования и последующего элюирования изучали на примере ионов Cu^{2+}, поскольку они кинетически лабильны, образуют сравнительно устойчивые комплексы с карбоксильными группами и легко детектируются в виде цитратных комплексов. В качестве сорбента выбрали MN, как обладающего наименьшей ионообменной емкостью. Если концентрирование ионов Cu^{2+} возможно на сорбенте с невысокой емкостью, то на CM-52 и MacroPrep 50 CM, для которых в статических условиях коэффициенты концентрирования составляют 10^2 и более.

Для предварительного концентрирования необходимо перевести все функциональные группы в координационно-активную форму, пропуская стартовый раствор при pH 7.1–7.5. Для того чтобы значение pH на колонке сохранялось при концентрировании на постоянном уровне, в модельном 2×10^{-5} М растворе Cu^{2+} создавали pH 7.1. Абсолютное содержание Cu^{2+} при пропускании 30 мл модельного раствора составляло 6×10^{-7} моль, как и при введении 30 мкл 20 мМ раствора для разделения (рис. 3). На рис. 5 представлены участки хроматограммы и градиента pH, соответствующие элюированию сконцентрированных ионов Cu^{2+}. Наблюдали еще более узкий и симметричный пик Cu^{2+}, чем в условиях разделения (рис. 3). Общее время элюирования хроматографического пика ~3 мин, тогда как в условиях разделения ширина пика у основания составила ~7 мин. Максимум пика выходит при pH 4.6–4.8, как и в случае разделения модельной смеси. Аналогичные результаты получили и на сорбенте MacroPrep 50 CM.

Таким образом, технику хроматофокусирования можно применять для предварительного концентрирования и разделения ионов металлов на карбоксильных сорбентах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05–03–33096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jones P., Challenger O.J., Hill S.J. et al.* // Analyst. 1992. V. 117. № 9. P. 1447.
2. *Challenger O.J., Hill S.J., Jones P.* // J. Chromatogr. 1993. V. 639. P. 197.

3. *Paull B., Foulkes M., Jones P.* // Analyst. 1994. V. 119. № 5. P. 937.
4. *Paull B., Jones P.* // Chromatographia. 1996. V. 42. № 9–10. P. 528.
5. *Jones P., Nesterenko P.N.* // J. Chromatogr. 1997. V. 790. P. 129.
6. *Jones P., Nesterenko P.N.* // Ibid. 1997. V. 789. P. 413.
7. *Федотов П.С., Марютина Т.А., Гребнева О.Н. и др.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 11. С. 1141.
8. *Марютина Т.А., Ракчеев М.А.* // Там же. 2005. Т. 60. № 4. С. 404.
9. *Samczynski Z., Dubczynski R.* // J. Chromatogr. 1997. V. 789. P. 157.
10. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 566.
11. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // Mendeleev Comm. 1994. № 5. P. 174.
12. *Иванов А.В., Кубышев С.С.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 902.
13. *Sluyterman L.A.Ae, Kooistra C.* // J. Chromatogr. 1989. V. 470. P. 317.
14. *Иванов А.В., Вакштейн М.С., Нестеренко П.Н., Хасанова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2241.
15. *Иванов А.В., Вакштейн М.С., Хасанова Е.М., Нестеренко П.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 5. С. 940.
16. *Иванов А.В., Смирнова Н.Ю., Вакштейн М.С., Чернышев И.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
17. Purolite: Strong and Weak Acid Cation Exchangers (WEB-catalogue). http://www.puroliteusa.com / fr–products.htm

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 710–714

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.183+541.118

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) В МЕМБРАНЕ NAFION

© 2007 г. А. А. Петушков, С. М. Шилов, М. В. Пузык, В. Н. Пак

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

E-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

Осуществлен синтез комплексных соединений $EuL_3 \cdot phen$ (где L – бензоилацетон, дибензоилметан, теноилтрифторацетон, phen – 1,10-фенантролин) в перфторсульфоновой мембране. По результатам адсорбционного исследования сделан вывод о стерически затрудненном состоянии комплексов в пространстве пор носителя. Сенсибилизация люминесценции интеркалятов достигнута за счет увеличения заселенности возбужденного $^5D_0$ состояния европия(III), обеспечиваемого переносом энергии с лигандов. Установлено, что адсорбция воды модифицированными мембранами вызывает как тушение, так и активацию люминесценции в зависимости от типа β-дикетонатных лигандов.

Комплексные соединения европия(III) с органическими лигандами на основе β-дикетонов проявляют ярко выраженные люминесцентные свойства благодаря эффективному переносу энергии триплетных состояний лигандов на нижний возбужденный уровень $^5D_0$ трехвалентного европия, с которого происходят излучательные переходы. В ряде работ [1–5] хелаты европия(III) вводили в прозрачные среды с целью получения люминесцентных, светопреобразующих и сенсорных систем. При этом к числу перспективных носителей оптически активных компонентов можно отнести перфторсульфоновые мембраны (ПФСМ) Nafion, обладающие химической стойкостью, развитой пористой структурой и высокой катионообменной емкостью [6–10]. На основе ПФСМ получены и исследованы материалы, включающие комплексы переходных металлов [6–8], ионы уранила [9], красители [10]. Вместе с тем до сих пор не привлекли внимания возможности использования соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве модификаторов ПФСМ. В связи с этим в настоящей работе осуществлен синтез комплексных соединений состава $EuL_3 \cdot phen$ (где L – бензоилацетон (B), дибензоилметан (D), теноилтрифторацетон (T), phen – 1,10-фенантролин) в ПФС-мембранах и исследованы особенности активации и тушения люминесценции полученных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки перфторсульфоновых мембран МФ-4СК отечественного производства, гексагидрат хлорида европия(III) квалификации "ч. д. а." и лиганды B, D, T и phen от "Aldrich". Образцы мембран размером 1 × 3 см и толщиной 0.25 мм очищали кипячением в концентрированной азотной кислоте с последующим тщательным промыванием водой. Качество очистки проверяли по прозрачности мембран в видимой и ближней УФ-области спектра и отсутствию свечения при возбуждении азотным лазером. Модифицирование носителей осуществляли в два этапа. На первом, в соответствии с [11], мембраны выдерживали в течение 5 ч в водном растворе $EuCl_3$ с концентрацией 5×10^{-3} моль/л, а затем удаляли избыток соли из порового пространства путем многократного промывания водой.

При взаимодействии $EuCl_3$ с ПФС-катионитом происходит замещение европием трех протонов сульфогрупп, что обеспечивает заполнение доступной поверхности мембраны катионами Eu^{3+}, близкое предельному ($[Eu^{3+}] = 2.68 \times 10^{-4}$ моль/г [11]). На втором этапе мембраны, модифицированные европием, погружали в 3×10^{-3} М растворы водородных форм β-дикетонов в этаноле, содержащие фенантролин в молярном соотношении phen : L = 1 : 3; раствор подщелачивали до pH 10 и выдерживали в нем мембраны в течение 2 сут. О содержании и составе комплексов в ПФСМ судили по снижению концентрации лигандов в пропиточных растворах, определяемой фотометрически в максимумах поглощения с коэффициентами экстинкции, приведенными в табл. 1. Окончательно промывали мембраны в этаноле, затем в воде и сушили в эксикаторе над оксидом фосфора(V).

Адсорбцию воды мембранами осуществляли в интервале относительного давления пара p/p_0 = = 0.1–0.95, задаваемого эксикаторным методом с использованием растворов серной кислоты.

Спектры поглощения мембран и растворов записывали на спектрофото-метре СФ-2000. Люминесценцию регистрировали при комнатной тем-

пературе с помощью спектрометра СДЛ-2 с ксеноновой лампой мощностью 150 Вт. При этом предварительно высушенные или содержащие заданное количество воды образцы помещали в герметичные кварцевые кюветы. Спектры возбуждения люминесценции снимали в максимуме основной полосы свечения Eu^{3+} (λ_{max} = 612 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав трех комплексов, синтезированных в ПФС-мембранах, близко соответствует ожидаемому мольному соотношению европия, β-дикетона и 1,10-фенантролина (1 : 3 : 1, табл. 2). Наблюдаемые при этом небольшие отклонения экспериментально установленных составов от стехиометрических, по всей видимости, связаны с пространственными ограничениями процесса комплексообразования, действующими в узких порах и полостях носителя тем заметнее, чем больше эффективный размер лигандов (рис. 1). Так, метильная группа бензоилацетона создает меньшие стерические препятствия в процессе комплексообразования, чем трифторидная или фенильная группы соответственно в случае теноилтрифторацетона и дибензоилметана, что отчетливо проявляется в мольном отношении [Eu^{3+}] : [L] соответствующих комплексных интеркалятов (табл. 2). С учетом бидентатности четырех лигандов они занимают восемь координационных позиций центрального атома в составе нейтральных интеркалятов $EuL_3 \cdot$ phen, что можно рассматривать как свидетельство разрыва ковалентных связей европия с носителем в результате протекания комплексообразования в поровом пространстве. При этом прочность закрепления комплексов в мембранах, подтверждаемая сохранением их оптических характеристик после длительного контакта как с водой, так и с этанолом, обеспечивается за счет множественных адсорбционных взаимодействий лигандов с поверхностью стенок пор и полостей носителя.

Отсутствие надежных сведений о параметрах пористой структуры ПФС-мембран оставляет, тем не менее, возможность анализа последствий их модифицирования. В результате синтеза комплексов происходит снижение адсорбционной активности и свободного порового пространства мембран. Подавление адсорбции воды на основных участках изотерм модифицированных образцов определяется гидрофобностью лигандного окружения европия и проявляется значительно во всех случаях (рис. 2). Однако это не препятствует протеканию конденсации воды в области высокого давления пара, что позволяет количественно охарактеризовать резкое сокращение порового пространства мембран (на 57–62%) в результате его заполнения комплексами и оценить эффективный объем, приходящийся на одну формульную единицу интеркалятов. Полученная таким образом величина составила 0.74, 0.75 и 0.80 $нм^3$ для комплексов с B, T и D соответственно, что дает в приближении шаровой модели близкие значения диаметра комплексных частиц $D \sim 1.1$ нм.

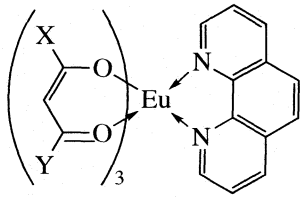
Таблица 1. Максимумы полос (λ_{max}, нм) и коэффициенты экстинкции (ε, л $моль^{-1}$ $см^{-1}$), использованные при фотометрическом определении содержания лигандов (L) в пропиточных растворах

L	λ_{max}	ε
B	309	15256
T	344	42776
D	343	24184
phen	265	29417

Таблица 2. Состав комплексов, синтезированных в ПФС-мембранах

$Q \times 10^4$, моль/г					[Eu] : [L] : [phen]
[Eu]	[B]	[T]	[D]	[phen]	
2.68	8.02			2.73	1 : 2.99 : 1.02
2.68		7.90		2.70	1 : 2.95 : 1.01
2.68			7.71	2.75	1 : 2.88 : 1.03

Несмотря на приближенность проведенной оценки, нельзя не отметить соответствие порядка величины D усредненным значениям поперечных размеров полостей и каналов ПФС-мембран, составляющих в различных моделях ~4–5 нм [6–10]. Указанные размерные параметры могут служить причиной стерических затруднений при формировании комплексов и определять прочность их закрепления в поровом пространстве мембран.



B: X = CH_3, Y =  ;

T: X =  , Y = CF_3;

D: X = Y =  .

Рис. 1. Комплексы $EuL_3 \cdot$ phen европия(III) с бидентатными лигандами.

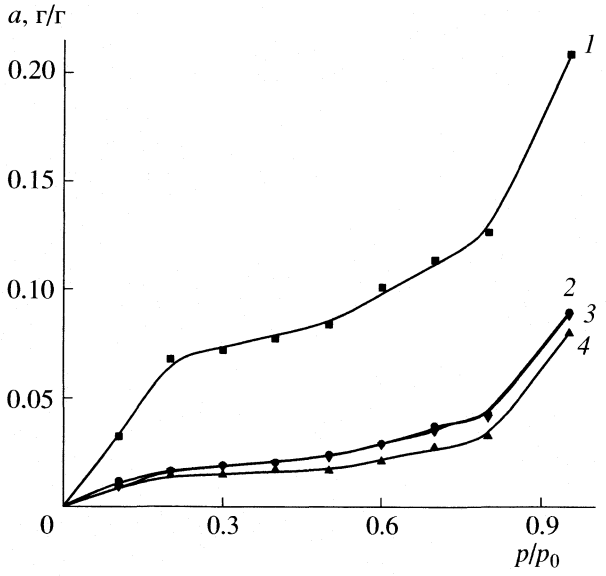


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды исходной перфторсульфоновой мембраной (*1*) и мембранами, модифицированными комплексами $EuL_3 \cdot phen$; L = B(*2*), T(*3*) и D(*4*).

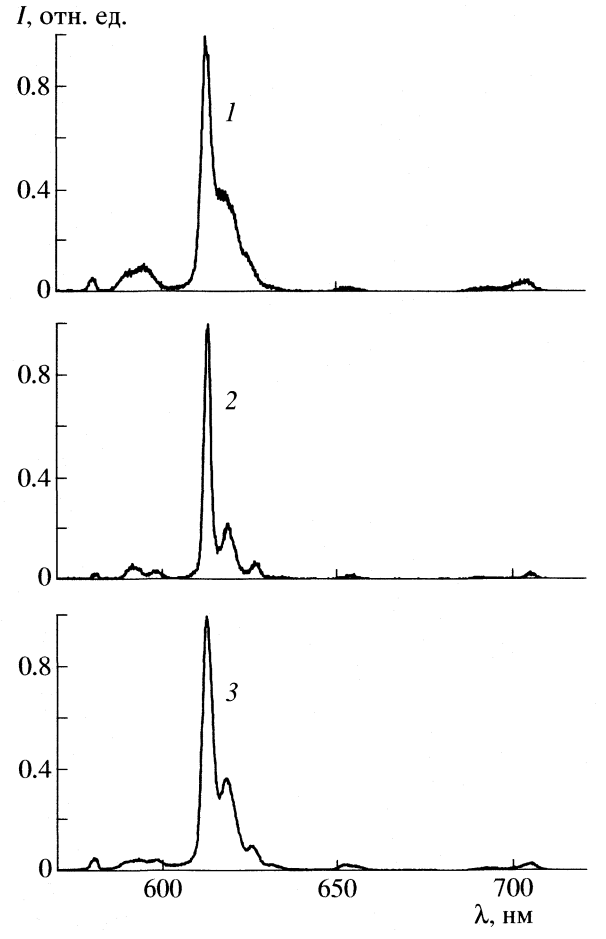


Рис. 3. Спектры люминесценции мембран, модифицированных комплексами $EuL_3 \cdot phen$; L = B(*1*), T(*2*) и D(*3*).

В связи с этим следует отметить, что именно стерические препятствия ограничивают возможность модифицирования мембран путем их непосредственной пропитки растворами комплексов $EuL_3 \cdot phen$; обеспечиваемое таким образом содержание интеркалятов составляет не более 5–7% от достигаемого в результате двухступенчатого синтеза.

Ярко-красное свечение модифицированных мембран при их облучении ксеноновой лампой наблюдается визуально, несмотря на низкую концентрацию включенных комплексов. Положение максимумов фотолюминесценции образцов, высушенных над оксидом фосфора(V), характерно для соединений европия(III) и практически не зависит от типа лигандов (рис. 3), что связано с сохранением ближайшего координационного окружения европия в синтезированных комплексах. Наблюдаемые в спектрах пять основных полос с максимумами 580, 591–598 (дублет), 612–618 (дублет), 652 и 707 нм отвечают серии излучательных электронных переходов из возбужденного состояния $^5D_0$ на основные уровни ^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4) трехвалентного европия [1–5]. Доминирующей является дублетная полоса перехода $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$, называемого сверхчувствительным. О низкой симметрии координационного окружения Eu^{3+} свидетельствует слабое проявление полосы магнитодипольного перехода $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ (дублет 591–598 нм). Регистрируемый в районе 625–627 нм максимум с наибольшей вероятностью отвечает одному из переходов с возбужденного состояния $^5D_1$ [3, 4].

Сенсибилизация люминесценции интеркалированных комплексов органическими лигандами подтверждается отсутствием регистрируемого свечения ионообменно закрепленной формы Eu^{3+}: интенсивность полос $4f \longrightarrow 4f$-переходов европия настолько мала, что они практически не проявляются в спектрах поглощения модифицированных пленок, что делает несущественным их вклад в заселение возбужденных состояний катиона. Что касается эффективности сенсибилизирующего действия β-дикетонов, то она определяется высокими коэффициентами экстинкции $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов и близостью энергии разрыхляющих π^*-уровней к нижнему возбужденному состоянию европия $^5D_0$, обеспечивающей возможность его дополнительного заселения электронами.

Для модифицированных мембран характерны значительное длинноволновое уширение полос и высокая оптическая плотность в области поглощения β-дикетонов в составе интеркалированных комплексов (рис. 4), что не дает возможности выявления в этих случаях максимумов, надежно регистрируемых в спектрах нейтральных водородных форм (HL) лигандов в используемых пропиточных растворах (табл. 1). Наблюдаемые особенности могут быть следствием как существенного поляри-

зующего действия носителя на электронную структуру лигандов, так и особого плотноупакованного состояния комплексов в ограниченном пространстве пор мембран, определяющего интенсивные межмолекулярные взаимодействия.

Надежным свидетельством сенсибилизации красного свечения интеркалятов именно β-дикетонатными лигандами служат спектры возбуждения люминесценции (рис. 5). Хорошо выраженные максимумы при 390, 363 и 419 нм регистрируются в случае комплексов с бензоилацетоном, дибензоилметаном и теноилтрифторацетоном соответственно. Длинноволновое смещение наблюдаемых полос относительно максимумов поглощения свободных β-дикетонов (табл. 1) можно считать закономерным, поскольку в спектрах возбуждения люминесценции с $\lambda_{max} = 612$ нм в основном проявляются $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходы, наиболее активные в заселении $^5D_0$-состояния европия(III). Кроме того, следует иметь в виду указанное выше особое "возмущенное" состояние лигандов в поровом пространстве мембран.

Хорошо известно, что включение молекул воды в координационную сферу катионов (РЗЭ) приводит к тушению люминесценции вследствие безызлучательной деградации энергии возбужденного состояния при его взаимодействии с высокочастотными колебаниями ν_{OH}. Вместе с тем в работах [12, 13] установлена возможность усиления люминесценции некоторых β-дикетонатных комплексов РЗЭ в водно-органических эмульсиях, которую связывают с поляризующим действием воды на лиганды, вызывающим повышение интенсивности $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов. В связи с этим не исключена возможность проявления конкуренции указанных факторов в характере и степени изменения яркости свечения комплексов $EuL_3 \cdot phen$ в мембранах в результате адсорбции воды.

Действительно, вид зависимостей интенсивности основной полосы люминесценции $\lambda_{max} = 612$ нм интеркалированных комплексов от относительной влажности (рис. 6) определяется типом β-дикетона и существенно отличается для трех модифицированных ПФСМ. Активация свечения интеркалированных комплексов $EuB_3 \cdot phen$ в ходе адсорбции может обеспечиваться надежной экранировкой европия лигандами, препятствующей включению воды в его координационную сферу, и значительным усилением лигандных $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов в присутствии воды, наблюдаемым в спектрах возбуждения люминесценции (рис. 5). По мере увеличения влажности регистрируется отчетливое гипсохромное смещение полосы возбуждения, что служит дополнительным подтверждением существенного влияния воды на состояние лигандов.

Отсутствие явно выраженного влияния адсорбции на интенсивность люминесценции мембраны, модифицированной комплексом $EuT_3 \cdot phen$, мо-

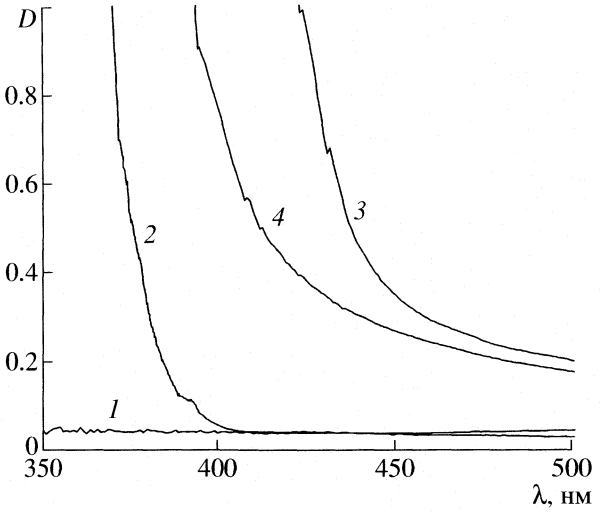


Рис. 4. Спектры поглощения чистой ПФС-мембраны и модифицированной комплексами $EuL_3 \cdot phen$; обозначения см. на рис. 2.

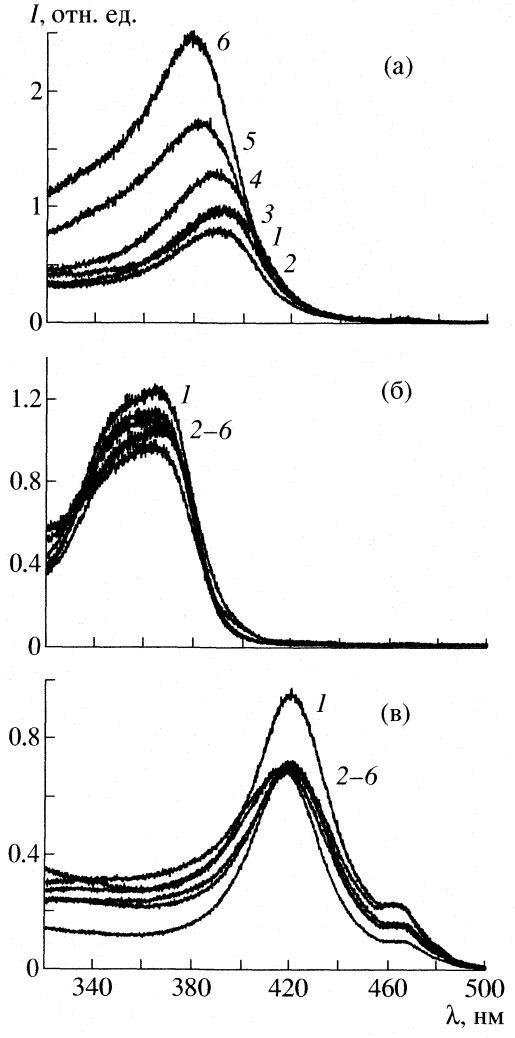


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции мембран $EuL_3 \cdot phen$; L = B(а), T(б) и D(в) при $p/p_0 = 0$ (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.5 (*4*), 0.8 (*5*) и 0.95 (*6*).

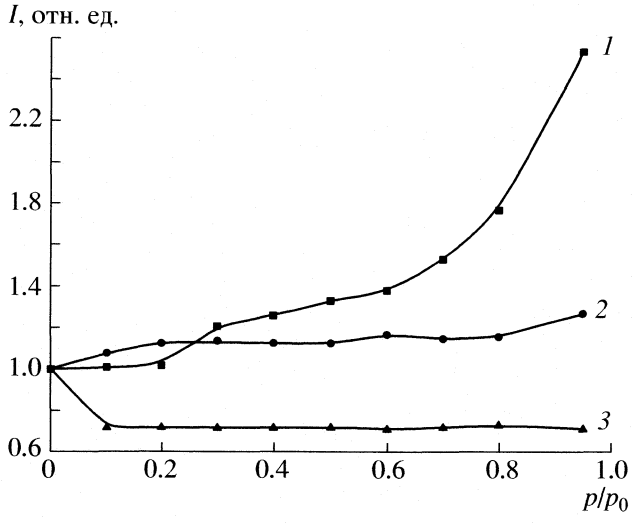


Рис. 6. Зависимости интенсивности сверхчувствительного перехода $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ в спектрах люминесценции комплексов $EuL_3 \cdot$ phen от относительной влажности; *1–3* – см. рис. 3.

жет быть следствием компенсации вкладов воды в процессы активации и тушения, что в целом соответствует характеру спектров возбуждения. В свою очередь, подавление свечения мембраны, включающей $EuD_3 \cdot$ phen, наблюдается уже в начальной стадии адсорбции и проявляется в согласованном снижении интенсивности полос в спектрах люминесценции и ее возбуждения (рис. 5, 6). По всей видимости, доминирующим в этом случае оказывается действие молекул воды, входящих в координационную сферу европия. Снижение эффективности экранировки центрального атома лигандами может быть связано с обсуждаемым выше пространственно затрудненным состоянием крупных комплексных частиц в порах мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parra D.F., Brito H.F., Matos J.D.R., Dias L.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 12. P. 2716.
2. *Kuriki K., Koike Y., Okamoto Y.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2347.
3. *Khalil G.E., Lau K., Phelan G.D., Carlson B. et al.* // Dalton Rev. Sci. Instr. 2004. V. 75. №. 1. P. 192.
4. *Parra D.F., Mucciolo A., Brito H.F., Thompson L.C.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. № 1–2. P. 412.
5. *Nassar E.J., Serra O.A., Calefi P.S. et al.* // Mater. Res. 2001. V. 4. № 1. P. 18.
6. *Li X.H., Wu L. Z., Zhang L.P. et al.* // Chem Comm. 2001. V. 21. № 21. P. 2280.
7. *Mazzetto S.E., de Carvalho I.M.M., Gehlen M.H.* // J. Lumin. 1998. V. 79. № 1. P. 47.
8. *Glenn S.J., Cullum B.M., Nair R.B. et al.* // Analyt. Chim. Acta. 2001. V. 448. № 1. P. 1.
9. *Kelly J.M., Meunier H.M., McCormack D.E. et al.* // Polymer. 1990. V. 31. № 3. P. 387.
10. *Misra V., Mishra H., Joshi H.C., Pant T. C.* // Sensors and Actuators B. 2002. V. 82. № 3. P. 133.
11. *Petushkov A.A., Shilov S.M., Pak V.N.* // J. Lumin. 2006. V. 116. № 1–2. P. 127.
12. *Kazakov V.P., Voloshin A.I., Ostakhov S.S., Shavaleev N.M.* // Mendeleev Comm. 1998. V. 8. № 2. P. 47.
13. *Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2000. V. 134. № 1–2. P. 111.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 715–724

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 543.42

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ И ЗОЛЕЙ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

© 2007 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: pgb@sky.chph.ras.ru

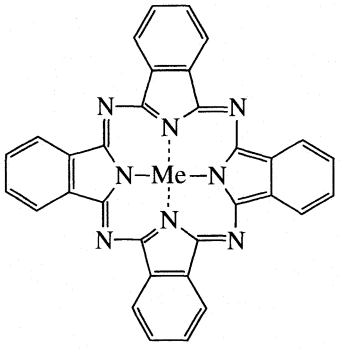
Поступила в редакцию 14.03.2006 г.

Изучены оптические спектры растворов и золей, приготовленных из тонкодисперсного кристаллического фталоцианина меди CuPc. В препарате обнаружена примесь аморфной фазы. Установлено, что аморфная фаза растворяется в диоксане и гептане, образуя молекулярный раствор CuPc; молекулы CuPc абсорбируются пленками полиэтилена, полипропилена, поликапроамида и триацетата целлюлозы. Показано, что оптический спектр молекул CuPc принципиально отличается от спектров частиц пигмента; в нем присутствуют интенсивные электронно-колебательные полосы трех $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов, типичные для ароматических структур, и серия полос, характерных для $n \longrightarrow \pi^*$-электронного перехода с атомов азота (<29000 $см^{-1}$), но не содержит полос поглощения дисперсий красителя, наблюдаемых в видимом диапазоне спектра (400–800 $см^{-1}$). Установлено, что Q-полоса ($\lambda = 670$ нм), трактуемая в литературе как свойство индивидуальных молекул, в действительности принадлежит ассоциированным молекулам CuPc.

Фталоцианин меди CuPc является представителем фталоцианиновых пигментов голубого, синего или сине-зеленого цвета, широко применяемых в технологии крашения [1, 2]. Пленки этих пигментов являются электрическими полупроводниками и фотоэлектропроводниками [3, 4]. Растворы фталоцианинов используют для модуляции излучения рубиновых лазеров в короткие мощные импульсы [5]. Фталоцианины, в особенности CuPc, входят в состав слоев – носителей информации на компьютерных дисках [6, 7]. Кроме того, они рассматриваются как перспективные фотосенсибилизаторы и катализаторы химических превращений [8], средства для фотодинамической терапии раковых заболеваний [7, 9] и сенсорики агрессивных газов типа NO_2 [10]. Молекулы фталоцианинов имеют тесное сходство с порфириновыми группировками, принадлежащими биологически важным соединениям – хлорофиллу и гему, что позволяет их рассматривать в качестве модельных объектов для исследований в области биохимической физики.

Фталоцианин меди CuPc синтезируют обычно путем нагревания динитрила фталевой кислоты с медным порошком, либо фталевого ангидрида с мочевиной, монохлоридом меди и катализатором (например, As_2O_5) в среде трихлорбензола или нитробензола [2, 4].

Как и все незамещенные металлические комплексы фталоцианинов, имеющие химическую формулу



,

CuPc обладает крайне низкой растворимостью в органических жидкостях и воде, образуя в них золи микрокристаллов. Лучшим органическим растворителем для CuPc считается 1-хлорнафталин. Однако и в нем уже при концентрациях порядка 1×10^{-5} моль/л регистрируется образование светорассеивающих микрокристаллов [5, 11]. Голубой, синий или сине-зеленый цвет суспензий, пленок и порошков CuPc обусловлен интенсивными полосами поглощения видимого света в спектральной области 500–800 нм, форма которых зависит от характера упаковки молекул в хромофорных частицах. Как и в случае всех органических соединений – красителей, эти полосы обязаны своим

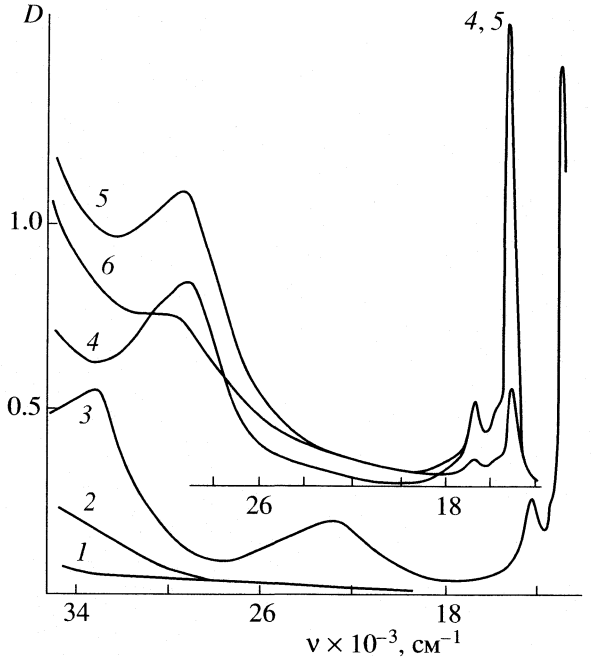


Рис. 1. Спектры диоксана (*1*), концентрированной H_2SO_4 (*2*), желто-зеленого раствора исходного образца CuPc в концентрированной H_2SO_4 (*3*), голубых диоксановых вытяжек (*4–6*) из осадков, полученных водной обработкой растворов CuPc в концентрированной H_2SO_4 (*4*) и 60%-ной H_2SO_4 (*5*, *6*). Спектр (*6*) – трансформация спектра (*5*) через 3 сут.

происхождением плоскому строению молекул и ароматическому сопряжению π-связей. Для молекул всех фталоцианинов характерно наличие так называемого макроцикла из 18-ти сопряженных π-электронов [4].

До настоящего времени принято считать, что относительно узкая интенсивная полоса поглощения видимого света с λ_{max} = 670 нм (14750 $см^{-1}$) у раствора CuPc в диоксане [12] (рис. 1, кривые *4–6*) и 678 нм у раствора CuPc в 1-хлорнафталине [4, 13–15], обозначаемая как Q-полоса, обусловлена фотовозбуждением индивидуальных молекул фталоцианина.

Экспериментальные значения коэффициента экстинкции (λ_{max}) Q-полосы различаются у разных авторов: $\lg\varepsilon_{max}$ = 5.44 [12], 5.1 [13], 5.34 [14]. Это связывают с тем, что в растворах всегда присутствует то или иное количество светорассеивающих микрочастиц CuPc, снижающих точность определения. Как и другие фталоцианины, CuPc относительно легко сублимируется, сохраняя устойчивость в парообразном состоянии даже при 531°C. Q-полоса паров (531°C) CuPc имеет максимум при 657.5 нм (15210 $см^{-1}$) [16], но уширена относительно Q-полосы в его диоксановом и хлорнафталиновом растворах. Сходные Q-полосы наблюдаются также и у парообразных металлофталоцианинов, содержащих вместо меди атомы Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Cr [16].

Проблема цветности и супрамолекулярные агрегаты

Наличие Q-полос у металлофталоцианинов не связано с присутствием ионов металла в молекулах Pc-хелатов, так как в той же спектральной области лежит Q-полоса безметалльного фталоцианина H_2Pc. В парообразном состоянии H_2Pc (503°C) Q-полоса расщеплена на две близко расположенные полосы Q_x ($\lambda_{max, x}$ = 686.0 нм) и Q_y ($\lambda_{max, y}$ = 622.5 нм) с примерно одинаковой интенсивностью [16]. Эти полосы испытывают батохромное смещение при растворении H_2Pc в 1-хлорнафталине: $\lambda_{max, x}$ = = 699.0 нм ($\lg\varepsilon_{max, x}$ = 4.23), $\lambda_{max, y}$ = 665 нм ($\lg\varepsilon_{max, y}$ = 4.19) [14].

Считается, что двойная Q-полоса обусловлена фотовозбуждением индивидуальных молекул H_2Pc, отличающихся более низкой симметрией (D_{2h}) от молекул CuPc (D_{4h}). Пониженная симметрия, в соответствии с данными квантовохимического моделирования, вызывает энергетическое расщепление нижней вакантной молекулярной орбитали на два уровня, что и приводит к появлению двух полос (Q_x и Q_y) [4].

Между тем анализ экспериментальных результатов, опубликованных в работах [5, 17], ставит под сомнение трактовку дублетной Q-полосы спектра H_2Pc как свойства индивидуальных молекул. Согласно [17], перегнанный в вакууме с целью очистки H_2Pc имеет в среде диоксана (290°K) только одну основную Q-полосу с λ_{max} = 670 нм. Данной Q-форме H_2Pc соответствует и одна полоса флуоресценции с $\lambda_{f, max, 1}$ = 677 нм. "Обычные" полосы Q_x и Q_y, принадлежащие $Q_{x, y}$-форме (они в среде диоксана имеют $\lambda_{max, x}$ = 693.0 нм, $\lambda_{max, y}$ = = 657.0 нм), появляются только при облучении диоксанового раствора H_2Pc УФ-светом с λ = 366 нм.

Длительное УФ-облучение H_2Pc в диоксане вызывает полное исчезновение Q-формы, что фиксируется по исчезновению полосы поглощения с λ_{max} = 670 нм и полосы флуоресценции $\lambda_{f, max, 1}$ = 677 нм. Вместо этого в облучаемом диоксановом растворе появляются две интенсивные полосы поглощения с $\lambda_{max, x}$ = 693.0 нм, $\lambda_{max, y}$ = = 657.0 нм и новая полоса флуоресценции с $\lambda_{f, max, 2}$ = 696 нм, принадлежащая $Q_{x, y}$-форме. Последняя обратимо исчезает при нагревании раствора, превращаясь в исходную Q-форму.

Авторы [17] высказали идею, что наблюдаемые под действием света изменения спектра происходят вследствие взаимодействия фотовозбужденных молекул H_2Pc с невозбужденными и что Q-полоса поглощения при 670 нм принадлежит мономерам, а

дублет (Q_x + Q_y) – образующимся под действием УФ-света димерным $Q_{x,y}$-формам H_2Pc.

Исследуя раствор H_2Pc в 1-хлорнафталине, авторы [17] обнаружили иную картину. В этом растворителе спектр поглощения хромофорных частиц при 290°K изначально соответствует $Q_{x,y}$-форме и характеризуется дублетной полосой, сходной с указанной в [14] и имеющей $\lambda'_{max,x}$ = = 703.0 нм, $\lambda'_{max,y}$ = 660.0 нм. Эта же $Q_{x,y}$-форма обладает одной полосой флуоресценции с $\lambda'_{f,max}$ = = 705.0 нм. Нагревание такого раствора вызывает снижение интенсивности полос поглощения и флуоресценции $Q_{x,y}$-формы уже без УФ-облучения, а вместо них появляется полоса поглощения λ'_{max} = 682 нм и полоса флуоресценции $\lambda'_{f,max}$ = = 682 нм, принадлежащие Q-форме H_2Pc. Последние полностью заменяют полосы поглощения и флуоресценции $Q_{x,y}$-формы при температуре 370°K, но обратимо исчезают при охлаждении раствора до 290°K при одновременном полном восстановлении полос исходной $Q_{x,y}$-формы. Описанное явление неоднократно воспроизводится при охлаждении раствора до 290°K и последующем нагревании.

На основании результатов [17] можно заключить, что в диоксане переход H_2Pc из основного состояния Q в состояние $Q_{x,y}$ является эндотермическим и осуществляется за счет энергии поглощенного УФ-света, тогда как обратный переход $Q_{x,y} \longrightarrow Q$ является экзотермическим и протекает с преодолением энергетического барьера благодаря термической активации. В 1-хлорнафталине переход $Q_{x,y} \longrightarrow Q$ является эндотермическим. Он и обратный ему переход $Q \longrightarrow Q_{x,y}$ протекают без поглощения УФ-света достигая термодинамического равновесия.

Факт установленного в [17] обратимого термического перехода $Q_{x,y} \longleftrightarrow Q$ был подтвержден позднее [5] в ходе изучения раствора H_2Pc в 1-хлорнафталине при концентрации H_2Pc, равной 5×10^{-5} моль/л. Авторы [5] оставили без внимания главное утверждение работы [17], что дублетная полоса (Q_x + Q_y) принадлежит димеру H_2Pc, хотя оно противоречит общепринятым представлениям о ее принадлежности мономеру.

При обсуждении обратимых трансформаций спектров растворов H_2Pc надо подчеркнуть, что эти трансформации нельзя объяснить в рамках механизма изомеризации одной мономерной формы в некую другую мономерную форму. Действительно, наблюдаемые в видимом диапазоне спектра одиночная Q-полоса (при 670 нм в диоксане, при 682 нм в хлорнафталине) и дублетная (Q_x + Q_y)-полоса (при 693 и 657 нм в диоксане, при 703 и 660 нм в хлорнафталине) принадлежат частицам красителя [17], чьим фундаментальным свойством является наличие плоских молекул с ароматическим сопряжением 18-и π-электронов в макроцикле [3, 4]. Рассмотренный обратимый спектральный переход происходит в видимом диапазоне, характерном для красителя ароматической природы. Ароматичность хромофоров того и другого типа исключает возможность нарушения структуры фталоцианинового макроцикла. При этом, вполне естественно, должна сохраняться неизменной симметрия молекул H_2Pc (D_{2h}) как у структур $Q_{x,y}$, так и у структур Q с одиночной полосой при 670 нм.

Отмеченная ситуация с обратимым воспроизводством у частиц H_2Pc точно той же Q-полосы, что и у частиц CuPc, имеющих иную симметрию молекул (D_{4h}), резко контрастирует с выводами, основанными на квантовохимических моделях молекул обоих типов. Это, а также сказанное выше, позволяет исключить из рассмотрения механизмы обратимой изомеризации автономных молекул и их фотоиндуцированной димеризации.

Отметим, что механизм фотодимеризации не согласуется и с кинетическими законами вовлеченных в него физических стадий. Действительно, скорость такой димеризации в растворе при реальных низких концентрациях частиц Q и $Q_{x,y}$ должна быть пренебрежимо низкой по сравнению со скоростью дезактивации синглетно-возбужденных молекул с временем жизни $\tau \approx 10^{-8}$ с. Время жизни триплетно-возбужденных молекул H_2Pc и CuPc тоже весьма короткое. Эта величина, установленная методом импульсного фотолиза, при концентрациях 10^{-6}–5×10^{-5} моль/л составляет $\tau_1 = 3.5 \times 10^{-8}$ с [5]. Соответствующая константа скорости дезактивации Т-состояния равна

$$1/\tau_1 = k_1 = 2.8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}.$$

Предполагая наличие дополнительного пути дезактивации $H_2Pc^T + H_2Pc \longrightarrow$ димер (константа скорости k_2), получают

$$1/\tau_2 = k_1 + k_2[H_2Pc],$$

где $[H_2Pc] = 10^{-6}$–5×10^{-5} моль/л.

Принимая значение $k_2 = 10^{10}$ л/(моль · с), соответствующее предельно высокой скорости димеризации (в диффузионном режиме процесса [18]), получают $k_2[H_2Pc] = 10^{10} \times 5 \times 10^{-5}$ с$^{-1}$ = 5×10^5 с$^{-1}$, что значительно меньше k_1. Иначе говоря, вклад фотодимеризации в процесс фотоиндуцированной спектральной трансформации, наблюдаемой в растворе H_2Pc, должен быть пренебрежимо малым.

На основании сказанного, в качестве наиболее вероятного механизма рассмотренных выше обратимых спектральных изменений следует предполагать изомеризацию таких частиц Q и $Q_{x,y}$, которые уже в основном состоянии являются ассоциатами, отличающимися друг от друга по способу взаимной ориентации составляющих их молекул H_2Pc. В простейшем случае такими ассо-

циатами являются димеры, в которых ориентация молекул друг относительно друга (и, соответственно, спектры) изменяется в определенных пределах при смене растворителя, нагревании и фотовозбуждении, и которые способны сохраняться в парообразном состоянии.

Учитывая также, что в диоксане полоса поглощения Q-формы у H_2Pc совпадает с Q-полосой CuPc (λ_{max} = 670 нм), можно предположить, что фталоцианин меди тоже получает характерную для красителя цветность именно благодаря образованию димерных и более крупных молекулярных агрегатов. Вслед за этим предположением следует и то, что оптический спектр поглощения индивидуальных молекул до сих пор оставался неизвестным. Целью настоящей работы было прояснить данную ситуацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фталоцианин меди в виде высокодисперсного порошка (НИОПИК, Москва, производство 1978 г.) хранили в полиэтиленовых пакетах ($m \approx 20$ г) в лабораторных условиях. В качестве растворителей использовали концентрированную серную кислоту марки "ос. ч.", оптически чистые диоксан, гептан, этанол и дистиллированную воду. Оптические спектры растворов и золей CuPc регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS". При необходимости получаемые суспензии фильтровали через бумажные фильтры.

Молекулярную фракцию CuPc выделяли путем абсорбции гептаном из исходного препарата и полимерными пленками из водно-диоксановых золей. Золи готовили смешивая 0.2–0.6 г исходного препарата с 10 мл безводного диоксана, полученную смесь нагревали в течение ~10 мин на водяной бане и после фильтрования смешивали с водой в соотношении 1 : 100. Абсорбцию молекул CuPc из золей осуществляли промышленными пленками полиэтилена низкой плотности и поликапроамида ПК-4, а также приготовленными в лаборатории пленками изотактического полипропилена и триацетата целлюлозы.

В ходе абсорбции одновременно происходит "старение" пересыщенного раствора, выражающееся в агрегации молекул CuPc до частиц, оседающих на дно и поверхность пленок. В связи с этим для получения спектров с большими оптическими плотностями пленки периодически помещали в свежеприготовленные водно-диоксановые растворы CuPc, осуществляя процесс в течение продолжительного времени (несколько недель). При этом оседающий на пленках синий налет удаляли перед регистрацией спектров мыльной водой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры продуктов взаимодействия CuPc с H_2SO_4

Известно, что промышленный синтез CuPc дает сырой продукт в виде относительно крупных кристаллов β-фазы [2]. Для очистки сырого продукта используют методику растворения в 85–100%-ной H_2SO_4 с последующим осаждением CuPc водой. При этом происходит не только очистка от примесей, но также превращение CuPc в неустойчивую α-форму и одновременно диспергирование пигмента.

С целью глубокой очистки пигмент CuPc растворяют в 100%-ной H_2SO_4 и затем осаждают его, добавляя воду до получения 70%-ной кислоты. В таких условиях пигмент осаждается в виде сульфата. Сульфат отфильтровывают и еще раз очищают перерастворением в концентрированной H_2SO_4. Затем пигмент промывают аммиачной водой (до полного удаления H_2SO_4) и водой. Иногда перед очисткой перерастворением в H_2SO_4 пигмент кипятят с разбавленной HCl, удаляя таким образом часть примесей. С целью получения устойчивой β-формы кристаллы α-формы диспергируют в присутствии органических растворителей, например диэтиленгликоля и NaCl [2].

Из приведенного описания следует, что технический фталоцианин не реагирует с концентрированной H_2SO_4 ни путем потери меди, ни путем сульфирования.

С целью выяснения конкретного состава изучаемого препарата были сняты спектры его раствора в концентрированной H_2SO_4 (рис. 1, кривая *3*), а также спектры растворимых в диоксане, этаноле, гептане и воде фракций из осадков, приготовленных действием воды на растворы препарата в H_2SO_4. В частности, на рис. 1 спектры *4*, *5* характеризуют свежие диоксановые экстракты (получены при нагревании на водяной бане) из осадков, выпавших из растворов CuPc в концентрированной H_2SO_4 и 60%-ной H_2SO_4. Здесь же приведен спектр *6* раствора, обладавшего спектром *5*, через 3 сут хранения.

Отметим, что спектр желтовато-зеленого раствора в концентрированной H_2SO_4 (рис. 1, кривая *3*, $c_{CuPc} \approx 4.5 \times 10^{-6}$ моль/л) включает в себя узкую интенсивную Q-полосу с ν_{max} = 12600 $см^{-1}$ (793 нм), ее слабый сателлит с ν_{max} = 14250 $см^{-1}$ (701 нм) и широкие полосы с ν_{max} = 22600 $см^{-1}$ (442 нм) и 32800 $см^{-1}$ (305 нм). Все эти полосы практически совпадают с приведенными в работе [12] и каталоге спектров [15]. Совпадают также и относительные интенсивности полос, хотя оценочные коэффициенты поглощения несколько выше приведенных в [12, 15]. Так, в соответствии с рис. 1, спектр *3*, значения $\lg\varepsilon_{max}$ равны 5.49, 4.6, 4.82 соответственно

для λ_{max} = 793, 442, 305 нм, тогда как в [15] – 5.36, 4.32, 4.73.

Фракция CuPc, перешедшая из осадка в диоксан, придает раствору голубой цвет. Спектр этого раствора (рис. 1, кривые *4*, *5*) имеет интенсивную Q-полосу с ν_{max} = 14900 $см^{-1}$ (670 нм) и полосу Соре с ν_{max} = 29250 $см^{-1}$ (342 нм). Обе указанные полосы принадлежат хромофорным группам, которые чувствительно реагируют на окружающую среду. Так, в парообразном состоянии (при 531°C), диоксане, 1-хлорнафталине, концентрированной H_2SO_4 эти полосы наблюдаются соотвественно при λ_{max} = 657.5 и 325.0 нм [16], 670.0 и 342.0 нм, 678.0 и 350 нм [15], 793–794 и 305 нм [15]. Характерным свойством таких хромофорных групп CuPc в диоксане является то, что они принадлежат частицам, претерпевающим седиментацию. Седиментация фиксируется по снижению интенсивности спектральных полос. Например, через 3 сут хранения раствора спектр *5* на рис. 1 трансформируется в спектр *6*.

Более высокие значения коэффициентов поглощения в максимумах полос у раствора исходного CuPc в концентрированной H_2SO_4 по сравнению с приводимыми в [12, 15], казалось бы, могли быть связаны с присутствием сульфированных молекул фталоцианина. Других ароматических примесей в изучаемом препарате не обнаружено, о чем свидетельствует оптическая "пустота" водно-кислотного слоя, образовавшегося из раствора 0.3 г препарата в 5 мл концентрированной H_2SO_4 после 2 ч его хранения и смешения с 150 мл воды (рис. 2, кривая *1*). Между тем оказалось, что сульфированные молекулы CuPc не имеют полос поглощения света в видимой области спектра.

Наличие сульфированных молекул CuPc действительно было обнаружено в недостаточно полно отмытых водой осадках, выделенных из сернокислых растворов, при экстракции гептаном (рис. 2, кривая *2*), этанолом (рис. 2, кривые *3*, *5*), диоксаном (рис. 2, кривые *4*, *6*). Здесь спектры *2–4* относятся к экстрактам из осадков, полученных после хранения сернокислого раствора CuPc в течение 2 ч, а спектры *5*, *6* – к полученным после 7 сут хранения.

Тщательная промывка водой осадка перед его обработкой органическими растворителями приводит к полной потере сульфированных молекул. Последние, как видно из рис. 2, обладают $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходами с характерной для ароматических соединений электронно-колебательной структурой. Эта структура проявляется наиболее четко у экстрактов, полученных после кратковременной (2 ч) выдержки сернокислого раствора. Длительной хранение снижает разрешение электронно-колебательной структуры спектров и вызывает батохромное смещение полос поглощения. Такое

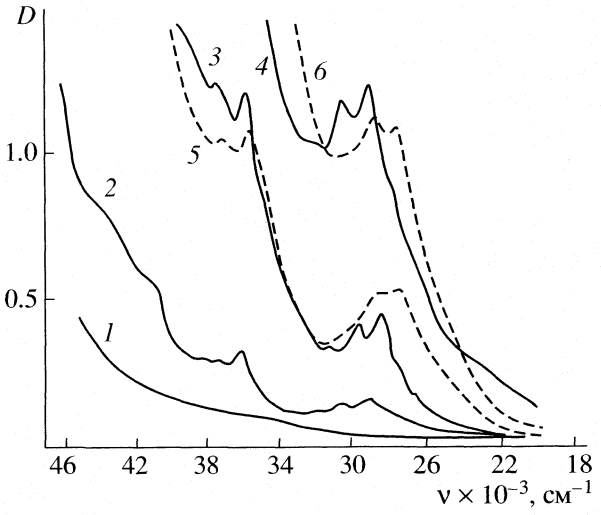


Рис. 2. Спектры водно-кислотного слоя над осадком, образовавшимся после 2 ч хранения раствора 0.3 г исходного образца CuPc в 5 мл концентрированной H_2SO_4 и смешения этого раствора с 150 мл воды (*1*); гептановой (*2*), этанольной (*3*), диоксановой (*4*) вытяжек из осадка, выделенного водой после 2 ч хранения раствора CuPc в концентрированной H_2SO_4; этанольной (*5*) и диоксановой (*6*) вытяжек из осадка, выделенного водой после 7 сут хранения раствора CuPc в концентрированной H_2SO_4.

смещение выражено наиболее сильно у низкочастотного $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода.

Наблюдаемое влияние времени хранения сернокислого раствора можно объяснить ростом степени сульфирования молекул CuPc. Отметим, что принадлежность спектра *5* на рис. 2 сульфированным молекулам CuPc однозначно подтверждается тем, что после испарения спирта из раствора (≈10 мл) на дне сосуда образовались кристаллики синего цвета в форме дендритов. Таким образом, за окраску пигмента ответственны не автономные молекулы, а их кластеры.

Сульфированные молекулы отсутствуют в водно-кислотном слое (рис. 2, кривая *1*), остающемся после осаждения кристаллической α-фазы. Это можно объяснить их захватом в ходе флокуляции и образования осадка. Тщательная промывка осадков водой приводит к полной потере сульфированных молекул. Вместе с тем на промежуточных стадиях промывания осадков водные порции тоже содержат сульфированные молекулы CuPc. Соответствующие спектры водных растворов приведены на рис. 3, кривые *1*, *2*.

Отсутствие Q-полос у сульфированных молекул CuPc (спектры на рис. 2 и рис. 3) установлено впервые. Это можно связать с тем, что технология производства фталоцианина включает в себя стадии с тщательной очисткой пигмента, при которой происходит полная потеря сульфированного мономера CuPc.

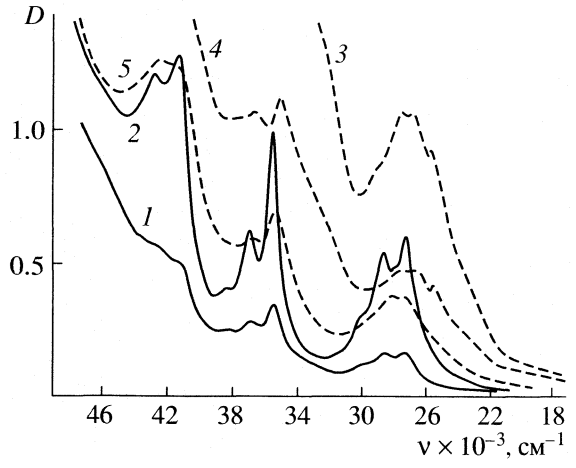


Рис. 3. Спектры водных вытяжек сульфированных молекул CuPc из осадков, выделенных водой из раствора исходного образца CuPc в концентрированной H_2SO_4 после 7 дней хранения (*1*, *2*); разбавленных в серной кислоте порций сернокислотного экстракта растворенной в гептане фракции исходного образца CuPc (*3*, *4*); разбавленного в 20 раз водой того же сернокислотного экстракта (*5*).

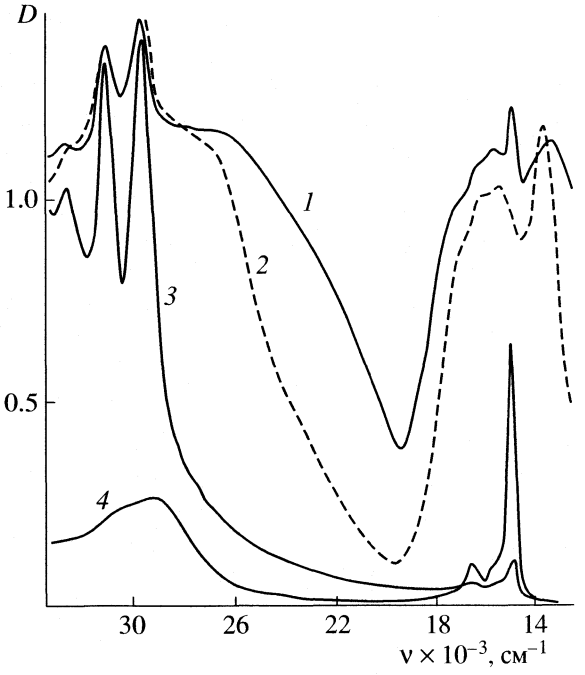


Рис. 4. Спектры не фильтрованных синих суспензий, полученных смешением 2.3 мг исходного препарата CuPc с 10 мл диоксана (*1*, *2*); слабо-голубого диоксанового раствора, полученного из суспензии 20 мг исходного препарата в 10 мл диоксана после фильтрования через плотный фильтр (*3*); голубого раствора пигмента в диоксане, полученного в результате экстракции и фильтрования осадка α-формы, выделенного водой из раствора CuPc в концентрированной H_2SO_4 (*4*).

Образование сульфированных молекул, спектры которых представлены на рис. 2 и 3, свидетельствует о наличии в изучаемом фталоцианине аморфной сульфирующейся фракции.

Наличие в исходном препарате CuPc аморфной фракции подтверждают опыты, проведенные с золями в диоксане, а также растворами молекул CuPc в полимерных пленках и гептане.

Спектры золей в диоксане

Наличие аморфной фракции в исходных препаратах CuPc обнаруживается по ее способности растворяться в диоксане с образованием истинного мономерного раствора. Спектр мономера отличается от спектра хромофорного золя CuPc, во-первых, индивидуальной электронно-колебательной структурой, во-вторых, отсутствием характерных для хромофорных частиц полос поглощения в видимой области спектра (рис. 1, кривые *1–3*).

На рис. 4 спектр *1* относится к нефильтрованному свежеприготовленному золю (синего цвета) 2.3 мг исходного препарата в 10 мл диоксана, полученному при температуре ~20°C. После 20 ч хранения эта же суспензия изменяет свой спектр (рис. 4, кривая *2*). Изменение захватывает главным образом область частот с $\nu < 26000$ см$^{-1}$. Оно связано с уменьшением мутности из-за седиментации светорассеивающих частиц, а также с полным исчезновением Q-полосы ($\nu_{max} = 14900$ см$^{-1}$, $\lambda_{max} = 670$ нм). В то же время электронно-колебательные полосы в области $\nu > 28000$ см$^{-1}$ практически не изменяют своей интенсивности. Следует отметить, что нагревание состаренного золя на водяной бане ~5 мин восстанавливает Q-полосу, но после охлаждения она снова довольно быстро исчезает.

Седиментация сопровождается перекристаллизацией, в результате которой в спектре проявляются полосы поглощения микрокристаллов β-модификации (рис. 4, кривая *2*, полосы с максимумами 13800 см$^{-1}$ (724 нм) и 15600 см$^{-1}$ (640 нм) [19].

В ходе дальнейшего старения золя интенсивность полос поглощения β-формы медленно уменьшается. Уменьшается и интенсивность электронно-колебательных полос ($\nu > 28000$ см$^{-1}$), но значительно медленнее.

Спектр *3* на рис. 4 относится к золю, полученному нагреванием 20 мг препарата CuPc в диоксане на водяной бане (≈3 мин) с последующим фильтрованием через плотный бумажный фильтр. В этом случае наблюдают интенсивные электронно-колебательные полосы в области $\nu > 28000$ см$^{-1}$, которые мы приписываем мономеру CuPc, и очень слабую Q-полосу. В ходе длительного старения (две недели) малоинтенсивный пик Q-полосы полностью исчез, однако интенсивность электронно-ко-

лебательных полос мономера (при 29550 $см^{-1}$, 31000 $см^{-1}$, 32500 $см^{-1}$) снизилась лишь наполовину.

В целях сопоставления на рис. 4 приведен спектр с Q-полосой "чистых" частиц золя (Q-частиц), находящихся в диоксане (кривая *4*). Он получен из α-формы CuPc, осажденной из концентрированной H_2SO_4 и тщательно промытой водой. Полосы поглощения частиц золя в этом растворе снижаются значительно медленнее, чем полосы таких же частиц, находящихся в смеси с коллоидной суспензией.

Следует отметить, что хромофорные Q-частицы исчезают быстрее при наличии микрокристаллов. Это связано, вероятно, с адсорбцией Q-частиц на поверхности микрокристаллов. Энергия такой адсорбции невелика, так как при нагревании Q-частицы снова переходят в раствор. Что касается энергии адсорбции индивидуальных молекул CuPc на микрокристаллах, то она совсем незначительна, так как молекулярные полосы поглощения при этом практически не изменяют интенсивности.

Спектры молекул CuPc, абсорбированных полимерными пленками

Эксперименты по абсорбции молекул CuPc полимерными пленками проводили с применением водно-диоксановых суспензий, обладающих достаточно высоким пересыщением в отношении молекул. Ранее подобная методика была использована для исследования закономерностей абсорбции гидрофобного антрацена [20]. При этом получены спектры мономера CuPc в расширенном спектральном диапазоне.

Характерные спектры пленок полиэтилена (ПЭ, толщиной 40 мкм) и поликапроамида (ПК-4, толщиной 70 мкм), содержащих абсорбированные молекулы CuPc в количестве, далеком от насыщения, приведены на рис. 5, кривые *3* и *4* соответственно. Спектр поглощения свежеприготовленного водно-диоксанового пересыщенного раствора CuPc-молекул, полученного из 0.6 мг исходного порошка и использованного при абсорбции полиамидом, приведен на рис. 5, кривая *5*. Абсорбция пленками полиэтилена осуществлялась из растворов с меньшей степенью пересыщения.

Представленные на рис. 5 спектры *3–5* молекул CuPc в пленках обладают электронно-колебательной структурой, напоминающей структуру полос в низкочастотной области УФ-поглощения антрацена. У антрацена эти полосы соответствуют $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходу, поляризованному вдоль короткой оси молекулы. В то же время поляризованный вдоль длинной оси молекулы $\pi \longrightarrow \pi^*$-переход не имеет такой характерной структуры, и соответствующая полоса отличается значительно более высокой интенсивностью [21]. В отличие от антрацена, на спектрах рис. 5 наблюдают

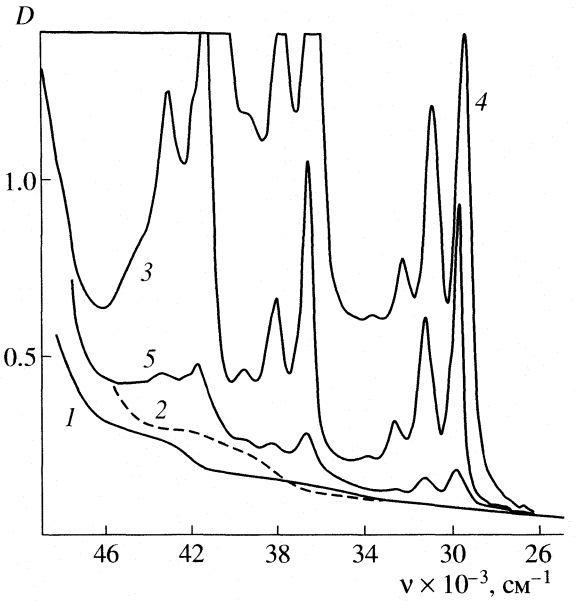


Рис. 5. Спектры пленки ПЭ толщиной 40 мкм (*1*), пленки ПК-4 толщиной 70 мкм (*2*); пленки ПЭ (*3*) и ПК-4 (*4*) с абсорбированными молекулами CuPc; свежего пересыщенного CuPc-молекулами водного раствора, приготовленного из суспензии 0.6 г исходного препарата в 10 мл нагретого диоксана после фильтрования и смешения с 400 мл воды.

три серии электронно-колебательных полос с примерно одинаковой интенсивностью, что свидетельствует о наличии у молекул CuPc трех $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов в регистрируемом спектральном диапазоне.

Опыты показали, что аналогичная электронно-колебательная структура характерна также для спектров молекул CuPc, абсорбированных из водно-диоксановых растворов пленками полипропилена (ПП) и триацетата целлюлозы (ТАЦ). Установленные по этим спектрам частоты максимумов полос находятся на расстоянии друг от друга 1400–1450 $см^{-1}$ (таблица).

Следует отметить, что абсорбция сопровождается более или менее интенсивным образованием на пленках синего налета из микрокристаллов, который удаляли перед регистрацией спектров сорбата мыльной водой. Собственный спектр налета включает в себя две относительно широких полосы поглощения в видимом диапазоне: более интенсивную с ν_{max} = 16400 $см^{-1}$ (610 нм) и менее интенсивную с ν_{max} = 14400 $см^{-1}$ (694 нм), что характерно для кристаллической α-модификации [19, 22–24].

При длительной абсорбции концентрация молекул CuPc в пленках достигала величины, превышающей их концентрацию в пересыщенных жидких растворах на несколько порядков. Такой эффект концентрирования гидрофобных ароматических молекул, абсорбируемых из водно-орга-

Максимумы полос поглощения молекул фталоцианина меди в разных средах

$\pi \longrightarrow \pi^*$-переход	ν_{max}, $см^{-1}$
	Гептан
1	29950, 31400, 32800, 34200
2	36750, 38200, 39600
3	41700, 43250
	Вода
1	29800, 31250, 32750
2	36750, 38200, 39600
3	41750, 43350
	ПЭ
1	29700, 31100, 32500, 33900
2	36500, 38000, 39500
3	41350, 43000, 44600
	ПП
1	29750, 31200, 32650
2	36600, 38100, 39500
	ТАЦ
1	29500, 30950, 32400, 33800
2	36450, 37000, 39350
	ПК-4
1	29500, 31000, 32350, 33750
2	36300, 37800, 39400

нических смесей, принципиально отличается от равновесного распределения гидрофобных ароматических молекул между пленками и безводными растворителями [20].

Спектр раствора CuPc в гептане

Присутствующая в исследуемом препарате CuPc аморфная фракция растворяется с образованием индивидуальных молекул CuPc также и в неполярном гептане.

Наиболее концентрированный раствор получен нагреванием 0.8 г исходного препарата в 10 мл гептана на водяной бане с последующим фильтрованием. Его спектр представлен на рис. 6, кривая *1*. Кривые *2*, *3* соответствуют гептановым растворам, разбавленным в 60 и 150 раз соответственно.

Следует подчеркнуть, что в гептане не растворяются ни кристаллические фракции, ни Q-частицы, так как после фильтрования исходного золя получается совершенно бесцветный раствор, не имеющий никаких полос поглощения в видимой области спектра. Это свидетельствует в пользу того, что Q-частицы пигмента, наблюдаемые в диоксановых растворах, образуются вследствие растворения кристаллической α-модификации CuPc.

Обращаясь к спектрам на рис. 6, следует отметить, во-первых, наличие тех же трех $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов с электронно-колебательными полосами, что и в случае полимерных пленок с абсорбированными молекулами CuPc (см. таблицу). Во-вторых, на спектре *1* четко видна серия узких пиков, расположенных на низкочастотном склоне первой $\pi \longrightarrow \pi^*$-полосы и имеющих максимумы при частотах 27000, 27700, 28050, 28850 $см^{-1}$. Эти пики имеют очень низкую интенсивность по сравнению с $\pi \longrightarrow \pi^*$-полосами. Низкая интенсивность и близкие расстояния между указанными максимумами (соответственно 700, 350, 550 $см^{-1}$) характерны для электронно-колебательных полос у $n \longrightarrow \pi^*$-перехода электрона с атомной (несвязывающей) орбитали азота, встроенного в ароматический цикл [21, 25]. Например, у пиразина, чья молекула является шестичленным кольцом с двумя атомами азота в 1,4-положениях, расстояния между четырьмя низкочастотными пиками $n \longrightarrow \pi^*$-перехода равны 600, 600, 500 $см^{-1}$, а у пиримидина (два азота 1,3-положениях кольца) – 600, 400, 700 $см^{-1}$ [21].

Исходя из сказанного и учитывая коэффициенты экстинкции, приведенные в [21] для максимумов полос пиразина (1040 л/(моль см)) и пиримидина (325 л/(моль см)), провели оценку коэффициента экстинкции для максимума низкочастотной $\pi \longrightarrow \pi^*$-полосы (29950 $см^{-1}$) поглощения индивидуальных молекул CuPc. При этом, усреднив указанные коэффициенты $n \longrightarrow \pi^*$-полос, получили значение 680 л/(моль см), которое соотносится с двумя атомам азота, имеющимися в ароматических кольцах пиразина и пиримидина. В макроцикле молекулы CuPc таких атомов четыре, поэтому для $n \longrightarrow \pi^*$-перехода в молекуле CuPc оценочное значение удваивается: $\varepsilon_{max} = 1360$ л/(моль см). Наиболее выделяющийся пик с $\nu_{max} = 27700$ $см^{-1}$ (рис. 6, кривая *1*) соотносится с максимумом $n \longrightarrow \pi^*$-полосы. Пользуясь методом базисной линии, находят оптическую плотность этого пика $D \approx 0.17$. Учитывая далее, что спектр *2* на рис. 6 получен путем разбавления исходного раствора (спектр *1*) в 60 раз, и предполагая выполнение закона Ламберта–Бера, получают для спектра *1* значение $D_{29950} = 55.2$. В соответствии с этим $\varepsilon_{29950}/\varepsilon_{27700} = D_{29950}/D_{27700} = 324.7$ и $\varepsilon_{29950} \approx 440000$ л/(моль см).

В дополнение к сказанному выше следует отметить эффект батохромного смещения полос поглощения у молекул CuPc в полимерных пленках относительно гептанового раствора. Наиболее сильное смещение (на 250–500 $см^{-1}$) наблюдается у полос первого $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода (таблица). (Аналогичный эффект наблюдался ранее при абсорбции молекул антрацена [20].) Исходя из спектральных свойств частиц, растворенных в гепта-

не и в полимерных пленках, можно заключить, что этими частицами являются индивидуальные молекулы CuPc. π-электроны этих молекул принадлежат гетероциклическому ароматическому (тетраазапорфириновому) макроциклу. Дополнительное подтверждение такому выводу получено в опытах по сульфированию молекулярной фракции, спектр которой представлен на рис. 6, кривая *1*.

Сульфирование растворенных в гептане (объем 6 мл) молекул осуществляли в сообщающемся с воздухом сосуде, содержащем слой (6 мл) концентрированной H_2SO_4. Одновременно шла экстракция, закончившаяся через 1.5 месяца в результате полного испарения гептана. В итоге образовался сернокислый раствор продукта темно-бурого цвета. На рис. 3 приведены спектры *3*, *4* продукта сульфирования CuPc, соответствующие разной степени разбавления концентрированной серной кислотой. Здесь же спектр *5* характеризует раствор того же продукта, но разбавленного в 20 раз водой. Под влиянием воды, как видно, проявляется спектр *5* с тремя $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходами, чьи полосы батохромно смещены относительно полос раствора CuPc в гептане. Вместе с тем они по своему положению полностью совпадают с полосами предельно сульфированных молекул CuPc из тех осадков, которые были выделены с помощью воды из раствора исходного препарата в концентрированной H_2SO_4 (рис. 3, кривые *1*, *2*). Тот же спектр *5* на рис. 3 имеет практически полное сходство и со спектром этанольного раствора предельно сульфированных молекул CuPc (рис. 2, кривая *5*).

На основании спектров продукта сульфирования можно заключить, что сернокислый экстракт молекул CuPc из гептана (спектры *3*, *4* на рис. 3) представляет собой раствор сульфатов предельно сульфированных молекул CuPc. Разбавление водой смещает обратимую реакцию образования сульфатов в направлении гидролизованной формы, каковой являются сульфированные молекулы CuPc, не имеющие протонированных атомов азота тетраазапорфиринового цикла.

Таким образом, индивидуальные молекулы CuPc сочетают в себе способность ароматических соединений вступать в реакцию сульфирования со способностью ароматических азинов образовывать сульфаты. В то же время ни кристаллические формы CuPc, ни Q-частицы не вступают в реакцию сульфирования. Неспособность сульфироваться Q-частиц можно объяснить тем, что эта реакция идет через промежуточный σ-комплекс. При этом атакуемый электрофильным агентом атом углерода изменяет гибридизацию своих атомных орбиталей (sp^2 на sp^3). Одновременно изменяется геометрия кольца, которое теряет свое плоское строение. По всей видимости, энергия межмолекулярного взаимодействия в димерных

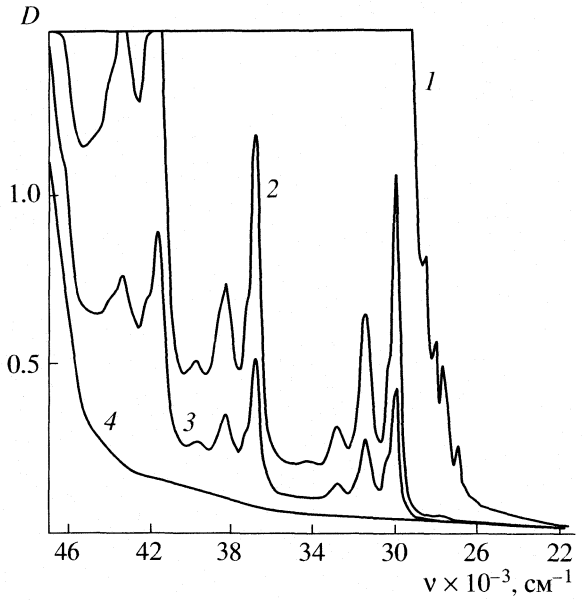


Рис. 6. Спектры гептанового раствора молекул CuPc, полученного нагреванием 0.8 г исходного препарата в 10 мл гептана на водяной бане с последующим фильтрованием (*1*); того же раствора, разбавленного гептаном в 60 раз (*2*) и 150 раз (*3*); гептана (*4*).

Q-частицах настолько велика, что исключает возможность перехода ароматических молекул CuPc в состояние неплоского σ-комплекса. (О значительной энергии межмолекулярного взаимодействия у Q-частиц свидетельствует и то, что они сохраняются как таковые даже в парообразном состоянии при 530°C.)

В заключение следует подчеркнуть, что описанные здесь свойства индивидуальных молекул CuPc были обнаружены на препарате, хранившемся длительное время. В условиях хранения в замкнутом объеме неизбежно протекает, хотя и медленно, сублимация молекул в сочетании с их адсорбцией на поверхности микрокристаллов препарата. В результате этого на микрокристаллах образуется слой аморфной фазы, способной растворяться в органических жидкостях. Содержание аморфной фазы относительно невелико, и, как оказалось, ее можно полностью удалить при кипячении препарата в диоксане с обратным холодильником, не снижая при этом существенно массы взятого образца.

Таким образом, во-первых, возникает вопрос о специфической природе межмолекулярных взаимодействий в ассоциатах молекул CuPc. Во-вторых, очевидно, что проблема цветности фталоцианинов ждет своего решения. Из данной работы следует, что эту проблему уже нельзя сводить к свойству непосредственно индивидуальных молекул пигментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Неницеску К.Д.* Органическая химия, II. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. *Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А.* Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1972.
3. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
4. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988.
5. *McVie J., Sinclair R.S., Truscott T.G.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. II. 1978. № 10. P. 1870.
6. *Кудрик Е.В., Николаев И.Ю., Шапошников Г.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 2062.
7. www.rambler.ru. Фталоцианин.
8. *Ениколопян Н.С., Богданова К.А., Аскаров К.А.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 20.
9. *Гиренко Е.Г., Борисенкова С.А., Калия О.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 7. С. 1137.
10. *Пахомов Г.Л., Шапошников Г.П., Спектор В.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 236.
11. *Stillman M.J., Thomson A.J.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. II. 1974. № 5. P. 805.
12. *Евстигнеев В.Б., Красновский А.А.* // Докл. АН СССР. 1947. Т. 58. № 7. С. 1399.
13. *Whalley M.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 866.
14. *Assour J.M., Harrison S.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 3. P. 651.
15. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог / Под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: МНПО НИОПИК – НИИТЭХИМ, 1989.
16. *Edwards L., Gouterman M.* // J. Molec. Spectroscopy. 1970. V. 33. № 2. P. 292.
17. *Шмутцлер К., Лялин Г.Н., Теренин А.Н.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 147. № 1. С. 147.
18. *Колдин Е.* Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966.
19. *Lucia E.A., Verderame F.D.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 6. P. 2674.
20. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
21. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
22. *Harrison S.E., Ludewig K.H.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 1. P. 343.
23. *Abkowitz M., Monahan A.R.* // Ibid. 1973. V. 58. № 6. P. 2281.
24. *Мешкова Г.Н., Вартанян А.П., Сидоров А.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 2. С. 262.
25. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 725–731

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.53,535.33,577.35.085

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ БИОТКАНЕЙ МЕТОДОМ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИИ

© 2007 г. Д. А. Зимняков*, А. П. Свиридов**, Л. В. Кузнецова*, С. А. Баранов***, Н. Ю. Игнатьева***, В. В. Лунин***

*Саратовский государственный университет

**Институт проблем лазерных и информационных технологий, Троицк Московской области

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

E-mail: zimnykov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.

Представлены результаты исследований статистических характеристик динамических спекл-полей, возникающих при рассеянии когерентного излучения хрящевой тканью в процессе ее термической модификации лазерным излучением. Предложен метод определения энергии активации термически индуцированных процессов структурной модификации рассеивающих центров с использованием анализа индекса мерцаний рассеянного излучения. Для хрящевой ткани получено значение энергии активации ≈63 кДж/моль, что предположительно связано с конформационными переходами в подсистеме протеогликановых агрегатов.

Перспективным направлением современной лазерной медицины является локальная гипертермия биотканей лазерным излучением [1, 2]. В зависимости от требуемого терапевтического эффекта реализуются различные режимы воздействия, при которых повышение температуры тканей может варьироваться от доли градуса до нескольких сотен градусов. Одним из примеров лазерной гипертермии, успешно применяемой на практике, является коррекция формы хрящевых тканей в результате объемного нагрева лазерным излучением [3, 4]. Оптимальные условия изменения формы достигаются при температуре ~333–343 K. При осуществлении процедур важно контролировать динамику модификации хрящевой ткани, чтобы исключить возможные необратимые изменения. Эти изменения могут произойти в результате частичной денатурации коллагенового матрикса – одной из основных составляющих хряща. Механизм изменения формы хрящевой ткани модификации до сих пор остается дискуссионным. При объяснении этого явления, в частности, рассматривалась возможность диссоциации гидратных комплексов протеогликанов с образованием "свободной" воды [5, 6].

Одним из возможных подходов к исследованию кинетики процессов термической модификации биологических тканей является применение различных методик с использованием динамического рассеяния света. В условиях многократного рассеяния когерентного излучения на локальных флуктуациях плотности (и, соответственно, диэлектрической проницаемости) в зондируемой случайно-неоднородной нестационарной среде, играющих роль рассеивающих центров, проявляется хорошо известный эффект стохастической пространственно-временной модуляции интенсивности рассеянного света (формирование динамических спекл-полей). Взаимосвязь спектральных и корреляционных характеристик временных флуктуаций интенсивности регистрируемых спекл-полей с динамическими параметрами зондируемой среды (в частности, средней скоростью рассеивающих центров в случае их направленного движения или коэффициентом диффузии в случае их броуновского движения) является основой ряда методов когерентно-оптического зондирования случайно-неоднородных сред, успешно используемых на протяжении последних 30 лет для различных биологических, медицинских и технических приложений. В частности, корреляционный анализ флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного взвесями и суспензиями частиц, широко используется в настоящее время для исследования динамики частиц, равно как и определения их размерных характеристик [7–9].

Различные модификации спекл-метода полного поля, базирующегося на статистическом и спектральном анализе пространственно-временных флуктуаций яркости спекл-модулированных изображений зондируемых объектов, с успехом применялись для исследования динамических изменений, происходящих в биологических объектах [10–12], в том числе и для мониторинга микроциркуляции крови в поверхностных слоях биотканей [13–18]. Один из вариантов спекл-метода

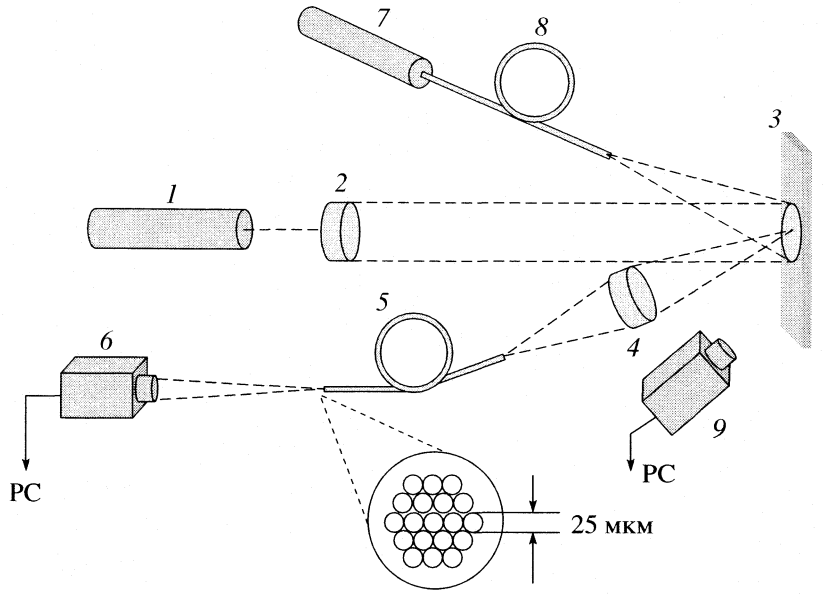


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования динамики спеклов при рассеянии лазерного излучения термически модифицируемыми биологическими тканями. *1* – He–Ne-лазер, *2* – телескопическая система – расширитель пучка, *3* – исследуемый образец, *4* – линза, формирующая изображение поверхности модифицируемого участка на входном торце волоконно-оптического жгута *5*, *6* – ПЗС камера, *7* – эрбиевый лазер, *8* – волоконно-оптический световод, *9* – тепловизор "ИРТИС-200".

полного поля (Ферчер и Брайерс, [16–18]), основанный на анализе контраста усредняемых по времени спекл-модулированных изображений поверхности исследуемого объекта, представляет значительный интерес для ряда приложений в биологии и медицине благодаря простоте инструментальной реализации и алгоритмов обработки получаемых данных, относительно высокого быстродействия и устойчивости оценок диагностических параметров.

В данной работе статистический анализ усредняемых по времени динамических спекл-полей, формируемых при рассеянии лазерного излучения в зондируемом объекте, используется для получения кинетических характеристик термической модификации хрящевой ткани.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Коллимированный пучок зондирующего излучения He–Ne-лазера (λ = 632.8 нм, мощность 5 мВт) направлялся на поверхность выделенного образца хрящевой ткани (носовая перегородка коровы, размеры образца 25 × 25 мм^2, толщина 1.5 мм). Спекл-модулированное изображение поверхности модифицируемого участка формировалось с единичным увеличением с помощью линзы (f = 16 мм) на входном торце волоконно-оптического жгута (световой диаметр жгута 2 мм, длина жгута 120 см). Прошедшее через жгут излучение регистрировалось в дифракционной зоне с помощью ПЗС-камеры без объектива (тип VS-CTT-075-2000, "Видеоскан", Россия).

Используемая схема регистрации спекл-модулированного излучения отличается от классической схемы анализа динамических спеклов в плоскости изображения линзовой системы, предложенной Ферчером и Брайерсом [16–18], применением волоконно-оптического жгута для доставки рассеянного объектом зондирующего излучения к детектору (ПЗС-матрице) и анализом динамических спеклов в дифракционной зоне. Это позволяет, с одной стороны, использовать разработанную установку в комбинации с портативными волоконно-оптическими системами для лазерной медицины не только в лабораторных, но и в клинических условиях. С другой стороны, дополнительная стохастическая фазовая модуляция регистрируемого излучения волоконно-оптическим жгутом и регистрация динамических спеклов в дифракционной зоне играют важную роль в случае анализа неэргодических рассеивающих систем, каковыми являются многие биологические объекты.

Данные факторы существенным образом изменяют статистические свойства пространственных флуктуаций динамических спеклов, приводя к формированию эргодических пространственных распределений интенсивности на детекторе даже в случае зондирования неэргодических рассеивающих систем. В то же время усредненные по зондируемому участку статистические характе-

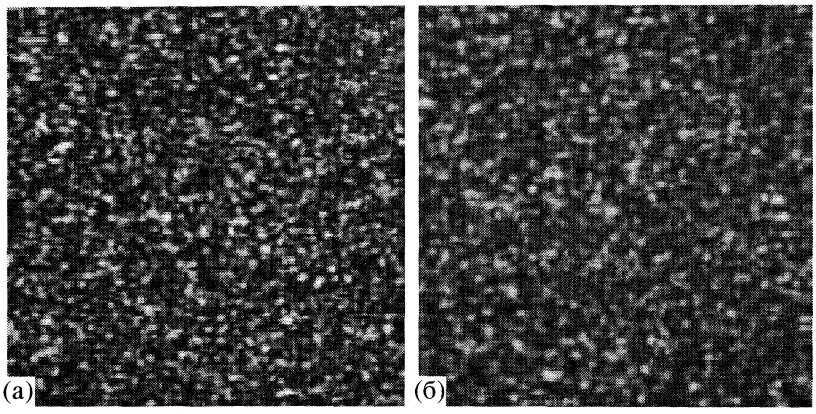


Рис. 2. Примеры спекл-модулированных изображений, соответствующих различным стадиям термической модификации хрящевой ткани. Размеры пикселя ПЗС-матрицы – 8.3 мкм × 8.3 мкм; размеры изображения – 150 пикселей × 150 пикселей; а – в отсутствие воздействия лазерного излучения (динамика спеклов отсутствует); б – стадия модификации (соответствует фазе II на врезке рис. 3, выраженная динамика спеклов, выходная мощность эрбиевого лазера 4.5 Вт, температура ткани в момент регистрации изображения ≈62.5°C).

ристики временных флуктуаций интенсивности рассеянного объектом излучения (в частности, время корреляции) и аналогичные характеристики динамического спекл-поля на детекторе однозначно связаны между собой. Это позволяет получать устойчивые оценки диагностических параметров (в частности, значение контраста динамических спеклов при заданном времени усреднения) в случае применения спекл-метода полного поля к хрящевой ткани, для которой пространственные распределения интенсивности спекл-модулированного рассеянного излучения являются существенно неэргодическими [19]. Следует отметить, что существуют определенные аналогии между предложенной в работе схемой регистрации динамических спеклов и так называемой "two-cell scheme", примененной в ряде работ [20–22] для диффузионно-волновой спектроскопии нестационарных и неэргодических сред.

Термическая модификация образцов хрящевой ткани осуществлялась с помощью непрерывного излучения волоконно-оптического эрбиевого лазера (λ = 1.56 мкм, регулируемая выходная мощность до 5 Вт), доставка излучения к образцу осуществлялась с помощью кварцевого световода диаметром 600 мкм. Диаметр зоны воздействия на поверхности образца составлял ≈6 мм. В ходе эксперимента одновременно с регистрацией интенсивности рассеянного излучения производилась регистрация распределений температуры поверхности ткани в зоне воздействия с помощью тепловизионной системы "ИРТИС-200" (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассеянии зондирующего лазерного излучения слоем хрящевой ткани оптическая система (рис. 1) формирует на детекторе спекл-модулированные пространственные распределения интенсивности рассеянного света. На рис. 2 приведены типичные примеры спекл-модулированных распределений интенсивности, регистрируемых ПЗС-камерой с экспозицией 40 мс (при этом время усреднения $\tilde{T}$ флуктуаций интенсивности для каждого пикселя ПЗС-матрицы составляло ~20 мс). Рис. 2а соответствует спекл-модулированному изображению, регистрируемому ПЗС-матрицей в отсутствие воздействия излучения эрбиевого лазера на биоткань, в то время как на рис. 2б представлено изображение, полученное при облучении образца. Если в первом случае спекл-модулированные пространственные распределения интенсивности имеют стационарный характер, то при нагреве образца ИК-излучением эрбиевого лазера наблюдается динамика спеклов, приводящая к частичному подавлению спекл-модуляции для изображений, регистрируемых с конечным временем усреднения $\tilde{T}$ (эффект "смаза" усредняемых по времени динамических спеклов [16–18]).

На рис. 3 представлены изменения во времени нормированного индекса мерцаний $\beta(t) = \{\delta^2 I(t)\}/\langle I(t)\rangle^2/\{\delta^2 I(0)\}/\langle I(0)\rangle^2$ пространственных флуктуаций интенсивности регистрируемых динамических спекл-картин при лазерном нагреве и последующем охлаждении образцов хрящевой ткани. Здесь $\delta^2 I(t)$ и $\langle I(t)\rangle$ – соответственно дисперсия пространственных флуктуаций и среднее значение интенсивности спеклов в момент времени t, определяемые в результате анализа регистрируемого в данный момент ПЗС-камерой кадра. Подобное поведение $\beta(t)$ обусловлено изменениями времени корреляции флуктуаций интенсивности τ_c рассеянного излучения, регистрируемого с конечным временем усреднения $\tilde{T}$. В соответствии

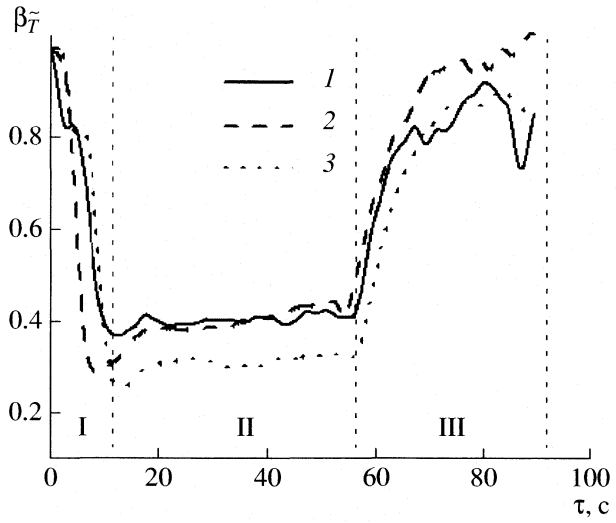


Рис. 3. Зависимости индекса мерцаний детектируемого спекл-модулированного излучения от времени в процессе воздействия на хрящевую ткань ИК лазерного излучения; выходная мощность ИК-лазера: *1* – 4.2, *2* – 4.5, *3* – 4.8 Вт; I – стадия нагрева, II – стадия модификации, III – стадия термической релаксации после выключения ИК-лазера.

с [18], для статистически однородных и эргодических спекл-полей $\beta_{\tilde{T}} = (1/\tilde{T})\int_0^{\tilde{T}} g_2(\eta)d\eta$, где нормированная временная корреляционная функция флуктуаций интенсивности

$$g_2(\tau) = \{\langle I(t+\tau)I(t)\rangle - \langle I(t)\rangle^2\}/\{\langle I^2(t)\rangle - \langle I(t)\rangle^2\} \quad (1)$$

определяется в результате усреднения по ансамблю статистически независимых областей корреляции рассеянного излучения (спеклов). Правомерность использования данного подхода в нашем случае обусловлена тем, что характерное время изменения корреляционных характеристик $I(t)$ (в частности, τ_c) в процессе нагрева образца ткани существенно превышает время анализа ($\tilde{T} \approx$ ≈ 20 мс). Это позволяет рассматривать регистрируемые флуктуации интенсивности как квазистационарный случайный процесс.

Специфической особенностью зависимостей $\beta_{\tilde{T}}(t)$ являются участки (рис. 3), характеризуемые различными закономерностями изменения динамики спеклов с ростом или убыванием температуры в зоне воздействия (I – стадия нагрева ткани, II – стадия модификации, III – стадия термической релаксации). На врезке рис. 4 приведены зависимости $\beta_{\tilde{T}}$ от температуры поверхности ткани в центре зоны воздействия, позволяющие сделать вывод о существовании, по меньшей мере, двух различных механизмов морфологических изменений хрящевой ткани на стадиях нагрева и модификации. Для стадии нагрева характерен резкий спад индекса мерцаний с ростом температуры,

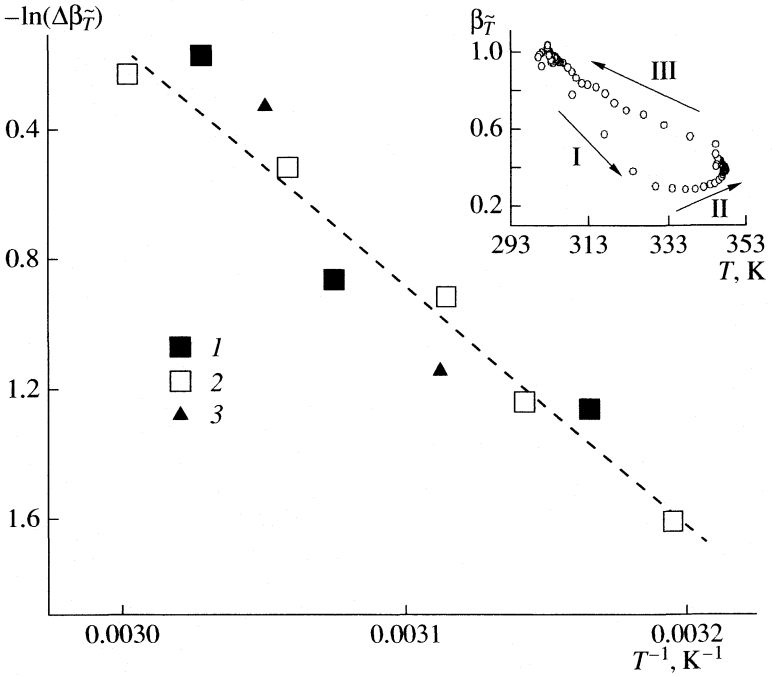


Рис. 4. Значения $\ln(\Delta\beta_{\tilde{T}})$ в зависимости от T^{-1} при различных значениях выходной мощности ИК-лазера: *1* – 4.2, *2* – 4.5, *3* – 4.8 Вт. Пунктирная лини[illegible]ответствует линейной аппроксимации полученных данных. Врезка – индекс мерцаний детектируемого спекл-мо[illegible]рованного излучения в зависимости от температуры ткани в центре зоны модификации; выходная мощность ИК-[illegible]азера – 4.5 Вт.

что позволяет предположить термически активируемый механизм происходящего в облучаемом объеме процесса, который и приводит к динамическому рассеянию зондирующего излучения.

Рассмотрим значения декремента индекса мерцаний

$$\Delta\beta_{\tilde{T}} = \beta_{\tilde{T}}(t) - \beta_{2\tilde{T}}(t)$$

динамических спеклов для стадии нагрева, где значение $\beta_{2\tilde{T}}(t)$ определялось в результате анализа спекл-модулированного изображения, получаемого в результате наложения двух последовательных кадров. Анализ динамики регистрируемых спекл-модулированных изображений показал, что нормированная временная корреляционная функция флуктуаций интенсивности спеклов для временных интервалов, не превышающих пяти-шести значений межкадрового интервала (40 мс), допускает аппроксимацию вида:

$$g_2(\tau, t') \approx \exp(-\tau/\tau_c(t')).$$

Таким образом, для декремента нормированного индекса мерцаний спекл-поля на детекторе может быть получено приближенное выражение:

$$\Delta\beta_{\tilde{T}} \sim K_1\tilde{T},$$

где $K_1(t') = \partial\{\ln(g_2(\tau, t'))\}/\partial(-\tau)|_{-\tau=0}$ – первый кумулянт $g_2(\tau, t')$. В рассматриваемом случае $K_1(t') \approx \approx \tau_c^{-1}(t')$.

Представленная на рис. 4 зависимость $\ln(\Delta\beta_{\tilde{T}}) = f(T^{-1})$ в интервале температур 298–343 K (стадия нагрева I) допускает линейную аппроксимацию, соответствующую экспоненциальной зависимости характерного времени корреляции флуктуаций интенсивности τ_c^{-1} от мгновенного значения T^{-1}: $\tau_c^{-1} = C\exp(-E_a/RT)$, где C – частотный фактор, определяемый кинетическими характеристиками термически активируемого процесса динамического рассеяния света в модифицируемом объеме ткани и условиями формирования динамических спеклов на детекторе, E_a – энергия активации процесса в макромолекулярной структуре хрящевой ткани, приводящего к динамическому рассеянию зондирующего излучения. Исходя из экспериментальных данных, полученных в диапазоне значений мощности излучения ИК-лазера от 4 до 5 Вт, величина E_a определена как $\approx 63 \pm 2$ кДж/моль. Следует отметить, что термически активируемые физико-химические процессы в биологических средах, описываемые зависимостью, аналогичной уравнению Аррениуса, достаточно часто проявляются в условиях стационарного или импульсного нагрева сред лазерным излучением [23].

Анализ термически активируемых процессов, проявляющихся в изменении характеристик квазиупругого рассеяния света на флуктуациях диэлектрической проницаемости зондируемой среды при ее нагреве лазерным излучением, позволяет исключить из рассмотрения процесс термической денатурации коллагенового матрикса. Выраженная термическая денатурация коллагена, как правило, проявляется при температурах выше 343 K [24]. Один из вероятных механизмов, приводящих к температурной зависимости времени корреляции флуктуаций интенсивности спеклов вида

$$\tau_c^{-1} = C\exp(-E_a/RT),$$

может быть обусловлен термически индуцированными изменениями скорости диффузии рассеивающих центров в зондируемом объеме. Известно, что во многих конденсированных средах зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается следующим образом

$$D = D_0\exp(-E_0/RT),$$

где E_0 – высота энергетического барьера при переходе частицы из одного положения в другое. Поскольку время корреляции флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного нестационарной средой, определяется характерным временем смещения рассеивающих центров на расстояние порядка длины волны зондирующего излучения, то, учитывая взаимосвязь между декрементом индекса мерцаний спеклов и временем корреляции τ_c, можно сделать вывод о том, что в первом приближении $\Delta\beta_{\tilde{T}}$ пропорционально смещению рассеивающих центров L за время усреднения $\tilde{T}$, причем $L \sim (D\tilde{T})^{1/2}$. Отсюда следует, что

$$\Delta\beta_{\tilde{T}} \sim \exp(-E_0/2RT).$$

Другой возможный механизм связан со структурными изменениями термически модифицируемой биоткани, а именно термически индуцированными флуктуациями диэлектрической проницаемости на молекулярном уровне. Подобные флуктуации играют роль эффективных рассеивающих центров, появляющихся и исчезающих в зондируемом объеме.

Рассматривая модель динамического рассеяния света системой дискретных рассеивателей (см., например, [25, 26]), для которой флуктуации интенсивности рассеянного излучения обусловлены появлением и исчезновением части рассеивателей в течение времени наблюдения, можно записать следующее выражение для автокорреляционной функции амплитуды рассеянного излучения:

$$|G_1(\tau)| = |\langle E(t)E^*(t+\tau)\rangle| =$$

$$= \left\langle \left\{ \sum_{i=1}^{\tilde{N}} E_i \exp(j\phi_i) \right\} \left\{ \sum_{i=1}^{\tilde{N}-\tilde{N}(\tau)} E_i \exp(j\phi_i) + \sum_{k=1}^{\tilde{N}'(\tau)} E'_k \exp(j\phi'_k) \right\}^* \right\rangle \quad (2)$$

где амплитуда светового поля $E(t)$ в произвольный момент времени рассматривается как результат суперпозиции статистически независимых парциальных вкладов (волн), обусловленных различными последовательностями актов многократного рассеяния лазерного излучения в зондируемом объеме. Каждая многократно рассеянная волна характеризуется случайными значениями амплитуды E_i и фазы ϕ_i, звездочка означает комплексное сопряжение, а усреднение $\langle\ \rangle$ осуществляется по ансамблю всех возможных конфигураций рассеивающих центров в зондируемом объеме. Число парциальных вкладов $\tilde{N}$ определяется концентрацией рассеивающих центров в зондируемом объеме. Исчезновение части рассеивающих центров $\tilde{N}'(\tau)$ и появление "новых" центров за время τ (т.е. модификация части $\tilde{N}'(\tau)$ парциальных вкладов) приводит к убыванию $|G_1(\tau)|$ вследствие статистической независимости парциальных вкладов $E_i \exp(j\phi_i)$ и возрастания числа "новых" рассеивающих центров с ростом τ, что очевидным образом приводит к увеличению $\tilde{N}'(\tau)$. Используя "адиабатическое" приближение (т.е. предполагая, что изменениями $\tilde{N}$ и E_i за время наблюдения τ можно пренебречь), представим нормированную корреляционную функцию флуктуаций амплитуды при малых τ как:

$$|g_1(\tau)| = |G_1(\tau)|/\langle I\rangle \approx 1 - \tilde{\rho}(\tau), \quad (3)$$

где $\tilde{\rho}(\tau) = \tilde{N}'(\tau)/\tilde{N} \ll 1$. Учитывая взаимосвязь между нормированными корреляционными функциями флуктуаций амплитуды и интенсивности

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau)\rangle/\langle I(t)\rangle^2,$$

получим, что

$$(g_2(\tau) - 1)_{\tau\to 0} = |g_1(\tau)|^2_{\tau\to 0} \approx 1 - 2\tilde{\rho}(\tau)_{\tau\to 0}.$$

Соответственно,

$$dg_2(\tau)/d\tau_{\tau\to 0} = -2d\tilde{\rho}(\tau)/d\tau \sim \tau_c^{-1}$$

и, таким образом, значение τ_c^{-1} в рамках используемых приближений обратно пропорционально скорости образования "новых" рассеивающих центров в зондируемом объеме. Таким образом, при нагреве хрящевой ткани в зондируемом объеме появляются "новые" рассеивающие центры, причем $\Delta\beta_{\tilde{T}}$ пропорционально изменению $\tilde{N}'(\tau)$ за время $\tilde{T}$. Предполагая, что новые рассеивающие центры образуются в результате мономолекулярного превращения макромолекул, концентрация которых за время $\tilde{T}$ меняется незначительно, можно считать, что $\tau_c^{-1} \sim \tilde{N}'(\tilde{T}) \sim k_{\text{eff}}\tilde{T}$. Эффективная константа скорости реакции k_{eff} зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса

$$k_{\text{eff}} = k_0 \exp(-E_A/RT).$$

Таким образом, оба рассмотренных механизма приводят к зависимости $\Delta\beta_{\tilde{T}}$ от абсолютной температуры, соответствующей уравнению Аррениуса.

Для рассматриваемого случая наиболее вероятным механизмом являются термически индуцированные конформационные переходы в полисахаридных компонентах, составляющих подсистему протеогликановых агрегатов (ПГА). Эта подсистема, наряду с коллагеновой сетью, является одним из основных структурных элементов хрящевой ткани. Взаимодействие между коллагеновым матриксом и ПГА в значительной степени определяет физико-механические характеристики ткани. Стабилизация структуры полисахаридных составляющих ПГА в нативной хрящевой ткани, в частности, обусловлена наличием трех водородных связей между соседними дисахаридными звеньями макромолекулярной цепи [27] с суммарной энергией связи порядка 60–70 кДж/моль [28]. Таким образом, исходя из полученного в эксперименте значения E_a, можно предположить, что флуктуации интенсивности рассеянного зондирующего излучения на стадии нагрева хрящевой ткани (рис. 3) обусловлены динамическим рассеянием на флуктуациях диэлектрической проницаемости среды, возникающих в результате термических индуцированных конформационных переходов через энергетический барьер, определяемый энергией связи дисахаридных звеньев макромолекул ПГА. Изменение характера зависимости $\beta_{\tilde{T}}(T)$ при $T \geq 338$ K (рис. 4, врезка) обусловлено сменой механизма динамического рассеяния зондирующего излучения. Можно предположить, что в результате конформационных переходов, приводящих к частичной деградации подсистемы ПГА и уменьшению вязкости и упругости хрящевой ткани, в зондируемом объеме достигаются условия для развития макроскопических деформаций и переноса тканевой жидкости в пространственно-неоднородном температурном поле, возникающем в результате лазерного нагрева.

В заключение можно отметить, что предложенный метод декрементного анализа индекса мерцаний флуктуаций интенсивности лазерного

излучения, рассеянного зондируемым объектом, может быть использован для анализа кинетики различных термически индуцированных процессов в биологических средах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 04-02-16533, 04-02-97203 и 04-02-16743 и грантами АФГИР (№ RUX0-006-SR-06 и RUP2-586-MO-05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roggan A.* Laser Induced Interstitial Thermotherapy / Ed. by G. Muller Bellingham; Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1995.
2. *Nickfarjam M., Muralidharan V., Christophi C.* // J. Surg. Res. 2005. V. 127. P. 208.
3. *Sobol E., Sviridov A., Omel'chenko A. et al.* // Biotechnology and Genetic Engineering Reviews. 2000. V. 17. P. 553.
4. *Ovchinnikov Y., Sobol E., Svistushkin V. et al.* // Arch. Facial Plast. Surg. 2002. V. 4. P. 180.
5. *Maroudas A., Schneiderman R.* // J. Orthop. Res. 1987. V. 5. P. 133.
6. *Bagratashvili V.N., Sobol E.N., Sviridov A.P. et al.* // J. Biomechanics. 1997. V. 30. P. 813.
7. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. М.: Мир, 1978.
8. Photon correlation spectroscopy and velocimetry / Ed. by H.Z. Cummins, E.R. Pike. N.Y.: Plenum, 1977.
9. *Лебедев Д.А., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, Наукова думка, 1987.
10. *Oulamara A., Tribillon G., Doubernoy J.* // J. Mod. Opt. 1989. V. 36. P. 165.
11. *Tearney G.J., Bouma B.E.* // Opt. Lett. 2002. V. 27. P. 533.
12. *Basilev N., Fomin N., Fuentes C. et al.* // Laser Physics. 2003. V.13. P. 786.
13. *Aizu Y., Asakura T.* // Opt. Laser Technol. 1991. V.23. P. 205.
14. *Nilsson G.E., Salerud E.G., Tomas Stromberg N.O., Wardell K.* Biomedical Photonics Handbook / Ed. by Tuan Vo-Dinh. Boca Raton: CRC Press, 2003.
15. *Dunn M.A.K., Bolay H., Moskowitz M.A., Boas D.A.* // J. Cerebral Blood Flow and Metabolizm. 2001. V. 21. P. 195.
16. *Fercher A.F., Briers J.D.* // Optics Commun. 1981. V. 37. P. 326.
17. *Briers J.D., Webster S.* // J. Biomed. Opt. 1996. V. 1. P. 174.
18. *Zimnyakov D.A., Briers J.D., Tuchin V.V.* / Speckle technologies for monitoring and imaging of tissues and tissue-like phantoms in: Handbook of Optical Medical Diagnostics. Ed. by V.V. Tuchin. SPIE Press, Bellingham, Wash. 2002.
19. *Zimnyakov D.A., Agafonov D.N., Sviridov A.P., et al.* // Appl. Optics. 2002. V. 41. P. 5989.
20. *Viasnoff V., Lequeux F., Pine D.J.* // Rev. Sci. Instruments. 2002. V. 73. P. 2336.
21. *Scheffold F., Skipetrov S.E., Romer S., Schurtenberger P.* // Phys. Rev. E. 2001. V.63. P. 614.
22. *Romer S., Scheffold F., Schurtenberger P.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 4980.
23. *Pearce J., Thomsen S.* // Optical thermal response of laser irradiated tissue / Ed. by A.J. Welch, M.J.C. van Gemert. N.Y.: Plenum Press, 1995.
24. *Игнатьева Н.Ю., Аверкиев С.В., Соболь Э.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1505.
25. *Maret G., Wolf P.E.* // Z. Phys. B. 1987. V. 65. P. 409.
26. *MacKintosh F.C., John S.* // Phys. Rev. B. 1989. V.40. P. 2382.
27. *Scott J.E., Heatley F., Wood B.* // Biochemistry. 1995. V. 34. P. 15467.
28. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 732–738

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.351.3.032.73

ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕСТНОГО РАСТВОРЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2007 г. С. А. Чижик, В. В. Болдырев, Т. П. Шахтшнейдер

Российская академия наук, Сибирское отделение

Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

E-mail: stas@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.04.2005 г.

Рассмотрена модель процесса растворения и взаимодействия двух труднорастворимых веществ, которые при взаимодействии в растворе образуют легкорастворимый продукт. Построены описания кинетики процесса для двух случаев: растворение веществ в щели между частицами, заполненной растворителем, и растворение интенсивно перемешиваемой взвеси веществ.

Метод совместного растворения двух твердых веществ часто используется в современной фармации [1] и других областях техники [2, 3]. Особый случай представляют системы, в которых компоненты взаимодействуют между собой во время растворения или после него. Один из методов повышения растворимости и скорости растворения лекарственных веществ – их совместное растворение с другими веществами, вступающими с ними в реакции, в результате которого образуются легкорастворимые продукты [4–8]. В качестве такой реакции может выступать простая реакция типа кислотно-основного взаимодействия, в ходе которого образуется легкорастворимая солевая форма лекарства. Это имеет место, например, при растворении смеси сульфатиазола с карбонатом кальция [9]. Задача настоящей работы – построение простой модели кинетики протекания подобной реакции.

Предположим, что мы рассматриваем растворение двух веществ: кислоты AH и основания BOH. Между данными веществами в растворе протекает реакция нейтрализации с образованием хорошо растворимой соли AB. Будем считать, что растворимость продукта AB намного превышает растворимость каждого из исходных веществ. Реакцию нейтрализации можно считать бесконечно быстрой по сравнению с остальными элементарными реакциями процесса (т.е. считаем, что концентрации H^+ и OH^- всюду находятся в локальном равновесии друг с другом). Будем также считать, что при растворении веществ протекает полная диссоциация. В данной работе будут рассмотрены два случая: плоская щель между двумя большими частицами реагентов, растворение которых не сопровождается конвективным переносом, и растворение интенсивно перемешиваемой взвеси частиц двух веществ. Поскольку в ходе растворения геометрические характеристики задачи будут меняться медленно, то можно считать, что процесс всегда находится в квазистационарном состоянии.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассматриваемая модель подразумевает оперирование четырьмя величинами, распределенными в пространстве, – концентрациями ионов A^-, B^+, H^+ и OH^-. В реакции нейтрализации принимают участие только два последних, тогда как два первых можно считать химически инертными компонентами (которые, однако, влияют на локальную скорость растворения частиц). При описании процесса мы будем пользоваться приближением локальной электронейтральности. Из условия электронейтральности растворяющихся частиц следует, что диффузионные потоки обоих ионов в каждой из пар (A^-/H^+ и B^+/OH^-) должны быть равны друг другу вблизи поверхности частиц. Следовательно, для описания растворения частиц достаточно получить описание диффузии только химически активных ионов.

Учет электронейтральности в растворителе приводит в общем случае к взаимному влиянию диффузионных потоков различных ионов друг на друга посредством электростатического взаимодействия. Однако поскольку растворимость конечного соединения гораздо выше, чем исходных веществ, то мы можем считать, что бóльшую часть времени концентрация инертных ионов значительно превышает концентрацию взаимодействующих. В этом приближении диффузию взаимодействующих ионов можно считать хорошо экранированной высокой концентрацией инертных ионов и характеризовать ее соответствующими

парциальными коэффициентами диффузии. Еще одним следствием является то, что концентрации инертных компонентов можно считать равными друг другу и однородно распределенными в пространстве растворителя (их концентрация есть ничто иное как концентрация растворенного вещества AB).

Учет реакции нейтрализации при описании стационарной диффузии взаимодействующих ионов приводит к уравнениям вида

$$D_i \mathrm{div}\,\mathrm{grad} c_i + I_n = 0, \quad (1)$$

где I_n – объемный источник уравнения диффузии, соответствующий локальной скорости реакции нейтрализации; c_i и D_i – концентрации реагирующих ионов и их коэффициенты диффузии. Поскольку объемный источник для обоих уравнений один и тот же, мы можем получить уравнение

$$\mathrm{div}\,\mathrm{grad} c_r = 0, \quad (2)$$

в котором величина

$$c_r = D_1 c_1 - D_2 c_2 \quad (3)$$

однозначно определяет концентрации c_i благодаря соотношению

$$c_1 c_2 = k_w. \quad (4)$$

Следовательно, для описания диффузии взаимодействующих ионов достаточно решить одно диффузионное уравнение на эффективную величину c_r. Поскольку в ходе растворения приповерхностные концентрации одних взаимодействующих ионов превышают концентрации других, то все пространство, заполненное раствором, может быть разбито на две области, соответствующие положительному и отрицательному знаку c_r. Покажем, что граница между ними характеризуется равенством потоков взаимодействующих ионов на нее. Суммарная плотность потока реагирующих ионов

$$J_r = -\mathrm{grad}(D_1 c_1 + D_2 c_2) \quad (5)$$

может быть выражена из (3) и (4) как

$$J_r = -\mathrm{grad}(c_r^2 + 4D_1 D_2 k_w)^{1/2} = \\ = -\frac{c_r}{(c_r^2 + 4D_1 D_2 k_2)^{1/2}} \mathrm{grad} c_r, \quad (6)$$

т.е. потоки реагирующих ионов с противоположных сторон на границу, где $c_r = 0$, оказываются равными. Такую границу, которая лежит в пространстве, не касаясь поверхности растворяющихся веществ, мы будем называть поверхностью нейтрализации первого типа. Возможен также случай, когда все пространство занимает область одного знака c_r, а на поверхности одного из веществ наблюдается избыток активных ионов от второго вещества. Тогда поверхность нейтрализации совпадает с поверхностью одного из веществ, и мы будем называть ее поверхностью нейтрализации второго типа. В случае когда вещества растворяются полностью, не достигая общего равновесия между ними и раствором, концентрации одних взаимодействующих ионов в приповерхностных областях будут значительно превосходить концентрации других. Формально это соответствует приближению необратимой реакции нейтрализации. В пределе $k_w = 0$ весь объем можно разбить на два вида областей, где присутствуют только H^+ либо только OH^-. В дальнейшем мы для простоты будем рассматривать именно это приближение. Конечность произведения воды может быть учтена явно через решение уравнения типа (2).

Мы будем считать, что скорость поверхностной реакции растворения i-го вещества v_i описывается уравнением вида

$$v_i = k_i - k_i' c_i c, \quad (7)$$

где c – концентрация продукта реакции, а k_i и k_i' – скорости прямой и обратной реакций растворения i-го вещества. Эта скорость, с другой стороны, должна быть равна приповерхностной плотности диффузионного потока ионов. Соотношение между стадиями поверхностной реакции и диффузии подразумевает два предельных случая. В диффузионном пределе приповерхностные концентрации ионов находятся в равновесии с твердым веществом, т.е. достигается произведение растворимости

$$c_i c = K_i = k_i / k_i', \quad (8)$$

а скорость растворения лимитируется диффузионным отводом ионов. В кинетическом пределе концентрация ионов далека от равновесной, а скорость определяется константой скорости прямой реакции растворения k_i. Очевидно, что кинетический режим соответствует максимально возможной локальной скорости растворения вещества. Вследствие условия электронейтральности величи́ны v_i не могут быть независимыми. Они должны быть связаны суммарной скоростью растворения v.

РАСТВОРЕНИЕ В ЩЕЛИ МЕЖДУ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Схема модели представлена на рис. 1. Для простоты будем полагать, что в ходе растворения ширина щели не меняется. Плоская геометрия задачи приводит к появлению плоской поверхности нейтрализации. В случае поверхности нейтрализации первого типа на ней выполняются два условия – нулевые концентрации взаимодействующих

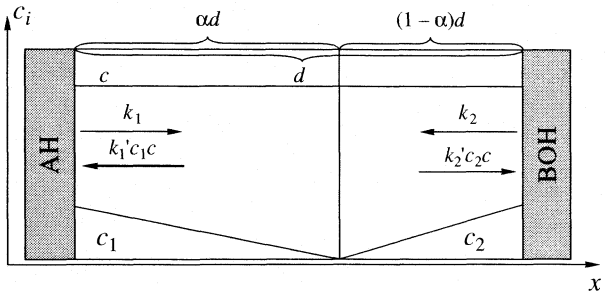


Рис. 1. Схема модели растворения для щелевой геометрии.

ионов и равенство их потоков, равных результирующей скорости растворения

$$v = \frac{D_1 c_1}{\alpha d} = \frac{D_2 c_2}{(1-\alpha)d}. \qquad (9)$$

Граничные условия определяются реакциями на поверхности веществ

$$v = k_i - k_i' c_i c, \qquad (10)$$

где α – доля ширины щели d, которая соответствует расстоянию от границы первого вещества до поверхности нейтрализации. Из (10) следует, что скорость растворения будет падать по ходу накопления продукта. Следовательно, процесс будет при любых условиях стремиться к диффузионному пределу. В диффузионном пределе граничные концентрации c_1 и c_2 являются равновесными и однозначно связаны с концентрацией продукта c. При таком условии величина α определяется однозначно в диапазоне от 0 до 1, т.е. в ходе реакции система будет стремиться к такому состоянию, в котором поверхность нейтрализации лежит в пространстве между границами.

Таким образом, для рассматриваемой системы существуют две возможности: либо поверхность нейтрализации будет всегда лежать между границами, либо в начале реакции она будет лежать на более медленно растворяющейся границе, но в дальнейшем переместится в промежуток между границами. Решение системы уравнений (9) и (10) позволяет получить величины v, α, c_i и выражение для временной зависимости концентрации продукта реакции

$$c(t) = \frac{1}{d}\left[\left(D_1\frac{k_1}{k_1'} + D_2\frac{k_2}{k_2'}\right)2t\right]^{1/2}, \qquad (11)$$

в котором мы пренебрегли относительно коротким начальным нестационарным этапом.

Рассмотрим второй тип кинетики, предположив для определенности, что первое вещество растворяется медленней. Тогда

$$v = k_1 = k_2 - k_2' c_2 c = D_2(c_2 - \Delta c_2)/d, \qquad (12)$$

т.е. скорость растворения будет постоянной. При этом концентрация второго вещества вблизи границы первого (избыток, обозначенный Δc_2) будет зависеть от концентрации продукта следующим образом:

$$\Delta c_2 = (k_2 - k_1)/k_2' c - k_1 d/D_2, \qquad (13)$$

т.е. со временем будет снижаться. В момент, когда избыток станет равен нулю, произойдет переход к кинетике первого типа, а режим растворения начнет меняться от кинетического к диффузионному.

Для того чтобы определить начальный тип кинетики, необходимо рассмотреть начальный этап растворения, когда диффузионные потоки двух веществ только начинают взаимодействовать. При этом вместо концентрации продукта необходимо использовать реальную граничную концентрацию ионов, не участвующих в реакции нейтрализации. Но на этом этапе можно считать, что реакция вообще еще не началась, и указанные концентрации просто равны концентрациям взаимодействующих ионов. Подставляя в (12) величину c_2 вместо c, можно получить условие того, что реакция начинается по второму типу

$$d < d_{cr} = \frac{D_2}{k_1}\left(\frac{k_2 - k_1}{k_2'}\right)^{1/2}. \qquad (14)$$

Как показывает уравнение (14), реакция идет по первому типу только в случае точного равенства констант скорости растворения, что физически маловероятно. Следовательно, всегда существует такая критическая ширина щели, ниже которой реакция начинается по второму типу, а затем, согласно приведенным критериям, переходит к первому типу.

РАСТВОРЕНИЕ ВЗВЕСИ ЧАСТИЦ

В зависимости от условий перемешивания растворителя можно выделить два основных режима растворения взвеси – безконвективный и конвективный. Если перемешивание имеет характер, близкий к стационарному ламинарному течению, например, при медленном перемешивании очень вязких сред, то частицы взвеси, вовлеченные в установившийся поток растворителя, практически неподвижны относительно него. Тогда растворение взвеси можно рассматривать как чисто диффузионный процесс, не подверженный действию конвекции. В случае интенсивного перемешивания течение приобретает турбулентный характер. Движение частиц взвеси в поле хаотических пульсаций скорости имеет нестационарный характер. Вследствие различия плотности твердых частиц и растворителя частицы не полностью вовлекаются в движение жидкости и с некоторой периодичностью омываются растворителем.

При выполнении некоторых условий процесс растворения взвеси определяется конвективным переносом вещества [10]. При этом считается, что основное сопротивление массопереносу и соответственно основное изменение концентрации растворенных веществ локализовано в приповерхностной области растворяющегося вещества (в так называемом диффузионном слое). Диффузионный слой представляет собой приповерхностную часть вязкого подслоя течения, в которой скорость движения жидкости относительно поверхности частиц становится настолько низкой, что молекулярный механизм диффузии начинает преобладать над конвективным. За пределами диффузионного слоя, вдали от поверхности, концентрация растворенного вещества однородна благодаря конвективному переносу. Скорость растворения (плотность диффузионного потока растворенного вещества от поверхности) может быть представлена как

$$v \sim D\Delta c/\delta, \qquad (15)$$

где Δc – перепад концентрации в диффузионном слое, δ – ширина диффузионного слоя. Для того чтобы растворение частиц взвеси протекало в режиме конвективного переноса, необходимо, чтобы ширина диффузионного слоя была меньше размера частиц. Согласно [10], при растворении взвеси в установившемся турбулентном режиме при больших числах Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = UL/\nu \gg 1 \qquad (16)$$

(U – макроскопическая скорость перемешивания, ν – кинематическая вязкость растворителя, L – характерный размер сосуда) можно выделить два предельных случая в зависимости от соотношения размера частиц R и внутреннего масштаба турбулентности λ_0:

$$\lambda_0 \approx L/\mathrm{Re}^{3/4}. \qquad (17)$$

Для типичных величин $\mathrm{Re} \sim 10^4$ и $R \sim 100$ мкм характерный размер сосуда, при котором размер частиц совпадает с внутренним масштабом турбулентности, составляет ~10 см. Из этой оценки понятно, что оба предельных случая достаточно легко достижимы на практике. В пределе, когда размеры частиц взвеси меньше внутреннего масштаба турбулентности, движение частиц взвеси протекает в квазивязком режиме, и толщина диффузионного слоя не зависит от размеров частиц

$$\delta \sim \left(\frac{\rho_0}{\rho - \rho_0}\right)^{1/3} \frac{D^{1/3} L^{1/4} \nu^{5/12}}{U^{3/4}}, \qquad (18)$$

где ρ и ρ_0 – плотности твердого вещества и растворителя [10]. В этом режиме соотношение толщины диффузионного слоя и размера частиц можно оценить как

$$\frac{\delta}{R} \sim \frac{L}{R}\frac{1}{\mathrm{Re}^{3/4}\mathrm{Pr}^{1/3}} = \frac{\lambda_0}{R}\frac{1}{\mathrm{Pr}^{1/3}} \sim \frac{\lambda_0}{R}\frac{1}{10} \qquad (19)$$

(число Прандтля $\mathrm{Pr} = \nu/D \sim 1000$ для воды). Из этой оценки следует, что конвективный перенос будет играть заметную роль, только если размер частиц будет порядка внутреннего масштаба турбулентности, т.е. конвективный режим растворения в данном пределе реализуется в довольно узком диапазоне условий.

В пределе $R \gg \lambda_0$ толщина диффузионного слоя составляет, согласно [10],

$$\delta \sim \left(\frac{\rho}{\rho - \rho_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{1/3} \frac{D^{1/4}\nu^{3/4}}{U} \left(\frac{L}{R}\right)^{1/3}. \qquad (20)$$

Соотношение диффузионного слоя и размера частиц можно оценить как

$$\frac{\delta}{R} \sim \frac{1}{\mathrm{Pr}^{1/4}\mathrm{Re}}\left(\frac{L}{R}\right)^{4/3} = \frac{1}{\mathrm{Pr}^{1/4}}\left(\frac{\lambda_0}{R}\right)^{4/3} \ll 1. \qquad (21)$$

Следовательно, данный предел соответствует конвективному режиму растворения. Для практических оценок выражение (21) удобно записать в виде

$$\mathrm{Re} \gg \frac{1}{\mathrm{Pr}^{1/4}}\left(\frac{L}{R}\right)^{4/3}. \qquad (22)$$

Для характерного размера сосуда $L \sim 10$ см и частиц ~100 мкм данное соотношение требует макроскопической скорости $U \gg 1$ см/с. Если при растворении взвеси используется перемешивание с некоторой заданной скоростью, то значительное уменьшение размеров частиц или увеличение размеров сосуда может привести к нарушению условия (22) и последовательному переходу сначала к ситуации $R \sim \lambda_0$, а затем к безконвективному режиму растворения.

Таким образом, при постановке задачи о растворении взвеси имеет смысл рассматривать два характерных режима: полностью безконвективный либо турбулентный конвективный, в котором толщина диффузионного слоя дается выражением (20) при выполнении условия (21) или (22). В данной работе будет рассмотрен только конвективный режим растворения.

Рассмотрим процесс растворения взвеси из N частиц в объеме растворителя V. Положим, что количества частиц первого и второго веществ соотносятся как γ к $1 - \gamma$. В ходе растворения размеры частиц падают. Но так как степень растворения связана кубически с размером частиц, то можно считать, что в течение большей части кинетики растворения размеры частиц меняются несущественно (80% растворений соответствуют уменьшению частиц в 2 раза). Следовательно, переход от конвективного режима к безконвективному в ходе растворения может произойти лишь в

самом конце, и можно считать, что в течение всего процесса поддерживается один режим растворения. Как и в предыдущем случае, возможны две характерные ситуации: кинетика первого типа, когда поверхность нейтрализации лежит в диффузионных слоях частиц одного из веществ, либо кинетика второго типа, когда нейтрализация протекает на поверхности частиц одного из веществ. Однако теперь положение поверхности нейтрализации определяется не только свойствами веществ, но и соотношением их удельных поверхностей и количеств частиц.

Рассмотрим кинетику первого типа, предполагая для определенности, что поверхность нейтрализации лежит в диффузионном слое частиц второго вещества. Обозначим концентрацию активного компонента первого вещества в растворе между частицами c_1'. Так как коэффициенты диффузии не слишком отличаются друг от друга (в ~2 раза в паре H^+/OH^-), а зависимость толщины диффузионного слоя от коэффициента диффузии имеет степенной характер с показателем степени 1/4 (выражение (20)), то для простоты можно считать, что толщина диффузионного слоя частицы одинакова для обоих диффундирующих компонентов. В этом приближении можно записать баланс потоков

$$\gamma R_1^2 \frac{D_1(c_1 - c_1')}{\delta_1} = (1-\gamma)R_2^2 \frac{D_1 c_1'}{(1-\alpha)\delta_2} = (1-\gamma)R_2^2 \frac{D_2 c_2}{\alpha \delta_2}, \quad (23)$$

где δ_i и R_i – толщина диффузионного слоя и радиус частиц i-го вещества, величина α определяет положение поверхности нейтрализации в слое. Решение системы (23) дает выражение для скорости растворения

$$\frac{dc}{dt} = \frac{4\pi N}{V}(c_1 D_1 + c_2 D_2)\frac{\gamma(1-\gamma)R_1^2 R_2^2}{\gamma\delta_2 R_1^2 + (1-\gamma)\delta_1 R_2^2}. \quad (24)$$

Полученное выражение симметрично относительно перестановки индексов, поэтому оно справедливо независимо от того, в слое какого из веществ располагается поверхность нейтрализации. Для получения окончательного выражения необходимо учесть граничные условия на поверхности частиц. Введем обозначения

$$\omega = \frac{V}{4\pi N}\frac{dc}{dt}, \quad (25)$$

$$h = \frac{\gamma(1-\gamma)R_1^2 R_2^2}{\gamma\delta_2 R_1^2 + (1-\gamma)\delta_1 R_2^2}. \quad (26)$$

Тогда удельная скорость растворения ω является решением системы уравнений

$$\omega = (c_1 D_1 + c_2 D_2)h, \quad (27)$$

$$\omega = \gamma R_1^2 (k_1 - k_1' c c_1), \quad (28)$$

$$\omega = (1-\gamma)R_2^2 (k_2 - k_2' c c_2). \quad (29)$$

Полученное выражение

$$\omega = (D_1 K_1 + D_2 K_2)/\left(\frac{c}{h} + \frac{D_1}{\gamma R_1^2 k_1'} + \frac{D_2}{(1-\gamma)R_2^2 k_2'}\right) \quad (30)$$

справедливо только для кинетики первого типа, т.е. для неотрицательных величин c_i. Скорость растворения в случае кинетики второго типа ограничена предельными величинами граничных условий (28) или (29) ($\omega_1 = \gamma R_1^2 k_1$ или $\omega_2 = (1-\gamma)R_2^2 k_2$ соответственно). Следовательно, общим решением задачи для произвольных условий является минимальная из величин ω, ω_1 или ω_2. Рассмотрим характерные предельные случаи решения. В случае

$$\frac{c}{h} \gg \frac{D_1}{\gamma R_1^2 k_1'} + \frac{D_2}{(1-\gamma)R_2^2 k_2'} \quad (31)$$

мы имеем кинетику первого типа, протекающую в диффузионном пределе, когда у поверхности частиц достигаются равновесные концентрации веществ. Диффузионный предел может быть достигнут при естественном увеличении концентрации c или при уменьшении скорости перемешивания, так как толщина диффузионного слоя монотонно растет с уменьшением числа Рейнольдса. В противоположной ситуации возможна реализация нескольких вариантов, связанных с отношением левой части выражения к его правой части, а также к каждому из ее слагаемых. Каждый из этих вариантов соотношений приводит к тому, что скорость растворения определяется кинетическим пределом скорости растворения одного из двух веществ, т.е. к кинетике второго типа. Этот режим может быть достигнут увеличением скорости перемешивания или смещением соотношения количества частиц к одному из пределов $\gamma \longrightarrow 0$ или $\gamma \longrightarrow 1$. В промежуточных случаях решение будет преимущественно второго типа, так как наиболее вероятно, что величины констант k_i будут отличаться друг от друга более чем на порядок, и скорость будет определяться меньшей из величин ω_1 и ω_2.

Применение определенных ограничивающих условий к полученному решению позволяет определить различные оптимизирующие соотношения. Например, положим, что вещества берутся в эквимолярном соотношении, постоянны количества вещества и постоянно количество частиц N в объеме V, который перемешивается с постоянной скоростью. Тогда скорость растворения становится функцией одного независимого переменного – γ. Варьирование γ будет соответствовать ва-

рьированию размеров частиц во взвеси. В этом случае размеры частиц определяются соотношениями вида

$$\gamma R_1^3 = R_{10}^3(1 - c/c_0),$$

где константы R_{i0} и c_0 связаны с общим количеством растворяемого вещества. Согласно (20), толщина диффузионного слоя пропорциональна $R^{-1/3}$. Следовательно, для толщин диффузионных слоев могут быть использованы выражения вида

$$\delta_1 = \delta_{10}\gamma^{1/9}(1 - c/c_0)^{-1/9},$$

$$\delta_2 = \delta_{20}(1 - \gamma)^{1/9}(1 - c/c_0)^{-1/9},$$

где толщина δ_{i0} соответствует частицам с радиусом R_{i0}. Формально оптимальная величина γ будет зависеть от концентрации c, т.е. будет меняться по ходу растворения. Поэтому для определения оптимума разумно рассматривать ситуацию $c = c_0/2$. В предельном случае (31) оптимум определяется максимумом зависимости $h(\gamma)$, который достигается при

$$\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)^{11/9} = \frac{\delta_{10}}{\delta_{20}}\left(\frac{R_{20}}{R_{10}}\right)^2 = \xi, \qquad (32)$$

т.е. оптимальное соотношение количества частиц зависит только от соотношения плотностей и молекулярных масс веществ. Поскольку в большинстве случаев эти величины отличаются друг от друга не слишком сильно, то выражение (32) дает величины γ, не слишком отличающиеся от 1/2. Более того, зависимость $\omega(\gamma)$ имеет очень пологий максимум (рис. 2).

В ситуациях, отличных от условия (31), решение преимущественно определяется одной из величин ω_i. Максимум решения соответствует точке пересечения зависимостей $\omega_i(\gamma)$ между собой либо пересечению одной из них с $\omega(\gamma)$. Положение максимума очень чувствительно к тому, как соотносятся между собой константы скорости растворения веществ, так как все три частных выражения для общей скорости растворения линейны по величинам констант реакций и пропорциональны доле частиц i-го сорта в степени 1/3, т.е. положение максимума имеет кубическую зависимость от величины отношений констант. На практике это означает, что для большинства веществ скорость растворения в рассматриваемом пределе будет определяться одной из зависимостей $\omega_i(\gamma)$ практически во всем диапазоне величин γ. Поскольку точная оптимальная величина γ может зависеть от c, не имеет смысла слишком стремиться к созданию оптимальной взвеси. Более того, при $\gamma = 1/2$ скорость растворения будет составлять не менее $0.5^{1/3} \sim 0.8$ от предельно возможной.

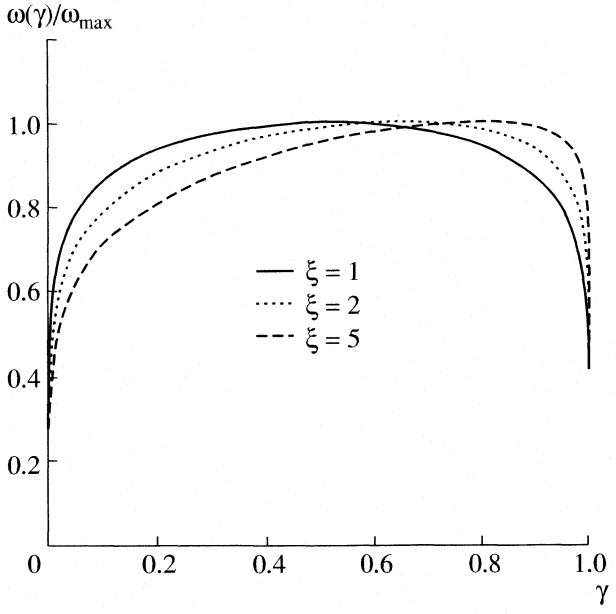


Рис. 2. Зависимости скорости растворения взвеси от соотношения количеств частиц (диффузионный предел).

Резюмируя приведенные решения, получим приближенные выражения для двух полученных предельных случаев, считая, что $\gamma = 1/2$, а частицы веществ имеют близкие исходные размеры R и плотности. Для кинетики первого типа, протекающей в диффузионном пределе (условие (31)) имеем

$$\frac{dc}{dt} \sim \frac{2\pi N}{V}\frac{U}{L^{1/3}}\frac{R^{7/3}}{\mathrm{Pr}^{3/4}}(K_1 + K_2)\frac{(1 - c/c_0)^{7/9}}{c}. \qquad (33)$$

В случае кинетики второго типа получаем

$$\frac{dc}{dt} \sim \frac{2\pi N}{V}R^2 k_i\left(1 - \frac{c}{c_0}\right)^{2/3}, \qquad (34)$$

где в качестве k_i выбирается меньшая из констант скорости растворения.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы как первое приближение при трактовке соответствующих экспериментальных результатов. Несмотря на то что исходная схема опирается на конкретный механизм растворения веществ и на конкретный тип реакции, приведенная логика построения моделей может быть использована для других случаев, например для молекулярного механизма растворения.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF, REC-008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yalkovsky I.S.* Techniques of Solubilization of Drugs. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1981. P. 159.
2. *Hayes P.* Process Selection in Extractive Metallurgy, Brisbane: Hayes Publ. Co, 1985. P. 183.
3. *Wadsworth M.* // Rate Processes of Extractive Metallurgy / Ed. by H.Y. Sohn, M.E. Wadsworth. N.Y.: Plenum Press, 1979. P. 133–197.
4. *Higuchi W., Mir N., Desai S.* // J. Pharm. Sci. 1963. V. 54. P. 1405.
5. *Corrigan O.* // Drug Develop. Ind. Pharm. 1991. V. 17. P. 695–708.
6. *Healy A., Corrigan O.* // Intern. J. Pharm. 1996. V. 143. P. 211.
7. *Yamomoto K., Nakano M., Arita T., Nakai X.* // J. Pharmacokin. Biopharm. 1974. V. 2. P. 487.
8. *Shakhtshneider T., Boldyrev V.* // Reactivity of Molecular Solids / Ed. by E. Boldyreva and V. Boldyrev. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1999. P. 217–331.
9. *Boldyrev V.V., Shakhtshneider T.P., Chizhik S.A.* // Intern. J. Pharm. 2005. V. 295. P. 177.
10. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика / Под ред. Ю.А. Чизмаджева. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 739–745

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.8

МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ В СМЕСЯХ БЕНЗОЛА СО СПИРТАМИ И УГЛЕВОДОРОДАМИ. АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ

© 2007 г. В. М. Бяков*, С. В. Степанов*, П. М. Зоркий**, Л. В. Ланшина**, О.П.Степанова*

*ГНЦ РФ "Институт теоретической и экспериментальной физики", Москва

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

E-mail: Vsevolod.Byakov@ITEP.RU

Поступила в редакцию 13.02.2006 г.

Проведен анализ полученных экспериментальных концентрационных зависимостей вероятности образования позитрония и интенсивности молекулярного светорассеяния в жидких бинарных системах бензол–этанол, бензол–циклогексан. Наблюдаемые особенности объяснены агломерацией молекул. Приведены доводы в пользу образования в смеси бензол–этанол спиртовых агломератов, способных захватывать и сольватировать квазисвободные электроны, возникающие в треках быстрых позитронов при их прохождении через смесь. Показано, что накопление агломератов подавляет процесс образования позитрония, увеличение их концентрации сопровождается усилением интенсивности рассеиваемого ими света. Оценены средний размер агломератов и среднее время жизни. Установлено образование агломератов из молекул бензола, растворенного в этаноле при пониженных по сравнению с комнатной температурах, а также в смесях бензол–циклогексан.

Обширные исследования органических кристаллических структур [1, 2] показали, что в них часто присутствуют ярко выраженные молекулярные агломераты (совокупности молекул одного сорта). Естественно предположить, что в том или ином виде они сохраняются также при плавлении и растворении, т.е. жидкость в какой-то мере наследует структуру кристалла. Если это и в самом деле так, то молекулярные агломераты являются важным элементом структуры жидкости.

Цель настоящей работы – выявить наличие агломератов в жидких бинарных системах бензол–спирт и бензол–углеводород. В качестве примеров были выбраны смеси бензола с этанолом и бензола с циклогексаном. Для выявления агломератов нами использовались наблюдения за аннигиляцией позитронов и молекулярным рассеянием света. Молекулярное рассеяние света в растворах исследовалось при 20°C на установке, описанной в [3].

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ БЕНЗОЛ–ЭТАНОЛ

Хотя интегральное молекулярное рассеяние света в системе бензол–этанол исследовалось и ранее, мы сочли необходимым еще раз более подробно исследовать концентрационную зависимость интенсивности молекулярного светорассеяния, причем не только при комнатной, но и при более высокой температуре. Измерения степени деполяризации Δ_U и коэффициента молекулярного светорассеяния R_0 были проведены нами при 25 и 45°C. Использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 6328$ Å. Условие эксперимента и установка описаны в работе [3]. В таблице приведены наши данные и результаты измерений при 20°C [4]. Из сравнения этих данных видно, что значения R_0 при одинаковых концентрациях этанола близки (несмотря на небольшое различие в температурах), тогда как степени деполяризации в области высоких концентраций спирта сильно различаются. Для чистого этанола мы нашли $\Delta_U = 0.06$, что совпадает со значениями, приводимыми в работе [5]. Коэффициент концентрационного рассеяния света R_0 имеет широкий максимум (таблица), свидетельствующий о наличии развитых флуктуаций концентрации. Его величина уменьшается с ростом температуры. Таким образом, система бензол–этанол является молекулярно несмешиваемой. Из общего коэффициента рассеяния R_0 были выделены поляризованный (R_{is}) и деполяризованный (R_α) вклады с помощью соотношений классической теории [5]:

$$R_0 = R_{is} + R_\alpha, \quad R_\alpha = \frac{13}{6}\frac{R_0\Delta_U}{1+\Delta_U}.$$

Из сравнения данных рис. 1 и таблицы видно, что поляризованная часть R_{is} повторяет экстремальный характер зависимости R_0. Именно величина R_{is} обусловлена рассеянием на спиртовых агломератах и конгломератах, создающих микрогетерогенность раствора.

Концентрационная зависимость коэффициента молекулярного рассеяния ($R_0 \times 10^{-6}$, $см^{-1}$) и степени деполяризации Δ_U в растворах бензол–этанол для $\lambda = 6328$ Å

x	R_0	Δ_U	R_0	Δ_U	x	R_0	Δ_U	R_0	Δ_U
	25°C		45°C			25°C		45°C	
0.03	12	0.43	11	0.42	0.60	20 (20.8)	0.16 (0.197)	19	0.13
0.05	14	0.42	12	0.41	0.70	16	0.18	15	0.15
0.10	16 (10)	0.35 (0.327)	15	0.32	0.80	9 (13.5)	0.19 (0.283)	8	0.17
0.20	18 (16.8)	0.27 (0.252)	16	0.22	0.90	5 (6.8)	0.20 (0.252)	4	0.15
0.30	22	0.24	20	0.19	0.95	6	0.15	4	0.10
0.50	22	0.15	21	0.13	1.00	1	0.06 (0.11)	1	0.06

Примечание. В скобках приведены полученные при 20°C данные [4]; x – концентрация этанола, мол. доли.

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ БЕНЗОЛА

Хорошо известно, что молекулы спиртов, растворенные в каком-нибудь углеводороде, уже при малых концентрациях образуют агломераты. Обладая положительным сродством к электрону, они являются эффективными ловушками избыточных квазисвободных электронов, порождаемых в ходе ионизации молекул при прохождении через среду ионизирующего излучения. Благодаря этому свойству агломераты отчетливо проявляются при импульсном облучении смеси углеводород – спирт быстрыми (≈1 МэВ) электронами [6]. Возникающие при их ионизационном торможении многочисленные вторичные электроны после термализации захватываются спиртовыми агломератами и сольватируются в них. О появлении в агломератах сольватированных электронов свидетельствует характерный оптический спектр поглощения света в области длин волн ~500–700 нм.

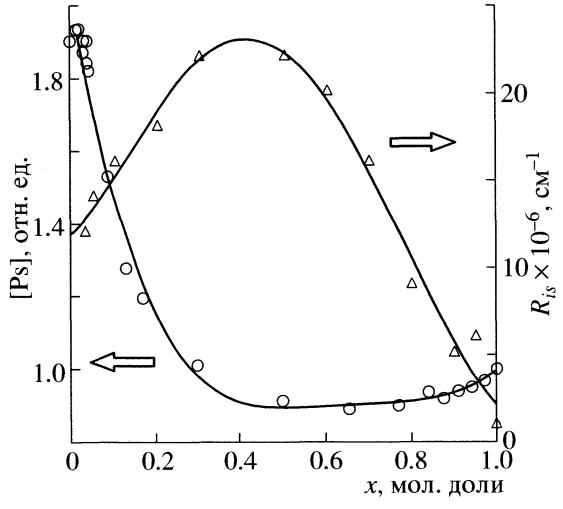


Рис. 1. Зависимости выхода *o*-Ps и интенсивности поляризованного рассеяния света в системе бензол–этанол: экспериментальные данные [12] и настоящей работы, x – концентрация этанола.

Другой эффект, производимый спиртовыми агломератами, – их ингибирующее действие на вероятность образования атомов позитрония (Ps), возникающих при облучении смеси углеводород–спирт быстрыми позитронами.

Подобно электрону быстрый позитрон, попадая в молекулярную конденсированную среду, теряет свою энергию в ходе ионизационного торможения. К моменту его завершения позитрон оказывается в окружении многочисленных ион-электронных пар. В результате на конечном участке трека создаются благоприятные условия для реакции между затормозившимся позитроном (e^+) и термализовавшимися вокруг него, но еще не успевшими сольватироваться электронами (e^-) [7, 8]:

$$e^+ + e^- \longrightarrow Ps. \qquad (1)$$

В случае образования позитрония в трех из четырех случаев возникает триплетная долгоживущая разновидность атома Ps, *орто*-позитроний (*o*-Ps), в котором спины позитрона и электрона параллельны, и только в одном из четырех образуется короткоживущий *пара*-позитрониевый атом (*p*-Ps) с антипараллельными спинами формирующих его частиц.

Реакция (1) конкурирует с другими химическими процессами в треке позитрона. В углеводородах это – ион-электронная рекомбинация

$$RH^{+\cdot} + e^- \longrightarrow RH^*, \qquad (2)$$

ион-молекулярная реакция

$$RH^{+\cdot} + RH \longrightarrow R^\cdot + RH_2^+ \qquad (3)$$

и захват электронов растворенным веществом S или молекулами растворителя (RH), если они обладают положительным сродством к электрону:

$$e^- + S \longrightarrow S^-, \qquad (4)$$

$$e^- + RH \longrightarrow RH^-. \qquad (5)$$

Растворенные в углеводороде, например, в бензоле мономерные молекулы спирта (ROH) характеризуются отрицательным сродством к элек-

трону и потому не подавляют выход позитрония [7]. Однако даже небольшие их агломераты приобретают положительное сродство к электрону и становятся ловушками как для избыточных электронов, скопившихся в конце позитронного трека, так и для самого позитрона [9]. При локализации в спиртовом агломерате квазисвободного электрона или позитрона происходит их сольватация. Маловероятно, что оба они будут захвачены одним и тем же агломератом. Как правило, их ловушками будут разные и притом достаточно "крупные" агломераты. Дело в том, что глубина спиртовой ловушки, формируемой крупным агломератом, достаточно велика. В самом деле, она определяется разностью $[V_0(\mathrm{RH}) - V_0(\mathrm{ROH})] \cong 0.5$ эВ [10], где $V_0(\mathrm{RH})$ и $V_0(\mathrm{ROH})$ – минимальные энергии квазисвободного электрона в углеводороде и спирте соответственно. Поэтому вероятность рекомбинации электрона и позитрона, захваченных разными спиртовыми агломератами, пренебрежимо мала. По мере увеличения количества спиртовых агломератов $(\mathrm{ROH})_n$ и проистекающего отсюда ускорения реакции захвата:

$$e^- + (\mathrm{ROH})_n \longrightarrow (\mathrm{ROH})_n^- \qquad (6)$$

выход позитрония должен уменьшаться.

Очевидно, что с увеличением доли спирта в его смеси с бензолом выход *o*-Ps будет убывать, поскольку в жидком бензоле вероятность образования *o*-Ps составляет 43%, а в этаноле – всего лишь 22% [11]. Однако характер убывания должен определяться особенностями взаимодействия молекул бензола и этанола между собой и друг с другом.

Экспериментальные данные [12] по выходам Ps в бензольно-этанольных смесях представлены на рис. 1. Как видно, полученная картина в общем соответствует изложенным представлениям. В самом деле, при низких концентрациях этанола, когда его мольная доля $x < 0.05$, можно полагать, что спирт в бензоле находится в основном в виде мономерных молекул. У них сродство к электрону отрицательное, и потому они не взаимодействуют с трековыми электронами. Выход Ps при добавлении спирта поначалу не только не уменьшается, но даже слегка возрастает. Это небольшое возрастание выхода происходит, вероятно, вследствие депротонирования молекулами спирта катион-радикалов бензола [9]:

$$C_6H_6^{+\cdot} + \mathrm{ROH} \longrightarrow C_6H_5^{\cdot} + \mathrm{ROH}_2^+, \qquad (7)$$

$$\mathrm{ROH}_2^{+\cdot} \longrightarrow \mathrm{H}^{\cdot} + \mathrm{ROH}^+ \qquad (8)$$

и более слабой конкуренции возникающих радикалов $\mathrm{R}^{\cdot}$ и ионов ROH_2^+ за трековые электроны: реакции (8) и

$$\mathrm{R} + e^- \longrightarrow \mathrm{R}^- \qquad (9)$$

по сравнению с катион-радикалами $C_6H_6^{+\cdot}$ [12]:

$$C_6H_6^{+\cdot} + e^- \longrightarrow C_6H_6^{\cdot}. \qquad (10)$$

Тем самым конкурирующая с (1) реакция (10) заметно подавляется. Меньшая по сравнению с (10) константа скорости реакции (9) обязана отсутствию электрического заряда у радикала R, а константа скорости реакции

$$\mathrm{ROH}_2^+ + e^- \longrightarrow \mathrm{H} + \mathrm{ROH} \qquad (11)$$

меньше, чем реакции (10) в силу гораздо более низкой подвижности ионов ROH_2^+ по сравнению с подвижностью катион-радикалов $C_6H_6^{+\cdot}$.

При мольных долях спирта $x \geq 0.05$ смесь содержит заметное количество спиртовых агломератов, способных захватывать и сольватировать квазисвободные электроны, возникающие в треках позитронов. Этот процесс эффективно подавляет образование Ps и приводит к двукратному уменьшению его выхода при $x > 0.3$.

Наше заключение о наногетерогенной структуре смеси этанол–бензол находится в согласии с радиационно-химическими экспериментами по импульсному радиолизу смесей некоторых спиртов с углеводородами, в которых определялся выход образующегося сольватированного электрона [11]. В этих экспериментах интенсивность полосы оптического поглощения, характерного для сольватированного в спиртах электрона, нарастала не постепенно по мере увеличения концентрации спирта в углеводороде, а появлялась по достижении пороговой концентрации. Этот факт – наглядное проявление образования в углеводороде агломератов из спиртовых молекул.

Уменьшающаяся доля бензола, переход в который из этанола для позитрона и электрона сопряжен со значительными энергетическими затратами ($V_0(C_6H_6) - V_0(C_2H_5OH) \approx 1$ эВ), перестает влиять на процесс образования Ps. Поэтому корреляция между R и $I_{o\text{-Ps}}$ утрачивается. Незначительный подъем, наблюдаемый в разбавленных растворах бензола в этаноле, когда $x \sim 1$, связан с уменьшением захвата электронов из позитронного трека мономерными молекулами бензола. Они, обладая положительным сродством к электрону (в отличие от молекул этанола), перехватывают электроны из позитронного трека и тем самым понижают выход Ps.

Итак, в смесях бензол–этанол при мольных долях спирта, меньших эквимолярного значения, образуются спиртовые агломераты. Они, благодаря своей способности захватывать квазисвободные электроны, проявляют себя как ингибиторы образования позитрония.

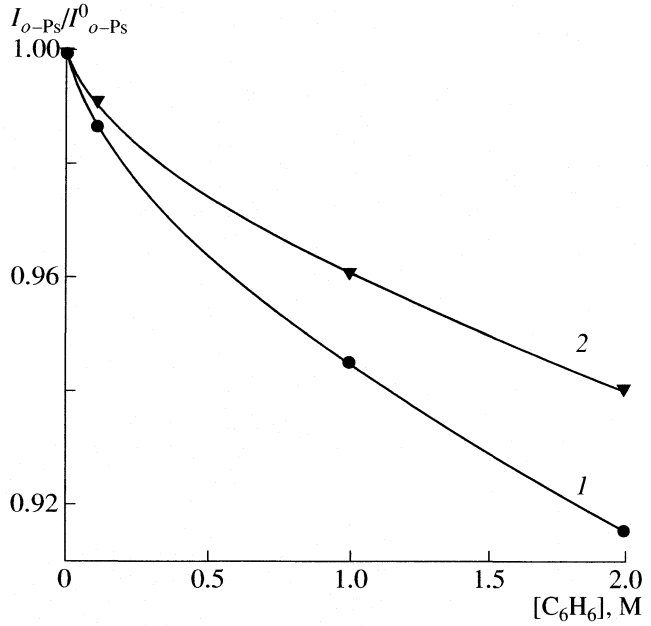


Рис. 2. Убывание относительной вероятности *o*-Ps по мере роста концентрации бензола в этаноле при 294 (1) и 228 K (2) по данным [14]; $I^0_{o\text{-Ps}}$ – вероятность образования *o*-Ps в чистом этаноле.

В Приложении получено следующее оценочное соотношение, связывающее между собой параметры крупного агломерата из n молекул спирта:

$$\bar{n} = \ln(1 + k\tau c_A).$$

Здесь c_A – полная концентрация молекул спирта в растворителе, k – константа скорости объединения (рекомбинации) мономеров с n-мерами (считаем ее не зависящей от размера агломерата), а τ – среднее время жизни произвольной молекулы спирта в n-мере (оно считается одинаковым для каждой из молекул, составляющих любой агломерат). Если принять, что скорость рекомбинации контролируется диффузией n-меров, то

$$k = 4\pi p(D_1 + D_n)(R_1 + R_n) \approx$$

$$\approx 2p\Re T n^{1/3}/(3000\eta) \approx p\Re T/(1000\eta).$$

Здесь $R_n \approx R_1 n^{1/3}$ – радиус n-мера, $D_n \approx k_B T/(6\pi R_n \eta) \approx$ $\approx k_B T/(6\pi R_1 n^{1/3}\eta)$ – его коэффициент диффузии, T – абсолютная температура, η – вязкость (в пуазах), $p \approx 0.1$ – стерический фактор, $\Re = 8.3 \times 10^7$ эрг/град – газовая постоянная. Можно принять, что среднее число молекул в агломерате в интервале $x =$ $= 0.1$–0.3 ($c_A = 2$ M) составляет где-то 4–6 [9]. При таких значениях параметров находим, что $k \approx 10^9$ дм^3 моль$^{-1}$ с$^{-1}$ и время жизни агломератов $\tau \approx 10^{-7}$ с.

Согласно П.М. Зоркому, жидкий бензол состоит из довольно больших агломератов разного типа, в которых молекулы ориентированы относительно друг друга либо в Т-конфигурации (ортогональные бензольные контакты), либо в S-конфигурации (типа сэндвича). Такое представление подтверждается данными молекулярного рассеяния света [3, 13]. В этой связи представляет интерес обсудить экспериментальные данные [14] по влиянию концентрации бензола в этаноле на вероятность образования *o*-Ps при разных температурах.

Понижение температуры раствора, разумеется, должно способствовать процессу самоассоциации молекул бензола. Следовательно, при фиксированном полном числе молекул бензола в этаноле их агломерация приведет к тому, что суммарное число частиц (мономеров и агломератов), каждая из которых выступает самостоятельно в качестве акцептора электронов в позитронном треке, будет меньше. Значит, слабее будет и их ингибирующее действие в отношении образования позитрония. Действительно, вероятность образования *o*-Ps дается выражением [7, 8]

$$I_{o\text{-Ps}}(c)/I^0_{o\text{-Ps}} = 1/\left(1 + \sum_n k_n c_n\right),$$

в котором c_n – молярная концентрация акцептирующих электроны агломератов, состоящих из n молекул бензола ($n = 1, 2, 3, \ldots$), $k_n = 4\pi D(\lambda_e +$ $+ R_1 n^{1/3})$ – константа скорости захвата электронов этими агломератами:

$$k_n c_n = k_1 c_1 \frac{\lambda_e + R_1 n^{1/3}}{\lambda_e + R_1}\frac{1}{n} =$$

$$= k_1 c_1\left[1 + \frac{R_1}{\lambda_e + R_1}(n^{1/3} - 1)\right]\frac{1}{n} \longrightarrow \frac{k_1 c_1}{n^{2/3}},$$

Здесь R_1 – радиус молекулы, $\lambda_e \approx 10$ Å – длина дебройлевской волны электрона, D – коэффициент взаимной диффузии реагентов.

Влияние бензола на вероятность образования позитрония в этаноле при разных температурах иллюстрирует рис. 2. При понижении температуры ингибирование образования Ps становится слабее. Этот факт можно рассматривать как указание на наличие в этаноле агломератов из молекул бензола.

Теперь представим аргументы в пользу агломерации молекул бензола в неполярной смеси циклогексан–бензол. Аргументы, опять-таки основываются на анализе концентрационной зависимости вероятности образования атомов *o*-Ps при облучении смеси быстрыми позитронами (см. рис. 3).

В жидком бензоле минимальная энергия квазисвободного электрона $V_0(C_6H_6) \approx -(0.15$–$0.5)$ эВ, заметно ниже, чем в циклогексане, в котором $V_0(c\text{-}C_6H_{12}) \approx 0.01$ эВ [15]. Поэтому крупные агломераты бензола (если они существуют) подобно

агломератам спирта должны служить ловушками квазисвободных электронов, хотя могут быть и не столь глубокими, если $V_0(C_6H_6) \approx -0.15$ эВ. В этом случае попадание электрона в ловушку спасает его от рекомбинации с подвижным катион-радикалом $c\text{-}C_6H_{12}^{+\cdot}$ на время протекания ион-молекулярной реакции (3), сохраняя при этом возможность участия в реакции образования Ps. Таким образом, наличие в циклогексане агломератов из молекул бензола в отличие от агломератов из молекул спирта может способствовать повышению выхода Ps.

В жидком циклогексане выход *o*-Ps составляет ≈38%, в бензоле – несколько выше (≈43%). Поэтому очевидно, что при увеличении доли бензола в смеси выход *o*-Ps будет возрастать, что и имеет место на самом деле (рис. 3). Однако характер возрастания в этой системе определяется не только межмолекулярным взаимодействием молекул циклогексана и бензола между собой и друг с другом. Дело в том, что мономерные молекулы бензола в циклогексане являются слабо связывающими акцепторами избыточных электронов [16, 17], т.е. молекула бензола способна захватить электрон и затем отдать его оказавшемуся по соседству позитрону. Молекула бензола выступает в качестве катализатора. Если так, то понятно, почему уже при малой мольной доле бензола, когда бóльшая часть его молекул еще находится в форме мономеров, вероятность образования Ps быстро возрастает с увеличением содержания бензола. Дело в том, что наряду с реакцией (1) вклад в образование Ps вносят реакции:

$$C_6H_6 + e^- \longrightarrow C_6H_6^{-*}, \qquad (12)$$

$$e^+ + C_6H_6^{-*} \longrightarrow Ps + C_6H_6. \qquad (13)$$

В чистом бензоле (где львиная доля его молекул агрегирована [18]) подвижность позитронов на порядок величины ниже, чем в циклогексане [19]. Скорее всего, именно это обстоятельство приводит к тому, что при высокой мольной доле бензола ($x_{C_6H_6}$), выход Ps несколько снижается. В самом деле, весьма вероятно, что реакции (1) и (13) хотя бы частично контролируются диффузией реагентов. Поэтому естественно, что максимум выхода Ps наступает раньше (при $x_{C_6H_6} \approx 0.2$), чем достигается максимум интенсивности рассеяния света ($x_{C_6H_6} \approx 0.4$).

Предлагаемая нами на основе анализа результатов исследования аннигиляции позитрония модель структуры растворов бензол–этанол, бензол–циклогексан подтверждается данными анализа концентрационной зависимости молекулярного светорассеяния R_0 в этих системах. На рис. 2 зависимость $R_0(x)$ для этанольных растворов бензола

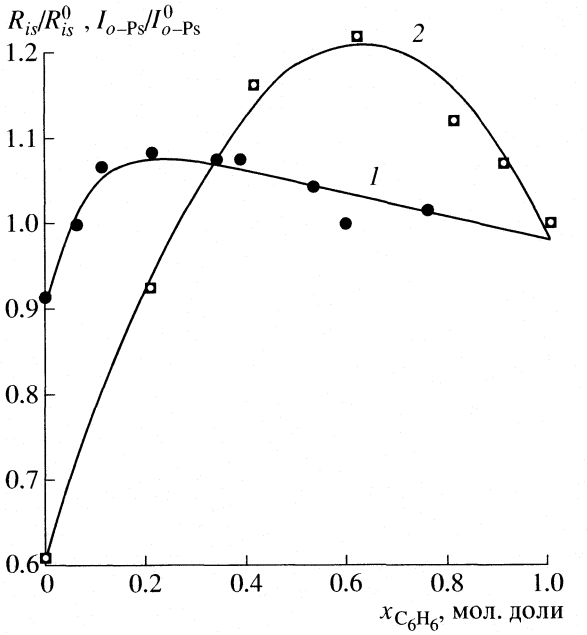


Рис. 3. Изменение относительной вероятности образования *o*-Ps (1) и интенсивности концентрационного рассеяния света (2) в зависимости от мольной доли бензола; $I_{o\text{-Ps}}^0$ и R_{is}^0 – значения вероятности образования *o*-Ps и интенсивности молекулярного рассеивания света в чистом бензоле.

получена нами при 25°C для падающего излучения с длиной волны λ = 6328 Å. Представленная на рис. 3 кривая $R_0(x)$ для растворов бензола в циклогексане взята из работы [4]. Видно, что если в первом случае минимум $I_{o\text{-Ps}}(x)$ совпадает с максимумом $R_0(x)$, то во втором случае максимум выхода *o*-Ps наступает раньше (при $x_{C_6H_6} \approx 0.2$), чем достигается максимум интенсивности светорассеяния ($x_{C_6H_6} \approx 0.4$). По-видимому, это объясняется тем, что в одном случае агломерация обусловливается специфическими контактами молекул за счет водородных связей (спирт) и ароматических колец (бензол), во втором случае агрегация молекул циклогексана осуществляется без наличия специфических межмолекулярных контактов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим задачу об ассоциации молекул спирта при его добавлении в жидкий углеводород. Найдем равновесное распределение концентраций мономеров, димеров, тримеров и т.д (c_1, c_2, c_3 и т.д.). Пусть полная концентрация молекул спирта в растворителе равна c_A. Связь между c_A и c_i (уравнение материального баланса) дается соотношением

$$c_A = c_1 + c_2 + c_3 + \ldots. \qquad (П1)$$

При равновесии скорость образования агломератов с данным числом молекул равна скорости их распада. Для простоты будем считать, что образование и распад агломерата из n молекул спирта идет посредством присоединения к нему или отрыва от него только отдельных молекул. Тогда уравнение, отвечающее постоянству числа мономеров в растворе, будет выглядеть следующим образом:

$$\dot{c}_1 = 0 = -kc_1^2 - kc_1c_2 - kc_1c_3 - \\ - \ldots + 2c_2/\tau + 2c_3/\tau + \ldots. \qquad (П2)$$

Здесь k – константа скорости рекомбинации (считаем ее одинаковой для рекомбинации мономеров и n-меров); члены kc_1c_n приводят к исчезновению мономеров, а $1/\tau$ – вероятность отрыва произвольной молекулы спирта от n-мера (считаем ее одинаковой для каждой из молекул, составляющих любой агломерат). В рассматриваемом приближении отрыв каждой данной молекулы от n-мера дает вклад c_n/τ в производство мономеров, но поскольку n-мерный агломерат содержит n-молекул, и все они отрываются с одинаковой вероятностью, то суммарный вклад оказывается равным nc_n/τ.

Постоянство концентрации димеров в растворе выражается соотношением

$$\dot{c}_2 = 0 = kc_1^2 - kc_1c_2 - 2c_2/\tau + 2c_3/\tau, \qquad (П3)$$

в котором kc_1^2 – прирост концентрации димеров за счет их образования при рекомбинации мономеров, kc_1c_2 – уменьшение димеров вследствие их рекомбинации с мономерами, приводящей к образованию тримеров, $2c_2/\tau$ – распад димеров на мономеры, $2c_3/\tau$ – отрыв мономера от тримера с образованием димера. Уравнение типа (П3) справедливо и для агломератов с бóльшим числом частиц:

$$\dot{c}_n = 0 = kc_1c_{n-1} - kc_1c_n - nc_n/\tau + \\ + (n+1)c_{n+1}/\tau. \qquad (П4)$$

Видно, что (П4) является системой зацепляющихся уравнений: уравнение для c_n содержит концентрацию агломератов из $(n+1)$ молекул. Для решения этой системы положим, что в правой части (П4) члены $-kc_1c_n$ и $(n+1)c_{n+1}/\tau$ (связанные с существованием агломератов $(n+1)$-го ранга) компенсируют друг друга. Тогда из (П4) c_n выражается только через c_{n-1}:

$$c_n = kc_1c_{n-1}\tau/n. \qquad (П5)$$

Подставляя это соотношение в уравнение для c_{n-1}, находим $c_{n-1} = kc_1c_{n-2}\tau/(n-1)$ и т. д. В результате концентрация агломератов с произвольным числом частиц выражается только через концентрацию c_1 мономеров и произведение $k\tau$. Это можно записать в следующем виде:

$$kc_2\tau = \kappa^2/2!, \quad kc_3\tau = \kappa^3/3!, \quad \ldots, \\ kc_n\tau = \kappa^n/n!, \qquad (П6)$$

где $\kappa = kc_1\tau$. Заметим, что концентрации агломератов с большим числом частиц убывают очень быстро (факториально). По существу, это означает их отсутствие в растворе.

Можно проверить, что соотношения (П6) тождественно удовлетворяют уравнению (П2), определяющему концентрацию c_1 мономеров, которую можно найти также из уравнения баланса (П1):

$$kc_A\tau = \kappa\tau(c_1 + c_2 + c_3 + \ldots) = \\ = \kappa + \kappa^2/2! + \kappa^3/3! \ldots = e^\kappa - 1, \qquad (П7)$$

откуда

$$\kappa = \ln(1 + k\tau c_A). \qquad (П8)$$

Соотношения (П6) и (П8) решают задачу о нахождении связи между концентрациями спиртовых агломератов с полной концентрацией c_A молекул спирта в растворителе. Используя эти соотношения, находим среднее число молекул в агломерате при данной c_A:

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\kappa^n}{n!} \Big/ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa^n}{n!} = \frac{\kappa e^\kappa}{e^\kappa - 1} \approx \begin{cases} 1 + \kappa/2, & \kappa \ll 1, \\ \kappa, & \kappa \gg 1. \end{cases}$$

Как видно, при малом κ практически все молекулы спирта находятся в виде мономеров, а при увеличении содержания спирта значение κ оказывается равным среднему числу молекул в агломерате.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32946).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зоркий П.М.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 99.
2. *Zorky P.M., Zorkaya O.N.* // Adv. Mol. Str. Res. 1997. V. 3. P. 147.
3. *Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1652.
4. *Wahid H.* // J. Mol. Liq. 1993. V. 55. P. 73.
5. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
6. *Baxendale J.H., Sharpe P.H.G.* // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. P. 440.
7. *Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г.* Внутритрековые процессы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 152 с.
8. *Stepanov S.V., Byakov V.M.* Physical and Radiation Chemistry of the Positron and Positronium // Principles and Applications of Positron and Positronium Chemis-

try / Ed by Y.C. Jean, P.E. Mallon & D.M. Schrader. L. etc.: World Scientific, 2003.

9. *Бяков В.М., Бугаенко В.Л., Графутин В.И. и др.* // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 5. С. 412.
10. *Степанов С.В., Бяков В.М.* // Журн. структурн. химии. 2002. Т. 43. № 6. С. 1026.
11. *Mogensen O.E.* Positron Annihilation in Chemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
12. *Byakov V.M., Grafutin V.I., Koldaeva O.V., Minaichev E.V.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. V. 54. № 5. P. 283.
13. *Rozhdestvenskaya N.B., Smirnova L.V.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1223.
14. *Talamoni J.* Contribution a l'etude des mechanismes de formation du postonium en phase condénsee: influence des effets thermiques / These CRN/CPR 82-10, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1982.
15. Handbook of Radiation Chemistry / Ed. by Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa. Boca Raton; N.Y.: CRC Press, 1991.
16. *Zhicheng Zhang, Ito Y., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 36. № 3. P.285.
17. *Бяков В.М., Степанов С.В., Степанова О.П.* // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 5. С. 333.
18. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976, 296 с.
19. *Cai-Lin Wang, Kobayashi Y., Hirata K.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 58(5–6). P. 451.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 746–749

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547:541+539.193+513.83

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ИНДЕКСОМ ВИНЕРА

© 2007 г. В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

Казанский государственный технологический университет

E-mail: vguryadov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Для ряда углеводородов получены зависимости динамической вязкости от произведения молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3. Для этой величины выявлена взаимосвязь с параметрами уравнения Френкеля–Андраде, описывающего зависимость динамической вязкости от температуры.

Из трех агрегатных состояний вещества жидкая фаза является самой распространенной, доступной, технологичной и удобной. Известно, что главные свойства жидкости – наличие собственного объема, способность принимать форму сосуда, текучесть и существование поверхности раздела фаз [1]. Жидкое состояние занимает промежуточное положение между твердым и газообразным. Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразными изменениями термодинамических свойств [2], что отражает качественные изменения в системе [3]. Следовательно, природа жидкости должна качественно отличаться от природы твердой фазы и газа. Природа твердого тела определяется колебательным движением молекул его составляющих [4]. В частности, формула для теплоемкости твердого тела выведена на основании рассмотрения колебательного движения [5]. В газовой фазе, где энергия молекул положительна, теплоемкость определяется поступательным движением [5]. В работе [6] природа жидкости связывается с вращательным движением молекул.

Для трех форм движения: поступательного ($E_{пост}$), колебательного ($E_{кол}$) и вращательного ($E_{вр}$) выражение для полной энергии (E) имеет вид [7]:

$$E = E_{кол} + E_{пост} + E_{вр}, \quad (1)$$

$$E_{пост} = Mv^2/2, \quad E_{кол} = Mv_{max}^2/2, \quad E_{вр} = J\omega^2/2, \quad (2)$$

где M – масса объекта, v – его скорость; v_{max} – максимальная скорость возвратно-поступательного движения, J – момент инерции вращательного движения, ω – угловая скорость.

Момент инерции вращательного движения равен сумме произведений масс (m) всех материальных точек системы на квадраты их расстояний (r) до оси вращения:

$$J_r = \Sigma mr^2. \quad (3)$$

Согласно (3) энергия вращательного движения, а следовательно, и полная энергия (1) всего движущегося тела зависит от его размеров. Если его размеры, а соответственно, и радиус стремятся к нулю, то тело можно рассматривать как материальную точку. Энергией вращательного движения можно пренебречь как малым слагаемым. В этом случае полная энергия будет складываться из энергий поступательного и колебательного движений точки, наделенной массой. Соответственно подход, в котором жидкость рассматривается как аналог газа, хорошо описывает свойства жидкостей, молекулы которых состоят из одного атома (например, инертные газы и жидкие металлы), из двух или трех атомов (например, сжиженные оксид и двуоксид углерода [4]). Методы молекулярной динамики также хорошо описывают физико-химические свойства органических соединений, молекулы которых состоят из небольшого числа атомов углерода (метан, этан, этилен, бутан [8]).

Большинство молекул органических соединений представляют собой структуры, построенные из значительно большего числа атомов углерода. Соответственно для них радиус в формуле (3) отличен от нуля, и энергия вращательного движения (2) также отлична от нуля. Для вычисления энергии вращательного движения согласно формуле (2) необходимо знание момента инерции. В случае простейшей линейной двухатомной молекулы момент инерции вычисляется через приведенную массу и межатомное расстояние [7]. Для молекул органических соединений, включающих значительное количество атомов и имеющих сложное строение, вычисление момента инерции составляет существенную проблему.

Строение молекул отражается структурой, которая может быть охарактеризована численно с использованием метода топологических индексов [9]. На большом объеме материала показано, что топологические индексы способны описывать практически все физико-химические свойства органических соединений [9–12].

Нами [13] была предложена величина J_W, являющаяся функцией топологического индекса:

$$J_W = MW^{2/3}, \quad (4)$$

где W – значение топологического индекса Винера [14]. Величина J_W получена на основании формулы (3) и рассматривается нами как характеристика момента инерции вращательного движения молекулы произвольного строения. В [13, 15] нами показано, что энтальпия сольватации некоторых органических соединений в среде апротонных аполярных и малополярных растворителей, а также поверхностное натяжение апротонных аполярных и малополярных неэлектролитов находятся во взаимосвязи с величиной J_W.

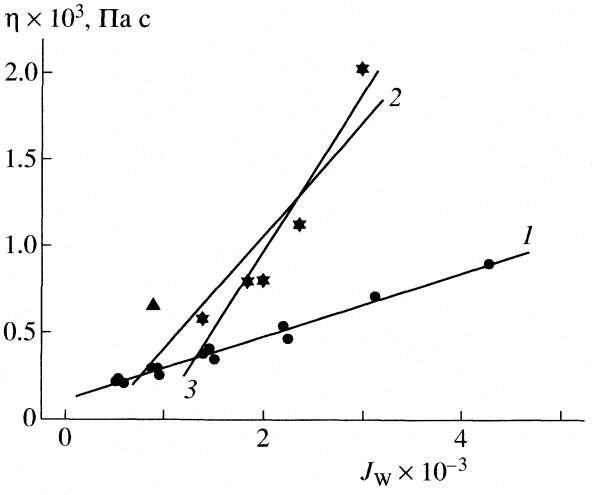
Наряду с поверхностным натяжением к числу фундаментальных свойств жидкости относится текучесть [1]. Величиной обратной текучести является вязкость. В работе [16] предположено наличие взаимосвязи между вязкостью жидкости и способностью молекул, составляющих данную жидкость, к вращательному движению. Существование взаимосвязи между вязкостью жидкостей и вращательным движением молекул ее составляющих позволяет предположить наличие зависимости между динамической вязкостью и величиной J_W для органических жидкостей.

Цель данной работы – выявление характера взаимосвязи между динамической вязкостью углеводородов и произведением молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3.

Нами получены корреляции между динамической вязкостью ряда углеводородов и величиной J_W. Значения динамической вязкости взяты из справочной литературы [17, 18]. В табл. 1 приведены значения топологического индекса Винера, величины J_W и динамической вязкости при 293.2 K углеводородов с нормальным и изомерным строением углеродного скелета, а также ароматических соединений и их производных. С использованием данных табл. 1 получены зависимости динамической вязкости при 293.2 K от величины J_W (рисунок). Полученные зависимости характеризуются удовлетворительными значениями коэффициента корреляции, что свидетельствует о существовании взаимосвязи между динамической вязкостью органических апротонных аполярных и малополярных неэлектролитов и характеристикой момента инерции вращательного движения молекул неэлектролитов. Причем на зависимости *2* отчетливо заметно различие между полярными соединениями и аполярным бензолом. Данное различие подтверждает зависимость *3*, в которой бензол не учитывается. Следует отметить, что у бензола нет спектра в микроволновом диапазоне

Таблица 1. Топологические характеристики соединений и значения их динамической вязкости (η, Па с, при 293.2 K)

Соединение	W	J_W	$\eta \times 10^3$
н-Пентан	20	531.60	0.240 [17]
2-Метил-бутан	18	502.40	0.224 [18]
2-Метил–1.3-бутадиен	26	597.85	0.216 [18]
н-Гексан	35	921.49	0.307 [17]
2-Метилпентан	32	868.64	0.298 [18]
1-Гексен	38	951.26	0.260 [18]
н-Гептан	56	1449.09	0.414 [17]
2-Метилгексан	52	1395.95	0.379 [18]
1-Гептен	60	1504.88	0.35 [18]
н-Октан	84	2190.84	0.546 [17]
1-Октен	89	2233.93	0.470 [18]
н-Нонан	120	3120.38	0.714 [18]
н-Декан	165	4280.51	0.907 [18]
Бензол	39	898.40	0.652 [17]
Толуол	58	1380.54	0.584 [17]
о-Ксилол	81	1987.58	0.809 [17]
Бромбензол	58	2352.74	1.130 [17]
Хлорбензол	58	1833.93	0.802 [17]
Нитробензол	118	2985.60	2.034 [17]



Зависимости динамической вязкости (η) при 20°C для ряда углеводородов ациклических (*1*), ароматических с учетом (*2*) и без учета (*3*) бензола от J_W. Значения коэффициентов корреляции зависимостей: *1* – 0.991, *2* – 0.878, *3* – 0.958.

Таблица 2. Значения динамической вязкости ($\eta \times 10^3$, Па с) при различных температурах

Вещество	Температура, K						
	273.2	283.2	293.2	303.2	313.2	323.2	333.2
н-Пентан [17]	0.283	0.259	0.240	0.220	–	–	–
н-Гептан [17]	–	–	0.414	0.373	0.338	0.308	0.281
н-Октан [17]	0.714	0.622	0.546	0.486	0.435	0.395	0.356
н-Нонан [18]	0.970	0.830	0.710	0.630	0.560	0.500	0.440
н-Ундекан [18]	1.740	1.420	1.180	1.010	0.870	0.760	0.670
н-Тридекан [18]	2.960	2.340	1.880	1.560	1.310	1.110	0.970

[7], бензол также обладает относительно высоким значением потенциала ионизации по сравнению с его замещенными производными [19]. Данные факты позволяют предположить, что причиной отличия физико-химических свойств бензола от свойств его замещенных производных может быть отличие в характере межмолекулярных взаимодействий и режиме вращательного движения его молекул.

Как и поверхностное натяжение, вязкость жидкости зависит от температуры (T) [6]. Температурная зависимость динамической вязкости задается уравнением Френкеля–Андраде [6] (5):

$$\eta = C\exp(w/kT), \qquad (5)$$

где C и w – предэкспоненциальный множитель и энергия активации соответственно, k – постоянная Больцмана. Уравнение Френкеля–Андраде отражает понижение вязкости жидкости с ростом температуры. Логарифмированием (5) получается следующее выражение:

$$\ln\eta = \ln C + (w/k)(1/T). \qquad (6)$$

Выражение (6) устанавливает линейную взаимосвязь между логарифмом вязкости и обратной температурой. Графики, представленные на рисунке, а также формула (5) позволяют предположить, что логарифм предэкспоненциального множителя и параметр w/k в уравнении (6) должны находиться во взаимосвязи с произведением молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3.

Таблица 3. Значения коэффициента корреляции (R) и констант в уравнении (6)

Вещество	R	w/k	$\ln C$
н-Пентан	0.9993	0.6885	3.1264
н-Гептан	0.9999	0.9445	2.8060
н-Октан	0.9999	1.0506	2.7229
н-Нонан	0.9996	1.1804	2.5525
н-Ундекан	0.9996	1.1804	2.1697
н-Тридекан	0.9995	1.6971	1.7651

На примере ряда алканов нормального строения нами рассмотрена взаимосвязь величины J_W с параметрами уравнения Френкеля–Андраде. В табл. 2 приведены значения динамической вязкости в интервале температур 273.2–333.2 K. На основании данных табл. 2 построены корреляционные уравнения вида (6). Значения коэффициента корреляции, параметра w/k и логарифма предэкспоненциального множителя приведены в табл. 3. На основании данных табл. 3 построены корреляционные соотношения между параметром w/k и величиной J_W, а также между логарифмом предэкспоненциального множителя и величиной J_W:

$$w/k = 0.77 + 1.06 \times 10^{-4} J_W, \qquad (7)$$

$$\ln C = 3.07 - 1.45 \times 10^{-4} J_W. \qquad (8)$$

Коэффициенты корреляции зависимостей (7) и (8) составляют 0.971 и 0.986 соответственно. Использованные при расчетах значения топологического индекса Винера и величины J_W для ундекана и тридекана составляют 220, 5996.42 и 364, 9398.69 соответственно.

Полученные зависимости показывают, что динамическая вязкость углеводородов существенным образом зависит от величины J_W, задаваемой произведением молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3. Поскольку данное произведение, с нашей точки зрения, характеризует вращательное движение молекулы произвольного строения [13], то зависимости (7) и (8), а также данные [13, 15] свидетельствуют в пользу определяющей роли в природе жидких углеводородов не поступательного, а вращательного движения молекул. Это согласуется с предположениями автора работы [16]. Соответственно полученные результаты позволяют рассматривать молекулы углеводородов в состоянии жидкости как вращающиеся структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика. 2-е изд. М.: Наука, 1976. С. 250.
2. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1974. 341 с.
3. *Постон Т., Стюарт Й.* Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 608 с.
4. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
5. *Матвеев А.И.* Молекулярная физика. 2-е изд., перераб., допол. М.: Высш. шк., 1987. 360 с.
6. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 283.
7. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во физ-мат. лит., 1962. С. 537.
8. *Дьяконов Г.С., Клинов А.В., Никишин В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 46.
9. Химическое приложение топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 560 с.
10. *Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 337.
11. *Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 675.
12. *Антипин И.С., Арсланов Н.А., Палюлин В.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 4. С. 925.
13. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1523.
14. *Wiener H.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P 17.
15. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2257.
16. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 10. С. 1713.
17. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
18. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Изд-во физ-мат. лит., 1963. 708 с.
19. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 750–753

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЮРТЦИТНОЙ ФОРМЫ НИТРИДА БОРА

© 2007 г. С. М. Гаврилкин, Л. Г. Болховитинов, С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

E-mail: gavrilkin@vniiftri.org

Поступила в редакцию 16.09.2005 г.

Изучена кинетика превращения вюртцитной фазы BN в графитную модификацию при нормальном давлении в интервале температур 600°–970°C. Показано, что при этих температурах наряду с образованием графитной фазы при определенных экспозициях частично происходит обратный переход g-BN ⟶ w-BN в соответствии с большей термодинамической стабильностью вюртцитной фазы.

Фазы высокого давления нитрида бора являются предметом многочисленных исследований из-за их большого технологического значения, однако некоторые аспекты полиморфных превращений BN до сих пор остаются невыясненными. Так, согласно термохимическим данным плотные фазы (кубическая, c, и вюртцитная, w) BN при нормальных условиях более стабильны, чем графитная (g) модификация [1, 2]. Отсюда следует, что при нагревании возможно превращение g-BN ⟶ w-BN при нормальном давлении, которое, однако, до сих пор никем не наблюдалось. Целью настоящей работы является экспериментальное выяснение возможностей такого превращения.

Использование рентгеновского метода для изучения кинетики превращения w-BN ⟶ g-BN [3, 4], по нашему мнению, не является оптимальным по чувствительности и точности измерений концентраций фаз на порошкообразных материалах, особенно при большой концентрации дефектов. Кроме того, при очень малых временах нагревания, реализованных в этих работах, имеется неопределенность в температурной однородности образцов. Для изучения кинетики превращения w-BN более перспективным является измерение плотностей образцов, прогретых при разных температурах, поскольку различие плотностей w- и g-фаз составляет 1.2 г/см^3 при гарантированной точности эксперимента ±0.01 г/см^3 [5].

В настоящей работе, которая является продолжением начатого ранее исследования, расширен диапазон температур и увеличено число экспериментальных точек на начальной стадии нагрева, а также использован ИК-спектроскопический метод для проверки выводов, сделанных на основе пикнометрических измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы w-BN для исследования, полученные методом взрыва в соответствии с ТУ-75 12006.7-89, содержали 98.5% основного вещества и ~1.5% g-BN, их плотность равняется 3.37 г/см^3. Прогрев порошкообразных образцов, помещенных в эвакуированную кварцевую ампулу (1 г вещества в объеме 10 мл), проводился в печи, где заданная температура поддерживалась постоянной с точностью ±2°C. Ампула во время нагрева (при экспозициях до получаса) вращалась со скоростью 30 об./мин, чтобы обеспечить максимальную скорость достижения температурной однородности. Проверка с помощью термопары, введенной внутрь образца, показала, что время достижения теплового равновесия составляет 2–3 мин. Поэтому в качестве минимальной экспозиции нагревания образцов выбрано 10 мин. Плотности измерялись при 25°C пикнометрическим методом в толуоле с откачиванием воздуха, перед повторным измерением образец высушивался при температуре 120°C. Средняя квадратичная ошибка измерений составляла ±0.005 г/см^3. Результаты измерений плотности представлены в таблице, а степень превращения – на рис. 1, откуда видно, что образование g-BN увеличивается по мере роста температуры отжига.

Авторы предыдущих работ (см. [6]) также отмечают, что степень термического превращения w-BN ⟶ g-BN растет вместе с температурой в интервале 500–1000°C, но никогда не доходит до конца и при каждой температуре через определенное время процесс фазового превращения останавливается, не достигая 100%. Причина торможения, по мнению [3, 5], заключается в напряжениях, которые возникают при появлении зародышей новой фазы, имеющей значительно больший объем, чем исходная модификация нитрида бора. Оценки этих давлений по уравнению состояния и известным механическим характеристи-

кам g-BN и w-BN показывают, что даже незначительное (в пределах нескольких процентов) полиморфное превращение может привести к такому напряжению, которое остановит фазовый переход [5].

Альтернативное объяснение [4] основано на термодинамических особенностях фазовых переходов твердых тел разной дисперсности и степени кристалличности. Предполагая, что порошок исходной фазы w-BN имеет определенный разброс по размерам и степени структурного совершенства зерен, что ведет к различным условиям (температурам) превращения, авторы считают, что каждой температуре соответствует полный полиморфный переход соответствующей доли материала. Однако в нашем случае исследование проводилось на монодисперсных порошках w-BN и этот механизм торможения здесь не может реализоваться.

Рентгенографическое изучение отожженных образцов [5] показало, что образующаяся графитная фаза имеет стабильное значение межплоскостного расстояния $d(002) = 3.349 \pm 0.003$ Å, которому отвечает $\rho = 2.25$ г/см^3 [7]. Таким образом, полное фазовое превращение соответствует понижению плотности от 3.43 г/см^3 (рентгеновское значение для w-BN) до 2.25 г/см^3 (реальная величина для получающегося g-BN), а частичное превращение определяется отношением реального увеличения объема вюртцитной фазы $\Delta V_e = 1/\rho_e - 1/3.43$ (ρ_e – экспериментальная плотность образца после отжига определенной длительности) к максимальному различию объемов $\Delta V_m = 1/2.25 - 1/3.43 = 0.153$ см^3/г, т.е. g-BN, % $= 100 \times \Delta V_e/\Delta V_m$.

Как можно видеть из таблицы и рис. 1, уменьшение плотности образцов при нагревании происходит немонотонно и для любой температуры имеются площадки или перегибы с возрастанием плотности при увеличении времени прогревания, причем по мере повышения температуры отжига перегиб происходит при все более короткой экспозиции: 3 ч при 780, 2/3 ч при 830 и 1/2 ч при 970°C. Эти отклонения от монотонной зависимости при нагревании в интервале температур от 830 до 970°C были замечены еще в предыдущей работе, но сейчас мы детально исследовали это явление на образцах, прогретых при 780°C, и установили, что при нагревании от 45 мин до 3 ч плотность образцов растет соответственно увеличению концентрации w-BN.

Для проверки обнаруженного эффекта выполнено исследование ИК-спектров поглощения образов, прогретых при 780°C в течение 1, 2, 3, 6 ч, в матрицах из запрессованного KBr в области частот от 400 до 4000 см$^{-1}$. Измерения выполнены на ИК-спектрометре Specord M-80. Время интегрирования сигнала каждой точки 3 с при спектральной

Степень превращения w-BN → g-BN по измерениям плотностей

τ, ч	ρ, г/см^3	g-BN, %	τ, ч	ρ, г/см^3	g-BN, %
	500°C			830°C	
100	3.43	0	1/6	3.20	13.7
	600°C		1/3	3.24	11.2
12	3.425	0.3	2/3	3.24	11.2
100	3.39	2.2	1	3.16	16.3
	685°C		2	3.17	15.6
24	3.375	3.1	4	3.14	17.6
	730°C		8	3.12	18.9
5.5	3.35	4.5	20	3.06	23.0
9	3.33	5.7	26.5	3.04	24.5
14.5	3.31	6.9	64	3.08	21.7
24	3.28	8.7	500	3.14	17.6
48	3.30	7.5		970°C	
114	3.35	4.5	1/6	2.84	39.6
	780°C		1/4	2.83	40.4
1/2	3.33	5.7	1/3	2.76	46.3
3/4	3.26	9.9	1/2	2.81	42.1
1	3.30	7.5	1	2.72	49.8
2	3.33	5.7	2	2.70	51.5
3	3.35	4.5	4	2.69	52.4
6	3.33	5.7	6	2.70	51.5
20	3.31	6.9			

ширине щели монохроматора $\Delta\nu = 1.5$ см$^{-1}$ и расстоянии между точками измерения 6 см$^{-1}$. Спектрограммы исходного w-BN и прогретого в течении 2, 3 и 6 ч приведены на рис. 2. Максимальное поглощение при частоте 1090 см$^{-1}$ для всех образцов лежит в диапазоне 72–76%. Сигналы поглощения при частоте 1380 см$^{-1}$ небольшие, но всегда хорошо воспроизводятся при многократной съемке спектров этих образцов. Как и по измерениям плотностей, максимальная концентрация w-BN обнаружена при трехчасовом прогреве образца. Пик поглощения при 1600 см$^{-1}$ присутствует в эталонных спектрах изучаемых модификаций нитрида бора, но с очень малой интенсивностью [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что при нагревании w-BN наряду с образованием графитной фазы при нормальном давлении частично происходит и обратный процесс в соответствии с большей термодинамической стабильностью вюртцитной фазы. Такое превращение до сих пор не описано в литературе, поскольку считается, что

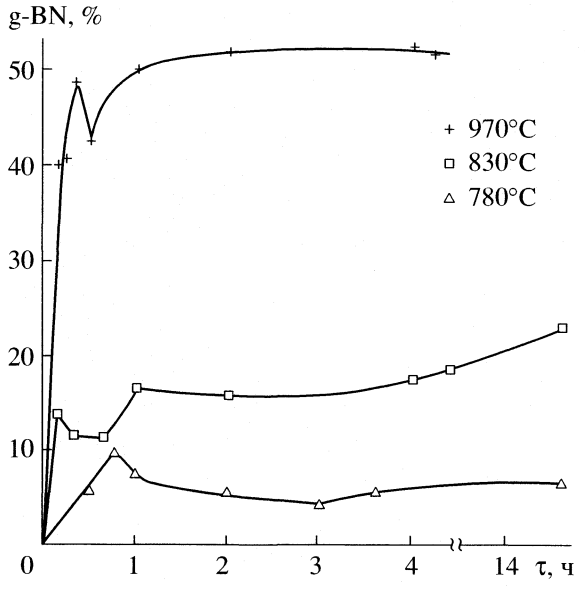


Рис. 1. Изменение степени превращения w-BN ⟶ ⟶ g-BN в интервале температур 780–970°C.

область термодинамической стабильности вюртцитной фазы лежит при $p \geq 50$ кбар [4].

Заметим, что начальная стадия термического превращения w-BN в [4] и настоящем исследовании одинакова, различие (фиксация частичного перехода g-BN ⟶ w-BN) наступает при более длительных экспозициях, которые осуществлены только в нашей работе. В этой связи интересно сопоставить рентгеновские характеристики процесса термического превращения в [4] и нашем исследовании. По данным [4] межплоскостное расстояние в образующейся при отжиге графитной фазе BN равно 3.57 Å, а мы зафиксировали 3.35 Å. Это расхождение результатов вызвано разным временем прогревания образцов: минимальное время нагревания w-BN составляет в нашем случае 10 минут, в работе [4] – одна минута, а дальнейшее нагревание в течение 10 мин приводит к резкому сужению рентгеновского рефлекса [4], что характеризует переход от турбостратной к кристаллической форме g-BN с соответствующим уменьшением межплоскостного расстояния [7].

Поскольку фазовый переход w-BN ⟶ g-BN, сопровождающийся увеличением мольного объема на 50%, приводит к возникновению напряжений (давлений) [3, 5] внутри зерен исходной фазы, обратное превращение g ⟶ w соответствует поведению BN при высоких давлениях и выигрышу энергии в 2.1 кДж/моль. Однако тепловой эффект фазового перехода уменьшается по мере нагревания, т.е. приближения к области термодинамической стабильности g-BN, и рост вюртцитной фазы при нагревании имеет ограниченный характер.

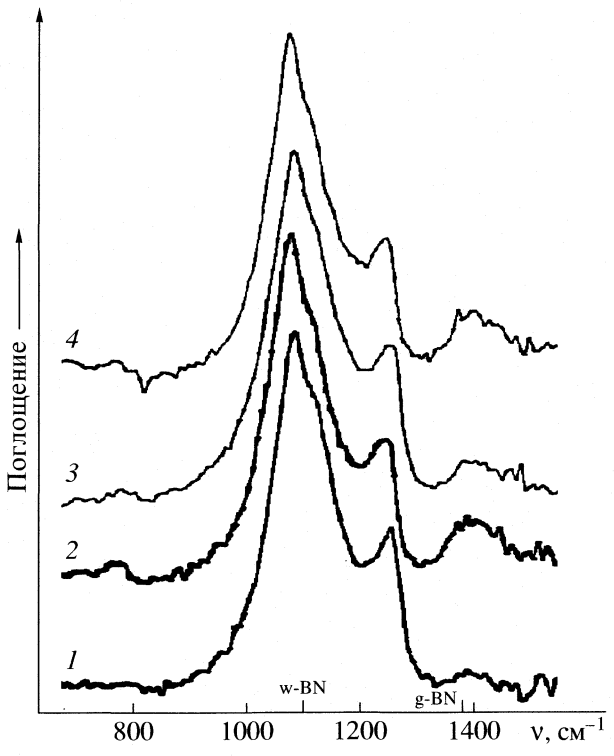


Рис. 2 ИК-спектры поглощения образцов BN, где массы образцов подобраны так, чтобы интенсивность полосы поглощения w-BN ($I_{w\text{-}BN}$) во всех случаях была одинаковой: *1* – исходный образец, *2* – отжиг 2 ч при 780°C, $I_{g\text{-}BN} = 14\%$; *3* – отжиг 3 ч при 780°C, $I_{g\text{-}BN} = 8\%$; *4* – отжиг 6 ч при 780°C, $I_{g\text{-}BN} = 15\%$.

Учитывая, что полиморфное превращение происходит за счет "выпрямления" гофрированного слоя атомов в структуре w-BN до плоского в g-BN, как было показано в [5], обратный переход g-BN ⟶ w-BN будет подобен эпитаксиальному росту алмазных слоев на подложках при осаждении атомов углерода из газовой фазы. Поскольку эпитаксиальные пленки (в данном случае – вюртцитной фазы) не превышают нескольких слоев атомов, очевидно, что обратный переход и по этой причине будет носить ограниченный характер.

Таким образом, изучены зависимости плотностей образцов w-BN от температуры при разных длительностях нагревания. Показано, что в интервале 600°–900°C при любых экспозициях превращение типа w-BN ⟶ g-BN не происходит полностью. Обсуждены причины торможения фазового превращения. Наряду с образованием g-BN наблюдается (при нормальном давлении) частичный обратный переход g ⟶ w, что объяснено большей термодинамической стабильностью w-BN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности и науки Московской области (код проекта 04-03-97242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Solozhenko V.L.* // J. Thermal Anal. 1995. V. 44. № 1. P. 97.
2. *Shirai K., Fujita H., Katayama-Yoshida H.* // Phys. Stat. Solidi. 2003. V. 235b. № 2. P. 302.
3. *Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н. и др.* // Порошк. металлургия. 1976. № 1. С. 64.
4. *Соложенко В.Л., Туркевич В.З., Эльф Ф., Барбье Б.* // Сверхтвердые материалы. 1997. № 4. С. 40.
5. *Гаврилкин С.М., Копанева Л.И., Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 28.
6. *Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н.* Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979.
7. *Бацанов С.С., Бацанова Л.Р., Доронин Г.С. и др.* // Ж. структ. хим. 1968. Т. 9. № 6. С. 1024.
8. *Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В. и др.* Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справ. изд. Москва: Металлургия, 1994.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 754–756

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.122/123

КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ ВОДЯНОГО ПАРА

© 2007 г. А. Д. Чистяков

Поступила в редакцию 24.01.2006 г.

В диапазоне температур 273.16–647.14 K на линии насыщения, а также в диапазоне сверхкритических температур 673.15–1073.15 K и в диапазоне давлений от 5 до 1000 МПа вычислены коэффициенты фугитивности (летучести) водяного пара.

В химической термодинамике пользуются формальным представлением, посредством которого форму уравнения химического потенциала идеального газа удается сохранить и для реальных газов:

$$\mu = \mu^0 + RT\ln\Phi = \mu^0 + RT\ln p + RT\ln\varphi,$$

где Φ – фугитивность газа, p – его парциальное давление, φ – коэффициент фугитивности.

В случае однокомпонентных систем коэффициенты фугитивности рассчитываются из уравнения [1, с. 182]

$$\ln\varphi = \int_0^{p^*}\left[\frac{Z(p,T)-1}{p}\right]dp,$$

где p^* – давление, для которого определяется значение $\ln\varphi$, $Z(p, T)$ – фактор сжимаемости, равный отношению pV/RT.

При расчетах значений $Z(p, T)$ молярные объемы воды вычисляли по формуле V, м^3/моль = $= 18.0153 \times 10^{-3}\, v$, где 18.0153×10^{-3} – масса 1 моль воды, кг/моль, v – удельный объем, м^3/кг, давление пара выражали в паскалях, температуру – в кельвинах; $R = 8.31441$ Дж/(моль K). Для водяного пара аналитическая зависимость фактора сжимаемости от температуры и давления не известна. Зато имеется обширный экспериментальный материал по соотношениям давление – температура – удельный объем [2]. На изотермах подынтегральное выражение является по существу функцией только давления и интегрирование здесь не составляет проблем. Изотермы состояния воды из скелетных таблиц [2] начинаются с давления 0.101325 МПа. При давлениях этого порядка и ниже коэффициенты фугитивности можно с хорошим приближением приравнять фактору сжимаемости:

$$\varphi = pV/RT.$$

Вводим обозначение: $y(p) = [Z(p, T) - 1]/p$, где p в МПа. Тогда рабочая формула интегрирования на изотермах принимает вид

$$\ln\varphi = \int_0^{p^*} y(p)dp,$$

а пределы интегрирования здесь проставляются в МПа.

При составлении таблиц подынтегральных функций пользовались расчетной формулой:

$$y(p) = \left(\frac{2.16675627\,v}{T} - 1\right)/p,$$

где давление пара выражено в МПа, а его удельный объем – в дм^3/кг.

При определении значений $\ln\varphi$ насыщенного пара использованы изотермы 473.15, 523.15, 573.15, 623.15 K в интервале давлений от 0.101325 МПа до значений p^*, отвечающих линии насыщения при означенных температурах. Для определения коэффициента фугитивности в критической точке дополнительно привлекалась изотерма 648.15 K до давления 22.336 МПа, которое получено как близкая экстраполяция значений давления с линии насыщения на температуру 648.15 K. Вычисленные значения $y(p)$ для каждой изотермы аппроксимировали серией последовательных трехчленов

$$y(p) = A + Bp + Cp^2, \qquad (1)$$

коэффициенты которых находили решением системы трех уравнений в достаточно узких интервалах давлений (табл. 1).

Общая изотермическая формула для расчетов $\ln\varphi$ насыщенного пара имеет вид

$$\ln\varphi = \ln\frac{101\,325V}{RT} + \int_{0.101325}^{p_1}(A_1 + B_1p + C_1p^2)dp +$$

Таблица 1. Коэффициенты подынтегральных функций (1) для насыщенного водяного пара

T, K	p, МПа	$-A$	$-B$	$-C$
473.15	0.101325–1.5537	0.05171876	0.00571753	0.0000000
523.15	0.101325–3.9735	0.03491424	0.00143608	0.00021929
573.15	0.101325–2.5	0.02420585	0.00117325	–0.0001275
	2.5–8.5831	0.02521856	0.00018588	0.00010545
623.15	0.101325–5.0	0.01786398	0.00025791	0.00001401
	5.0–10.0	0.01802920	0.00018838	0.00002130
	10.0–15.0	0.02371700	–0.00091104	0.00007437
	15.0–16.521	0.05207016	–0.00506951	0.00022559
648.15*	0.101325–2.50	0.01526855	0.00011845	0.00003610
	2.50–7.50	0.01529210	0.00017632	0.00000092
	7.50–12.50	0.01549820	0.00012442	0.00001244
	12.50–17.50	0.01861670	0.00035596	0.00003091
	17.5–22.5	0.26858390	–0.0273098	0.00075491

Примечание. В случае $T = 648.15$ звездочка обозначает вспомогательную изотерму, необходимую для определения коэффициента фугитивности воды в критической точке. Продолжением линии насыщения являются давление 22.336 МПа и значение φ, равное 0.64652.

Таблица 2. Натуральные логарифмы коэффициентов фугитивности ($-\ln\varphi$) водяного пара при сверхкритических температурах

p, МПа	673.15 K	773.15 K	873.15 K	973.15 K	1073.15 K
5	0.067852	0.039247	0.024196	0.015260	0.009648
10	0.140177	0.079564	0.048873	0.030907	0.019596
15	0.218241	0.121004	0.073554	0.046392	0.029416
20	0.303668	0.163465	0.098321	0.061691	0.039039
25	0.399637	0.206984	0.123084	0.076829	0.048455
30	0.513507	0.251520	0.147856	0.091757	0.057644
40	0.730777	0.342996	0.197327	0.120988	0.075347
50	0.895706	0.435155	0.246284	0.149491	0.092450
60	1.024016	0.522968	0.293963	0.177111	0.108814
70	1.126734	0.601914	0.339526	0.203633	0.124394
80	1.210685	0.670606	0.382184	0.228818	0.139164
90	1.280326	0.729705	0.421402	0.252456	0.153046
100	1.338717	0.780437	0.456936	0.274399	0.165977
120	1.429950	0.861584	0.517126	0.312947	0.188875
140	1.496029	0.921777	0.564108	0.344305	0.207574
160	1.543885	0.966313	0.599959	0.368929	0.222170
180	1.577993	0.998813	0.626661	0.387535	0.232950
200	1.601395	1.021845	0.645871	0.400917	0.240258
240	1.624178	1.046563	0.666696	0.414706	0.245806
280	1.623632	1.050314	0.669936	0.414870	0.241420
320	1.606372	1.038862	0.660267	0.404464	0.228812
360	1.576733	1.016072	0.640821	0.385820	0.209542
400	1.537632	0.984652	0.613717	0.360661	0.184848
500	1.410679	0.879066	0.521833	0.276991	0.106180
600	1.255239	0.747322	0.406455	0.172759	0.009872
700	1.081606	0.598522	0.275891	0.055124	–0.097983
800	0.895561	0.438632	0.135171	–0.068810	–0.213873
900	0.701762	0.271634	0.011950	–0.198881	–0.335349
1000	0.502621	0.099500	–0.115390	–0.335805	–0.460195

$$+\int_{p_1}^{p_2}(A_2+B_2p+C_2p)dp+\ldots+$$

$$+\int_{p_n}^{p^*}(A_n+B_np+C_np)dp.$$

По опорным точкам φ, вычисленным на основании экспериментальных данных, для насыщенного пара составлены следующие интерполяционные формулы ($t^* = t \times 10^{-2}$ C):

Интервал 100–200°C

$$\varphi = 0.9854 + 0.0331t^* - 0.0338t^{*2}.$$

Интервал 200–300°C

$$\varphi = 1.01366 + 0.00807t^* - 0.02834t^{*2}.$$

Интервал 300–375°C

$$\varphi = 0.81497 + 0.12608t^* - 0.0456t^{*2}.$$

Для области пара сверхкритических температур значения подынтегральных функций $y(p)$ рассчитаны из данных [2] для пяти изотерм: 673.15, 773.15, 873.15, 973.15 и 1073.15 K в интервалах давлений от 0.101325 до 1000 МПа. Интегралы вычисляли по формулам параболических трапеций Симпсона [3, с. 286]. Полученные результаты по значениям lnφ приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эткинс П.* Физическая химия. Кн. 1. М.: Мир, 1980. 580 с.
2. Скелетные таблицы удельного объема и энтальпии воды и водяного пара // Теплоэнергетика. 1987. № 3. С. 71–77.
3. *Бермант А.Ф.* Краткий курс математического анализа. М.: Наука, 1965. 664 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 757–761

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+541.123.2

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ GaAs–CdS

© 2007 г. И. А. Кировская, А. Е. Земцов

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.

Методами пьезокварцевого микровзвешивания, программированной термодесорбции и ИК-спектроскопии изучены адсорбционные свойства (по отношению к CO, NH_3) твердых растворов и бинарных соединений системы GaAs–CdS. На основе анализа опытных зависимостей ($\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$), термодинамических и кинетических характеристик адсорбции, ранее найденных кислотно-основных и других физико-химических характеристик адсорбентов и с учетом электронной природы молекул адсорбатов установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и состава системы. При сопоставлении адсорбционных свойств бинарных соединений (GaAs, CdS) и твердых растворов $(GaAs)_x(CdS)_{1-x}$ выявлены общность в их поведении и специфические особенности твердых растворов как многокомпонентных систем. Найдены оптимальные составы адсорбентов, предложенных в качестве первичных преобразователей сенсоров-датчиков медико-экологического назначения.

Изучаемая нами система GaAs–CdS представляет интерес как объект поиска новых адсорбентов, катализаторов и материалов современной техники, прежде всего сенсорной электроники. Поэтому выбор адсорбатов – оксида углерода (II) и аммиака определялся не только особенностями их электронной природы, но и возможной ролью как компонентов важнейших технологических процессов, газовых выбросов автотранспорта, промышленными предприятиями различного профиля, выдыхаемого воздуха и, таким образом, в связи с решением медико-экологических задач (создание соответствующих сенсоров-датчиков).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбентами являлись порошки ($S_{уд}$ = 0.5–1.4 $м^2/г$) и пленки (d = 0.1–0.3 мкм) GaAs, CdS, их твердых растворов замещения $(GaAs)_x(CdS)_{1-x}$, полученных методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при T = 1100 K [1, 2]. Пленки готовили дискретным напылением ($T_{конд}$ = = 298 K, $p = 1.33 \times 10^{-3}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза[1] и прозрачные в ИК-области монокристаллы KBr с последующим отжигом в парах сырьевого материала при соответствующих режимах [3, 4].

Толщину пленок определяли интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [5], кристаллическую структуру пленок и порошков – по результатам рентгенографического анализа (дифрактометр ДРОН-3, монохроматизированное CuK_α-излучение, λ = 1.54056 Å, T = 290 K [6, 7], которые использовали и для аттестации твердых растворов наряду с результатами спектроскопических (КР-спектры – спектры комбинационного рассеивания) и масс-спектрометрических (оценка стехиометрического состава) исследований [2, 8].

Адсорбцию изучали прямым и косвенными методами: пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 1.23×10^{-11} г/($см^2$Гц), интервал температур 243–400 K и давлений 1.3–10.8 Па), термодесорбции, которую осуществляли в режиме программированного нагрева в интервале температур 293–653 K с привлечением масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции, ИК-спектроскопии. Они, как и основные операции эксперимента, получение адсорбатов (CO, NH_3), определение удельной поверхности адсорбентов ($S_{уд}$), описаны в [5, 9, 10].

Относительная ошибка адсорбционных измерений не превышала 2% при удовлетворительной воспроизводимости результатов, которую проверяли дублированием опытов. Расчеты адсорбционных и десорбционных характеристик, статистическую обработку результатов проводили на ЭВМ с использованием специальных программ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины адсорбции CO и NH_3 на всех компонентах системы GaAs–CdS в интервале температур 243–400 K и давлений 1.3–10.8 Па составляют

[1] АТ-срез – срез кварца под углом 35°20'. Пластины кварца, вырезанные в направлении АТ-среза, имеют наименьший возможный температурный коэффициент частоты (ТКЧ). При t = 30°C ТКЧ равен нулю и остается меньше $\pm 5 \times 10^{-6}$ 1/t, °C в диапазоне температур ±30°C.

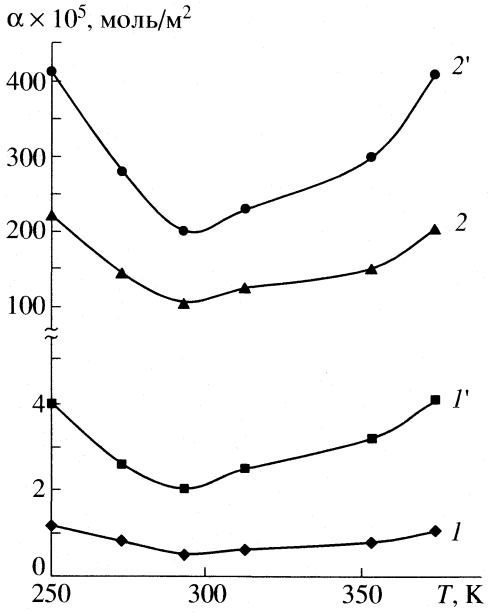


Рис. 1. Температурные зависимости величин адсорбции CO (*1*, *1'*) и NH_3 (*2*, *2'*) на CdS (*1*, *2*) и твердом растворе $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$ (*1'*, *2'*) при $p_н$ = 3.73 Па.

$\alpha \times 10^{-6}$ и $\alpha(10^{-4}-10^{-3})$ моль/м^2, т.е. $\alpha_{NH_3} > \alpha_{CO}$ на 2–3 порядка.

Приведенные на рис. 1–3 типичные опытные зависимости адсорбции $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$, являясь сходными для изученных адсорбентов, позволяют предварительно делать вывод о протекании физической адсорбции при температурах ниже 293 K и преимущественно химической, активированной при более высоких температурах. В пользу этого говорят также результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов теплот (q_a) и энергий активации (E_a) адсорбции.

Равновесные изотермы адсорбции описываются в основном уравнением Ленгмюра, кинетические изотермы адсорбции – уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича. Выполнение последнего позволило использовать метод "контролирующей полосы" [5] для нахождения средних значений энергии активации адсорбции при различных заполнениях поверхности (величинах α). Они составляют 31–60 (для NH_3) и 20–40 (для CO) кДж/моль.

Теплоты адсорбции, найденные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков кривых $\alpha_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному одним из авторов [11], для всего исследованного интервала температур, составляют 7–11 кДж/моль при различных T (выше 293 K) и α, что отвечает химической природе адсорбции на алмазоподобных полупроводниках.

Обращает на себя внимание наличие на кривых $\alpha_{p(CO)} = f(T)$, и $\alpha_{p(NH_3)} = f(T)$ (рис. 1, 2) одного восходящего участка, что может свидетельствовать о проявлении преимущественно одной формы химической активированной адсорбции. В связи с этим интерес представляют результаты термодесорбционных исследований, фрагменты которых представлены на рис. 4, 5 и в таблице.

Спектры термодесорбции, содержащие один пик (T_{max} = 473 K), подтверждают преимущественное проявление одной формы адсорбции в интервале температур 293–400 K. Согласно кинетическому анализу адсорбционных систем с использо-

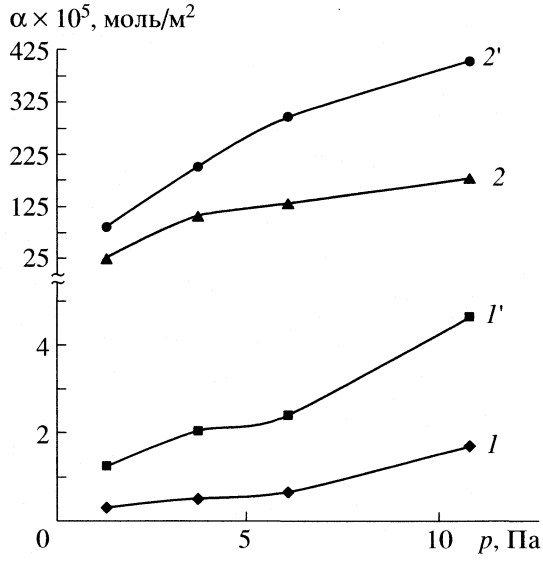


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции CO (*1*, *1'*) и NH_3 (*2*, *2'*) на CdS (*1*, *2*) и твердом растворе $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$ (*1'*, *2'*) при 293 K.

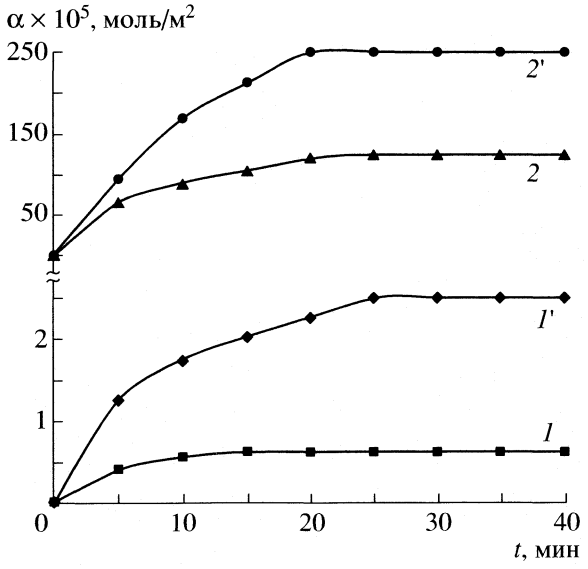


Рис. 3. Кинетические изотермы адсорбции CO (*1*, *1'*) и NH_3 (*2*, *2'*) на CdS (*1*, *2*) и твердом растворе $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$ (*1'*, *2'*) при 313 K и $p_н$ = 3.73 Па.

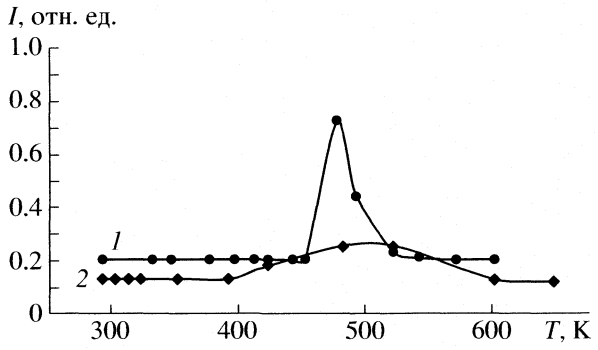


Рис. 4. Зависимости интенсивности ионного тока от температуры в условиях десорбции NH_3 с поверхности твердого раствора $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$ при скоростях нагрева 0.23 (*1*) и 0.08 (*2*) K/c.

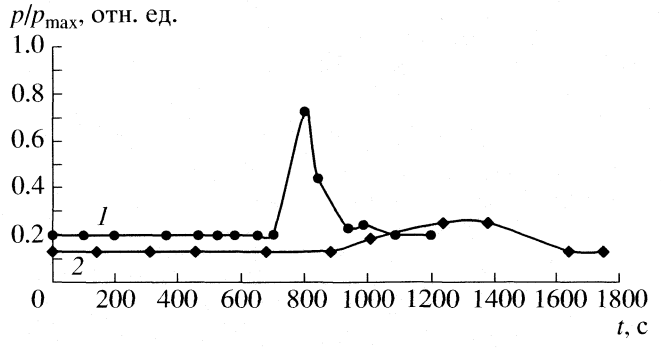


Рис. 5. Зависимости давления продуктов от времени десорбции с поверхности твердого раствора $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$, экспонированного в NH_3, при скоростях нагрева 0.23 (*1*) и 0.08 (*2*) K/c.

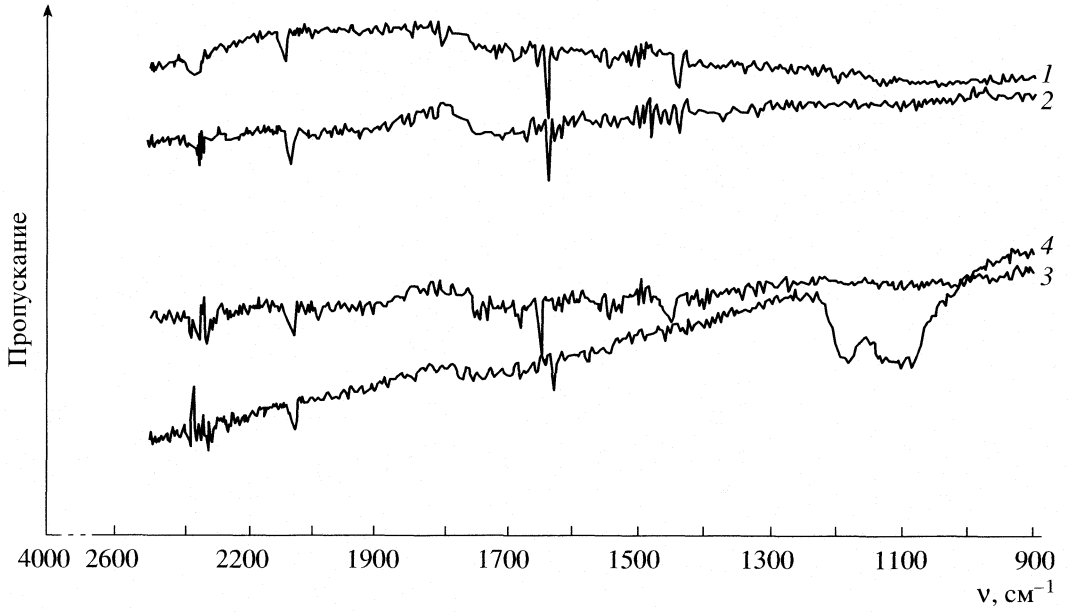


Рис. 6. ИК-спектры поверхности компонентов системы GaAs–CdS, экспонированных в CO при $p_н$ = 15 Па; *1* – $(GaAs)_{0.1}(CdS)_{0.9}$, *2* – $(GaAs)_{0.95}(CdS)_{0.05}$, *3* – $(GaAs)_{0.5}(CdS)_{0.5}$, *4* – CdS.

ванием метода компьютерной оптимизации [12], десорбция в таких условиях протекает по первому порядку, свидетельствуя о ее недиссоциативном характере. Значения кинетических параметров десорбции (например, для NH_3 $\nu \sim 10^{11}$ c^{-1}, E_d = = 78 кДж/моль, $n = 1$) указывают на относительно прочное молекулярное взаимодействие.

Сравнительные величины десорбции газов позволяют говорить, как и при прямых адсорбционных измерениях, о большей адсорбируемости NH_3, нежели CO, а низкие значения частотных факторов (10^{11}–10^{13} c^{-1}) о замедленности десорбционных процессов, характерных для необратимой химической адсорбции.

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов [8], а также электронного строения молекул адсорбатов можно предположить, что адсорбция CO и NH_3, по аналогии с адсорбцией CO_2 [11], протекает по донорно-акцепторному механизму с участием преимущественно поверхностных атомов A (Ga, Cd) с более выраженными металлическими свойствами, вакансий атомов B (As, S) и молекул адсорбатов в качестве доноров электронов (акцепторы – поверхностные атомы со свободными *d*- и *p*-орбиталями).

В пользу донорно-акцепторного механизма адсорбции CO, NH_3 и образования соответствующих поверхностных соединений свидетельствуют ИК-спектры систем "CO или NH_3 – адсорбент" (рис. 6, 7).

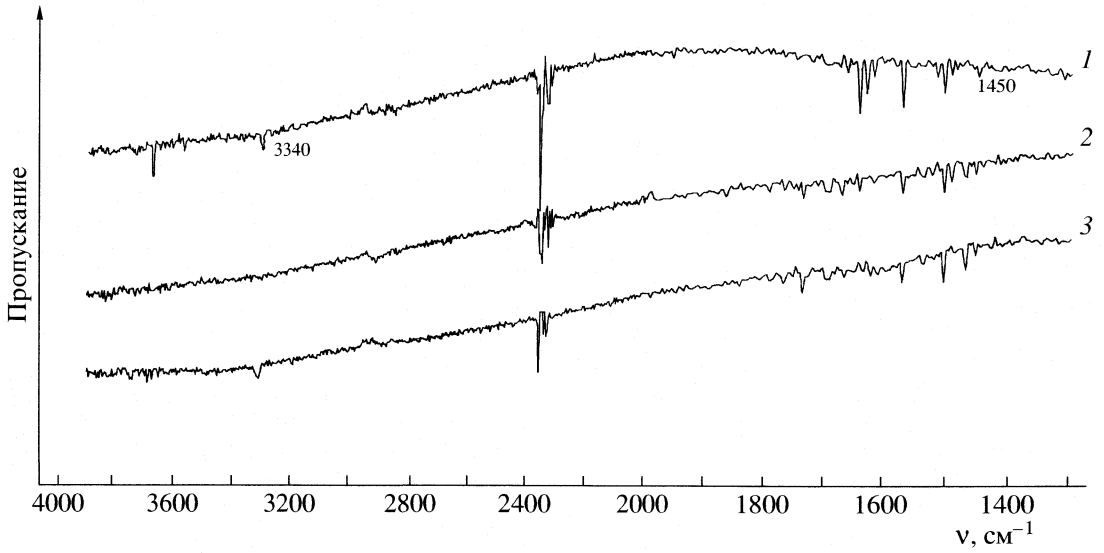


Рис. 7. ИК-спектры компонентов системы GaAs – CdS, экспонированных в NH_3 при $p_н$ = 15 Па; *1* – $(GaAs)_{0.4}(CdS)_{0.6}$, *2* – $(GaAs)_{0.1}(CdS)_{0.9}$, *3* – $(GaAs)_{0.5}(CdS)_{0.5}$.

Так, полосы 2080 и 1630–1650 $см^{-1}$, возникающие в ИК-спектрах после экспонирования адсорбентов в CO (рис. 6), соответствуют соединениям типа карбонилов линейной структуры с донорно-акцепторной связью [11, 13, 14].

В ИК-спектрах адсорбированных молекул NH_3 (рис. 7) их донорно-акцепторной связи с электроно-акцепторными центрами (координационно-ненасыщенными атомами) отвечают полосы 1620–1660 $см^{-1}$ [15].

Экспериментальные значения параметров термодесорбции NH_3 с поверхности твердого раствора $(GaAs)_{0.05}(CdS)_{0.95}$

T, K	*t*, c	β, K/c	I/I_{max}, отн. ед.	*T*, K	*t*, c	β, K/c	I/I_{max}, отн. ед.
Опыт 1				Опыт 2			
293	0	–	0.20	293	0	–	0.13
333	100.0	0.4	0.20	303	140	0.07	0.13
348	200.0	0.15	0.20	313	315	0.06	0.13
378	365.0	0.18	0.20	323	455	0.07	0.13
398	465.0	0.20	0.20	353	680	0.13	0.13
413	527.5	0.24	0.20	393	880	0.20	0.13
423	577.5	0.20	0.20	423	1010	0.23	0.18
443	652.5	0.27	0.20	483	1240	0.26	0.25
453	702.5	0.20	0.20	523	1380	0.29	0.25
478	802.5	0.25	0.72	603	1640	0.31	0.13
493	842.5	0.375	0.44				
523	942.0	0.30	0.23				
543	992.0	0.40	0.24				
573	1092.0	0.30	0.20				

Примечание. Опыт 1: *T* = 293–443 K – средняя скорость нагрева на участке до начала десорбции $\beta_{ср}$ = 0.23 K/c, 453 K – начало роста пика десорбции, T_{max} = 478 K – температура вершины пика десорбции, 493–543 K – спад пика десорбции, 573 K – завершение спада пика десорбции. Опыт 2: 293–353 K – $\beta_{ср}$ = 0.08 K/c, 393 K – начало роста пика десорбции, T_{max} = = 483 K, 523 K – начало спада пика десорбции, 603 K – окончание десорбции; *t* – время десорбции, β – скорость нагрева, I/I_{max} – нормированное значение интенсивности сигнала масс-спектрометра.

При сопоставлении бинарных и четверных компонентов (твердых растворов) системы GaAs–CdS как адсорбентов по отношению к выбранным адсорбатам (CO, NH_3) были обнаружены сходство в их поведении и, вместе с тем, специфические особенности твердых растворов. На сходство указывают аналогичный вид опытных зависимостей, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковая природа активных центров, механизм и закономерности адсорбционных взаимодействий. Специфические особенности твердых растворов как многокомпонентных систем проявляются в наличии экстремумов на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав".

В соответствии с этими диаграммами, максимумы адсорбционной активности по отношению к CO и NH_3 приходятся на твердые растворы, содержащие 5 мол. % GaAs. Наличие экстремумов (максимумов) на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав" может быть связано с наибольшей дефектностью структуры и координационной ненасыщенностью поверхностных атомов [1]. Как было показано в [1], при образовании твердых растворов под влиянием атомов-заместителей изменяется степень упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений, а отсюда – изменение координационной ненасыщенности поверхностных атомов и, соответственно, количества активных центров и прочности их связи с адсорбатом.

Найденные с помощью описанных диаграмм наиболее активные по отношению к CO и NH_3 компоненты изученной системы использованы в качестве материалов для сенсоров-датчиков на микропримеси CO, NH_3 (экологического и медицинского назначения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
2. *Кировская И.А., Азарова О.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1663.
3. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
4. *Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
5. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
6. *Миркин С.Е.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Гос. изд-во физ. мат. лит., 1961. 863 с.
7. *Хейкер Д.М., Зевин Л.С.* Рентгеновская дифрактометрия. М.: Гос. изд-во физ. мат. лит., 1963. 380 с.
8. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
9. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1837.
10. *Кировская И.А., Азарова О.П.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2216.
11. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
12. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1246.
13. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1962. 514 с.
14. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на поверхностных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
15. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 762–765

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.953–405

ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА ДИБОРИДА ТЕРБИЯ ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ В ОБЛАСТИ 5–300 K

© 2007 г. В. В. Новиков, А. В. Матовников

Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского

E-mail: vvnovikov@ mail. ru

Поступила в редакцию 26.04.2006 г.

Изобарная теплоемкость $C_p(T)$ диборида тербия, полученного синтезом из элементов через промежуточную гидридную фазу, экспериментально изучена в области 5–300 K. Установлено, что ферромагнитное фазовое превращение проявляется на зависимости $C_p(T)$ острым максимумом при температуре 142.4 ± 0.1 K. По зависимости $C_p(T)$ рассчитаны температурные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, определены параметры электронного, решеточного и магнитного вкладов в теплоемкость TbB_2.

Бориды редкоземельных элементов (РЗЭ) ReB_2 представляют собой группу соединений с гексагональной кристаллической структурой типа AlB_2, в которой атомы металла образуют шестиугольные плотноупакованные слои, между которыми располагаются гексагональные слои относительно меньших атомов бора [1]. Слои упорядочены таким образом, что атомы бора располагаются над гранями треугольников из атомов металла. Соединения ReB_2 – тугоплавкие, обладают высокой твердостью, характеризуются металлической проводимостью. Известно, что некоторые бориды при низких температурах претерпевают ферро- и антиферромагнитные превращения [2]. Указанные обстоятельства обусловливают значительный научный интерес к этой группе соединений, а также их перспективность для применения в современных областях техники.

В настоящее время известны лишь единичные работы, посвященные исследованию свойств боридов РЗЭ в ограниченных интервалах низких и повышенных температур [3, 4]. Цель работы – экспериментальное изучение особенностей температурных изменений термодинамических характеристик диборида тербия TbB_2 по результатам калориметрических измерений при температурах от жидкого гелия до ~20°C.

Поликристаллический образец диборида тербия получен из особочистого тербия (99.95%) и элементарного бора (99.9%) через промежуточную фазу гидрида тербия по методике, изложенной в работе [5]. По данным рентгенофазового и химического анализа суммарное содержание посторонних фаз (Tb, Tb_2O_3, TbB_4) в образце не превышает 3%. Качество рентгенограммы образца (ширина и высота рефлексов диборидной фазы, отношение амплитуды рефлексов основной и посторонних фаз) аналогично описанному, например, авторами [4] для YbB_2.

Величины изобарной теплоемкости $C_p(T)$ диборида тербия при температурах 5–300 K определены в адиабатическом калориметре с периодическим нагревом по методике, описанной ранее [6]. Погрешность измерений в области 5–20 K составила по нашим оценкам ~1.5%, при повышении к азотным температурам она уменьшалась до 0.6% и вблизи температур ~20°C составляла ~0.4%. В области фазового превращения погрешность может достигать нескольких процентов.

Экспериментальные величины удельной теплоемкости диборида тербия приведены в табл.1. Температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости $C_p(T)$ TbB_2 представлена на рисунке.

Как видно из рисунка, на зависимости $C_p(T)$ диборида тербия отчетливо проявляется ряд особенностей. Достаточно широкий острый максимум при 142.4 ± 0.1 K соответствует, очевидно, ферромагнитному превращению в дибориде тербия [3]. Размытый максимум при температурах ~40 K может быть обусловлен особенностями решеточной составляющей теплоемкости диборида тербия, а также возможным вкладом Шоттки, характерным для соединений редких земель [7]. Выяснение природы этой аномалии требует дополнительных исследований.

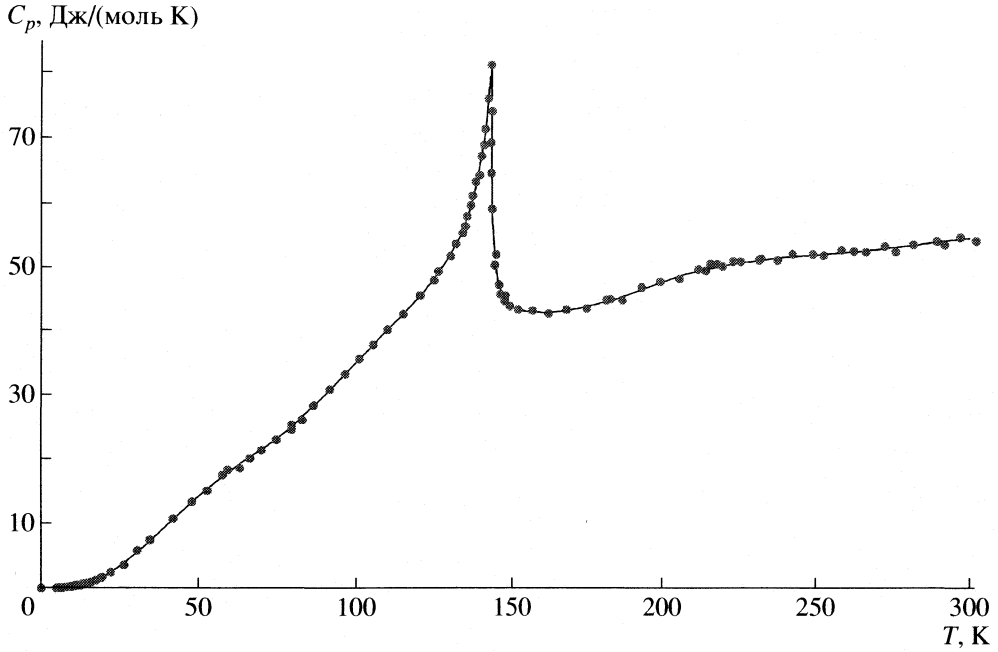
Относительно небольшая величина молярной теплоемкости TbB_2 вблизи 20°C по сравнению с дюлонговской свидетельствует о высоком значении

Таблица 1. Экспериментальные величины удельной теплоемкости (Дж/(г K)) TbB_2

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
4.83	0.3046×10^{-3}	82.85	0.1453	149.34	0.2438
5.46	0.4763×10^{-3}	86.33	0.1578	152.10	0.2408
6.24	0.5262×10^{-3}	91.55	0.1717	156.88	0.2398
6.92	0.8031×10^{-3}	96.35	0.1850	162.14	0.2372
7.72	1.113×10^{-3}	100.93	0.1982	168.09	0.2407
8.18	1.224×10^{-3}	105.32	0.2103	174.70	0.2416
9.17	1.822×10^{-3}	110.02	0.2234	181.16	0.2491
9.43	1.694×10^{-3}	115.03	0.2366	182.53	0.2497
10.39	2.166×10^{-3}	120.48	0.2528	186.52	0.2487
10.88	2.595×10^{-3}	124.90	0.2660	192.88	0.2601
11.54	2.951×10^{-3}	126.31	0.2734	199.16	0.2650
12.49	3.094×10^{-3}	130.21	0.2866	205.36	0.2674
13.14	3.811×10^{-3}	131.95	0.2969	211.51	0.2758
13.94	4.104×10^{-3}	134.08	0.3066	213.94	0.2744
14.36	4.609×10^{-3}	134.99	0.3120	215.45	0.2803
15.69	5.402×10^{-3}	135.42	0.3206	217.61	0.2801
17.00	6.938×10^{-3}	136.75	0.3299	219.32	0.2781
17.18	6.931×10^{-3}	137.33	0.3382	222.90	0.2826
18.53	8.844×10^{-3}	138.24	0.3501	225.36	0.2824
19.40	9.702×10^{-3}	139.52	0.3561	231.30	0.2836
22.17	1.394×10^{-2}	140.20	0.3721	232.14	0.2847
26.46	2.007×10^{-2}	141.12	0.3820	237.42	0.2834
30.63	3.262×10^{-2}	141.40	0.3960	242.29	0.2889
34.67	4.143×10^{-2}	142.37	0.4225	249.03	0.2888
42.05	5.993×10^{-2}	143.27	0.3842	252.49	0.2878
48.08	7.456×10^{-2}	143.28	0.4516	258.22	0.2924
52.91	8.426×10^{-2}	143.37	0.3579	262.41	0.2912
57.69	9.768×10^{-2}	143.59	0.4116	266.37	0.2908
59.37	0.1025	143.60	0.3268	272.52	0.2959
63.18	0.1038	144.40	0.2789	276.00	0.2910
66.36	0.1120	144.87	0.2879	281.73	0.2969
70.03	0.1190	145.80	0.2620	289.37	0.3002
74.66	0.1280	146.23	0.2538	291.88	0.2968
79.47	0.1370	147.61	0.2481	296.90	0.3036
79.50	0.1410	147.86	0.2528	301.89	0.3005

Таблица 2. Сглаженные величины изобарной молярной теплоемкости C_p (Дж/(моль K)), изменения энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$ (Дж/моль), энтропии S_T° (Дж/(моль K)), энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ$ (Дж/моль) TbB_2

T, K	C_p	ΔH_T°	S_T°	$-\Delta G$
0	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.068	0.113	0.035	0.061
10	0.368	1.076	0.156	0.481
15	0.915	4.149	0.397	1.811
20	1.899	10.97	0.783	4.685
30	5.297	46.01	2.151	18.50
40	9.679	120.6	4.258	49.73
50	14.21	240.1	6.902	105.0
60	18.24	402.8	9.856	188.5
70	21.66	602.5	12.93	302.4
80	25.43	837.3	16.06	447.2
90	30.16	1115	19.32	623.8
100	35.16	1441	22.75	834.0
110	40.24	1818	26.34	1079
120	45.46	2247	30.07	1361
124	47.76	2433	31.59	1484
128	50.35	2629	33.15	1614
132	53.63	2837	34.75	1750
136	58.24	3060	36.41	1892
138	61.72	3180	37.29	1966
140	66.82	3308	38.21	2041
141	69.70	3377	38.70	2080
142	73.65	3448	39.20	2119
142.5	76.74	3486	39.47	2138
143	79.80	3525	39.74	2158
143.2	78.00	3541	39.85	2166
143.28	81.54	3547	39.90	2169
143.4	75.50	3557	39.96	2174
143.5	60.50	3563	40.01	2178
143.6	58.50	3569	40.05	2182
143.8	56.70	3581	40.13	2190
144	55.00	3592	40.21	2198
145	49.45	3644	40.57	2238
146	46.95	3692	40.90	2279
148	44.90	3784	41.52	2362
150	43.89	3872	42.12	2445
155	43.19	4090	43.54	2659
160	43.05	4305	44.91	2881
180	44.54	5176	50.04	3831
200	47.86	6099	54.90	4880
220	50.40	7085	59.59	6026
240	51.63	8106	64.03	7262
260	52.42	9147	68.20	8585
273.15	53.07	9840	70.80	9499
280	53.48	10205	72.12	9989
300	54.67	11287	75.85	11469
305	54.90	11561	76.76	11850



Температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости $C_p(T)$ TbB_2.

дебаевской температуры диборида, характерном для боридов РЗЭ. Низкотемпературные (5–30 K) величины молярной теплоемкости TbB_2 аппроксимированы многочленом

$$C_p(T) = 2.0 \times 10^{-3}T + 5.1 \times 10^{-3}T^{3/2} + 1.75 \times 10^{-4}T^3.$$

Здесь первое слагаемое представляет собой вклад свободных электронов в теплоемкость $C_e(T) = \alpha T$, второе – ферромагнитную $C_{фм}(T) = \beta T^{3/2}$, третье – решеточную составляющую теплоемкости $C_{реш}(T) = \gamma T^3$. Величины коэффициентов при различных степенях температуры позволяют определить параметры соответствующих вкладов:

$$\alpha = \frac{2}{3}\pi^2 Rk\left(\frac{dn}{dE}\right)_{E=E_F},$$

$$\beta = \frac{0.113R}{b}\left(\frac{k}{2JS}\right)^{3/2},$$

$$\gamma = \frac{12r\pi^4}{5\Theta^3},$$

где R – газовая постоянная, k – постоянная Больцмана, $(dn/dE)_{E=E_F}$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, b – константа, равная 4 для веществ с гексагональной структурой, J – обменный интеграл, S – спин иона Tb^{3+} ($S = 3$), Θ – характеристическая температура при абсолютном нуле [8].

Из анализа экспериментальных величин теплоемкости получены следующие значения параметров: $(dn/dE)_{E=E_F} = 2.65 \times 10^{18}$ Дж$^{-1}$, $J = 2.95 \times \times 10^{-23}$ Дж, $\Theta = 322$ K. Значения коэффициента электронной теплоемкости α и соответствующей ему плотности состояний $(dn/dE)_{E=E_F}$, очевидно, следует считать оценочными ввиду больших величин решеточной и магнитной составляющих теплоемкости при 5–30 K.

Анализ температурных зависимостей решеточной, магнитной составляющих теплоемкости, возможного вклада Шоттки может быть выполнен после исследования теплоемкости изоструктурных немагнитных аналогов, например YB_2 или LuB_2.

Температурные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса диборида тербия рассчитаны интегрированием сглаженных зависимостей $C_p(T)$, $C_p(T)/T$. Сглаженные молярные величины изобарной теплоемкости $C_p(T)$, изменения энтальпии $\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_0^0$, энтропии S_T^0, энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H_T^0 - TS_T^0$, стандартные значения указанных характеристик приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой, М.: Металлургия, 1986. 928 с.
3. *Buschov K.H.J.* Magnetic properties of borides. Boron and Refractory Borides / Ed. by V.I. Matkovich, N.Y.: 1977. P. 494.
4. *Avila M.A., Bud'ko S.L., Petrovic C. et al.* // Synthesis and Properties of YbB_2. Cond. Mat. V. 1. 2002. P. 1.
5. *Матовников А.В., Сидоров А.А., Кузнецов С.В. и др.* // Тез. докл. международной конф.: "Актуальные проблемы физики твердого тела". Минск. 2005. С. 352.
6. *Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A.* // Crystal Research and Technology. 1982. V. 13. № 3. P. 279.
7. *Новиков В.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1710.
8. *Вейсс Р.* Физика твердого тела. М.: Атомиздат, 1986. 456 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 4, с. 766–768

ХРОНИКА

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А.В. ФРОСТА

Исполнилось 100 лет со дня рождения Андрея Владимировича Фроста – одного из крупнейших российских ученых, чьи блестящие работы в области химической термодинамики, химической кинетики и катализа вошли не только в золотой фонд отечественной и мировой науки, но и в основу практических рекомендаций по совершенствованию целого ряда промышленных процессов. Не менее значителен вклад А.В. Фроста как профессора и заведующего кафедрой физической химии Химического факультета МГУ в развитие высшего химического образования в нашей стране.

А.В. Фрост родился 8 сентября 1906 г. в г. Орле, и так сложилась его судьба, что будучи еще 13-летним школьником он профессионально приобщился к химии, начав работать препаратором на Орловском заводе медпрепаратов, потом лаборантом Орловского СНХ. После окончания в 1922 г. рабфака А.В. Фрост, сдав экстерном экзамены, поступил на химическое отделение Московского университета. Его необычайная трудоспособность позволила успешно сочетать учебу с серьезной научной работой в Университете, а также в Институте чистых химических реактивов (ИРЕА). Свои первые научные исследования А.В. Фрост проводил под руководством таких выдающихся ученых, как А.В. Раковский и Е.С. Пржевальский – крупнейших специалистов в области физической и аналитической химии. А в 1927 г. были опубликованы первые научные работы А.В. Фроста о новых методах получения и анализа химических веществ.

В 1929 г. А.В. Фрост переехал в Ленинград, где сначала работал в Институте прикладной химии (ГИПХ), а затем во вновь организованном Институте высоких давлений (ГИВД). Здесь же началась и его педагогическая деятельность: он стал преподавать физическую химию в ЛГУ и Технологическом институте (ЛТИ). В первой половине 1930 г. А.В. Фрост руководил отделом в Ленинградском институте химической физики, а в 1936 г. его основным местом работы (до 1941 г.) стал "Химгаз" – один из крупнейших в тот период химических заводов.

В 1936 г. Высшая аттестационная комиссия присудила А.В. Фросту ученую степень доктора химических наук (без защиты диссертации), в 1940 г. – ученое звание профессора. В начале 1941 г. Андрей Владимирович возвратился в Москву и начал работать в Институте горючих ископаемых АН СССР (ИГиРГИ) руководителем лаборатории моторных топлив, а несколько позже – заведующим лабораторией кинетики и катализа Института нефти АН СССР (ныне – Институт нефтехимического синтеза, ИНХС). В 1942 г. А.В. Фрост возглавил кафедру физической химии Химического факультета МГУ и лабораторию кинетики и катализа Химфака, которыми руководил до последних дней своей жизни. Одновременно он продолжал свою научную деятельность и в Академии наук, а также участвовал в работе экспертного совета ВАК СССР.

На послевоенный период приходится расцвет творческой деятельности А.В. Фроста как ученого, педагога, организатора научно-производственной работы не только в университетских и академических лабораториях, но и на заводах и промышленных предприятиях. По свидетельству близко знавших А.В. Фроста людей, он поражал окружающих разносторонностью своих знаний, блестящей эрудицией, смелостью и неожиданностью генерируемых им идей, кипучей энергией и оптимизмом. Сочетание этих замечательных качеств ученого и человека привлекало к нему талантливую университетскую и академическую молодежь – студентов, аспирантов, начинающих научных сотрудников и преподавателей. Из научной школы А.В. Фроста вышли десятки высококвалифицированных исследователей, многие из которых стали известными учеными, руководителями больших научных коллективов – В.М. Грязнов, В.М. Татевский, А.Я. Розовский, Л.В. Гурвич, А.А. Введенский, Ал.А. Петров, И.С. Саттар-заде, В.В. Коробов, и многие другие.

Руководя кафедрой физической химии МГУ в течение 10 лет, А.В. Фрост глубоко вникал во все без исключения, хотя и весьма разнообразные по тематике, научно-исследовательские работы сотрудников. Он прекрасно понимал, что существовавшая в тот период структура кафедры не соответствовала ее огромному научному потенциалу. Именно благодаря инициативе А.В. Фроста в структуре кафедры физической химии появились новые лаборатории – электронографии, стабильных изотопов, адсорбции, которые быстро стали каждая в своей области одними из ведущих научно-исследовательских коллективов страны. Сама же кафедра физической химии в последующие годы, особенно после переезда в новое здание МГУ, как в количественном, так и в научно-квалификационном отношении выросла до уровня крупного института; по численности преподава-

телей и научных сотрудников кафедра физической химии не имела и не имеет аналогов ни в одном университете мира.

Научные интересы А.В. Фроста были чрезвычайно многогранны, но основное внимание он сосредоточил на двух областях фундаментальной науки – химической термодинамике, а также катализе и кинетике каталитических реакций. В 1930 г. первым в нашей стране А.В. Фрост начал работы по термодинамическим свойствам органических веществ и термодинамике их реакций, которые продолжал более 20 лет; термодинамическим исследованиям он уделял внимание до самых последних дней – две работы А.В. Фроста в этой области вышли в 1953 г., уже после его кончины. Пионерские работы А.В. Фроста и его сотрудников по использованию спектральных данных для расчетов термодинамических свойств органических веществ различных классов позволили рассчитать равновесия для большого числа практически важных химических превращений и легли в основу широко известного многотомного справочного издания.

Еще в середине 1930 г., отвечая на запросы быстро развивающегося отечественного автомобиле- и авиастроения, А.В. Фрост начал фундаментальный цикл исследований по каталитическим превращениям углеводородов как индивидуальных, так и нефтяных фракций на природных и синтетических алюмосиликатах. Экспериментальные работы, проведенные им с сотрудниками в 1942–1944 гг., привели к открытию принципиально важной для каталитической химии углеводородов реакции перераспределения водорода на кислотных катализаторах типа алюмосиликатов. Протекание именно этой реакции при каталитическом крекинге углеводородов обусловливает высокую насыщенность и стабильность моторных топлив, а не олиго- и полимеризация олефиновых продуктов, как полагали в то время американские исследователи и технологи. Учитывая, что добываемые в тот период времени отечественные нефти были в основном парафинистые, А.В. Фрост в своих исследованиях уделяет особое внимание каталитическим превращениям парафинов и нафтенов. Эти работы показали, что при каталитическом превращении парафинистого сырья в промышленных установках крекинга возможно получать высококачественные бензины с октановым числом до 97 (!).

Глубокий и всесторонний теоретический анализ большого объема экспериментальных данных, которые были получены в результате начатого еще в середине 1930 г. исследования алюмосиликатного катализа разнообразных превращений органических веществ различных классов, привел А.В. Фроста в 1942 г. к созданию новой оригинальной теории происхождения нефти. Свою теорию А.В. Фрост обосновывал тем экспериментально доказанным фактом, что в условиях повышенных температур и давлений, которые имеют место на глубинах залегания нефтеносных пластов, природные алюмосиликаты могут катализировать многочисленные реакции органических веществ, образовавшихся в результате бактериальной деградации растительных и животных остатков. К этим реакциям относятся именно те процессы, которым А.В. Фрост уделял особое внимание при исследовании каталитических свойств алюмосиликатов: полимеризация олефинов и перераспределение водорода с образованием парафиновых компонентов нефти, дегидратация спиртов и кетонов, декарбоксилирование карбоновых кислот, а также вторичный крекинг образовавшихся алканов.

Следует особо подчеркнуть, что для А.В. Фроста всегда была характерна необычайно глубокая проработка проблемы как в практическом, так и в фундаментальном аспектах. Так, работы по установлению механизма действия алюмосиликатных катализаторов (о котором в начале 1940 г. практически ничего не было известно), проведенные в лаборатории кинетики и катализа МГУ, были первыми как в отечественной, так и в мировой каталитической науке. Именно благодаря фундаментальным исследованиям А.В. Фроста, а также К.В. Топчиевой и их учеников отечественный катализ занял передовые рубежи в области алюмосиликатов и получил заслуженное признание научного сообщества.

Несомненно, что принципиально важным для успешного решения тех задач, которые ставили и решали А.В. Фрост и его ученики в области катализа, было неукоснительное правило: оценка активности и ее сопоставление для разных каталитических материалов должны быть основаны, когда это возможно, на кинетических данных – константе скорости и энергии активации. Следует иметь в виду, что в середине прошлого века все чаще лабораторные исследования по гетерогенному катализу, а также промышленные многотоннажные процессы стали проводить в проточном режиме. Между тем для проточных систем в тот период не существовало надежных методов расчетов кинетических параметров гетерогенно-каталитических реакций. Более того, среди физико-химиков не было единого мнения о том, как наиболее точно сформулировать базовое понятие "скорость реакции" для проточных реакторов, о чем свидетельствовала оживленная дискуссия, развернувшаяся в те годы в научных журналах и на конференциях. А в 1946 г. журнал "Вестник Московского университета" опубликовал статью А.В. Фроста, где был дан подробный вывод знаменитого кинетического уравнения, впоследствии получившего имя его автора и вошедшего в большинство вузовских учебников по кинетике и катализу. Уравнение Фроста позволяет рассчитать наблюдаемую

константу скорости гетерогенно-каталитической реакции в проточной системе на основании экспериментальной зависимости степени превращения исходного вещества от скорости подачи его в реактор. Это уравнение снимало все ограничения и предположения, которые ранее вводили при кинетических расчетах гетерогенно-каталитических реакций в потоке.

Не менее важным для развития представлений о природе активных центров гетерогенных катализаторов и механизмах каталитических реакций на поверхности твердого тела имел предложенный А.В. Фростом кинетический метод оценки абсолютных значений констант адсорбционного равновесия между компонентами реакционной среды в газовой (или жидкой) фазе и на активных центрах гетерогенного катализатора. Кинетический метод также основан на использовании уравнения Фроста и выгодно отличается от предложенных ранее и позволявших оценить лишь относительные величины этих констант. Интересно отметить, что много лет спустя, когда появление кристаллических алюмосиликатов (цеолитов) произвело подлинную революцию в нефтепереработке, именно такой подход позволил К.В. Топчиевой и ее ученикам объяснить, почему цеолиты как катализаторы намного эффективнее, чем аморфные алюмосиликаты.

А.В. Фрост скончался в возрасте всего лишь 46 лет, когда ученый таких обширных знаний в самых разнообразных областях науки, такой научной эрудиции и таланта, огромного практического опыта находился в полном расцвете творческих сил, был полон энергии и оптимизма.

Краткий очерк не позволяет даже в малой степени отразить все многообразие научного творчества А.В. Фроста, оценить его выдающийся вклад в развитие отечественной науки и производства, а также высшего образования, показать влияние его идей и экспериментальных подходов на формирование научного мировоззрения следующих поколений ученых-исследователей.

Биографические данные и научные материалы представлены в мемориальном издании: А.В. Фрост. Избранные научные труды. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960.

Б.В. Романовский

Сдано в набор 16.10.2006 г. Подписано к печати 08.02.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 7.8 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 322 экз. Зак. 43

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