

СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 10, 2022

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Уравнения состояния кристаллической фазы: современные модели
А. В. Перевоицков, А. И. Максимов, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская 1379

Физико-химические механизмы и кинетические законы,
определяющие экстремальные скорости реакций в горении и детонации газов
В. В. Азатян, В. М. Прокопенко, Т. Р. Тимербулатов 1390

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Вискозиметрические и денситометрические исследования систем
вода–полиэтиленгликоль – KCl, KBr, KI
Б. Г. Пашаев, М. Р. Раджабов 1404

Численный анализ термодинамического определения поверхностного
натяжения парожидкостной системы в модели решеточного газа
Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин 1411

Теплопроводность жидких гидрофторолефинов и гидрохлорфторолефинов
на линии насыщения
С. В. Рыков, И. В. Кудрявцева 1421

Аппроксимация термодинамических свойств твердого диборида урана
моделями CALPHAD третьего поколения
А. Л. Восков 1428

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола йодом в отсутствие
и в присутствии хлорной кислоты в протонных и апротонных растворителях
В. М. Фомин, Н. Н. Шуклина 1436

Селективное гидрирование пиридина и его производных
на биметаллических катализаторах
А. Л. Кустов, С. Ф. Дунаев, Т. Салми 1444

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Проявления эффектов гидратации ионов в процессах замерзания
смешанных водных растворов по данным ямр на протонах и ядрах ^{23}Na
Н. А. Мельниченко, В. Г. Савченко, А. С. Абрамов 1448

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Колебательные сателлиты и заторможенное псевдовращение
в 2-метилтетрагидрофуране
М. Г. Файзуллин, Р. В. Галеев 1452

Квантово-химическое моделирование радикальных реакций изопренового
каучука с серой и N-циклогексил-2 бензтиазолилсульфенамидом
М. Е. Соловьев, В. В. Власов 1458

Анализ локальных возмущений в “красной” и “фиолетовой” системах
радикала CN
В. А. Терашкевич, Е. А. Пазюк 1466

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Особенности механизма коррозии низкоуглеродистой стали
в 1 М растворе соляной кислоты, насыщенном кислородом
Я. Г. Авдеев, Т. Э. Андреева 1471
- Конформационные изменения структурных характеристик полимерных пленок
МФФК-3 и ПП-190 в процессе очистки водно-органических растворов
*С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. Н. Коновалов, С. И. Котенев,
Э. Ю. Яновская, С. В. Ковалев* 1481
- Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена
и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого
пьезоэлектрического микровзвешивания
*А. М. Максумова, И. М. Абдулагатов, Д. К. Палчаев,
М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов* 1490
- Имиджинг поверхности в прикладных исследованиях
И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк 1499
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Особенности сорбции производных хинолина в условиях жидкостной хроматографии
С. А. Рыжкин, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова 1506
-

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Проблемы теории ионного обмена I. Особенности описания ионообменных сил
в классических системах
А. М. Долгонос 1513
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Влияние ультрафиолетового облучения на неупругость
высокоэластичного акрилового полимера
*Т. Р. Асламазова, В. В. Высоцкий, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская,
В. А. Ломовской, О. А. Хлебникова, А. Ю. Цивадзе* 1520
- Фотохимические свойства метилбензоатов европия(III)
И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная 1527
-
-

**ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 544.3

**УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ:
СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ**© 2022 г. А. В. Перевощиков^а, А. И. Максимов^а, Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^{а,*}^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Приведен краткий обзор наиболее распространенных эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния кристаллических веществ. Проведено сравнение различных уравнений с точки зрения возможности описания *PVT*-данных и термодинамических свойств.

Ключевые слова: уравнение состояния, термические коэффициенты, calorические коэффициенты, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453722100259

Одно из актуальных направлений последних десятилетий в области химической термодинамики – развитие расчетных методов и термодинамических баз данных для моделирования фазовых и химических равновесий в системах различной природы. Причина этого очевидна: при создании новых функциональных и конструкционных материалов возрастает компонентность изучаемых систем, и, как следствие, увеличиваются временные и материальные затраты на разработку таких материалов. Традиционно при синтезе новых материалов варьируемыми параметрами являются состав и температура, однако, многие вещества приобретают уникальные свойства, если их получать при высоких давлениях (становятся сверхтвердыми, изменяют стехиометрию, тип проводимости и т.д.).

Современный уровень развития вычислительных методов и компьютерной техники позволяет заметно сократить объем эксперимента за счет его грамотного планирования. Для проведения расчетов с использованием термодинамических баз данных характеристические функции фаз должны быть представлены в аналитическом виде, либо в виде массива численных данных (если используются методы и подходы Big Data). Во втором случае часто возникает задача представления данных с определенным шагом, поэтому построение термодинамической модели фазы (или ее calorического уравнения состояния) обязательно при расчете фазовых и химических равновесий.

Цель настоящей работы – обзор литературных данных по уравнениям состояния (УС) кристаллических веществ. Основной акцент сделан на феноменологические подходы; квантово-химические модели не рассматриваются. Традиционно при построении таких уравнений состояния ставится задача аппроксимации *PVT*- или изотермических *PV*-данных, т.е. строятся термические уравнения состояния, в то время как для практических расчетов необходимы именно calorические уравнения, т.е. зависимости $G(P, T)$ или $F(V, T)$. В данной работе рассматриваются, в первую очередь, наиболее востребованные модели, описывающие *PV*- и *PVT*-данные с возможностью последующего перехода к моделированию calorических уравнений состояния.

В ходе экспериментальных исследований измеряются как термические и calorические коэффициенты (коэффициент термического расширения (α), коэффициент изотермического сжатия (K), теплоемкость (C_p)), так и *PVT*-свойства. Для того, чтобы использовать эти данные для последующей параметризации calorических уравнений состояния, необходимо располагать набором уравнений, в явном виде связывающих между собой энергии Гиббса или Гельмгольца (как функции их естественных переменных) и их частные производные, выраженные через измеримые в опыте величины. При этом уравнение состояния можно строить, выбирая изначально вид функций $F(V, T)$, $G(P, T)$ с последующим дифференци-

рованием этих выражений, или же задавать зависимости термических и калорических коэффициентов от T, V, P с учетом соотношений Максвелла и проводить интегрирование полученных функций.

Так, например, если в качестве исходной функции выбрать энергию Гельмгольца, то ее можно представить в виде суммы нескольких вкладов [1]:

$$F = E_{ST} + F_{VIB} + E_{el}, \quad (1)$$

где E_{ST} – потенциал кристаллической решетки при 0 К, F_{VIB} – колебательная энергия атомов в их узлах, E_{el} – энергия свободных электронов, вкладом которой для большинства минералов как изоляторов пренебрегают. Используя общеизвестные соотношения в частных производных, можно рассчитать следующие термодинамические переменные, непосредственно связанные с термическим уравнением состояния и измеримыми величинами:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

$$C_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V,$$

$$K_T = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T,$$

$$\gamma = \frac{\alpha K_T V}{C_V},$$

где K_T – изотермический модуль упругости, α – коэффициент термического расширения, γ – параметр Грюнайзена, характеризующий связь термических и эластических свойств твердого вещества. Традиционно при построении калорического уравнения состояния выделяются слагаемые, отвечающие за уровень отсчета (обычно при 0 К); по аналогии, и в термическом уравнении состояния целесообразно выделить член, описывающий свойства системы при 0 К:

$$F = E_{T=0} + F_{Th} \quad \text{и}$$

$$P(V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{T=0}(V) + P_{Th}(V, T).$$

Далее записанные выше выражения будут использованы при иллюстрации конкретных уравнений состояния кристаллических веществ.

Все представленные в литературе уравнения состояния можно условно разделить на три группы: эмпирические, полуэмпирические и основанные на *ab initio* представлениях (как отмечалось выше, эти уравнения в настоящей работе не

рассматриваются). С точки зрения представления температурной зависимости свойства, среди УС можно выделить изотермические $f(P, V)$ и поли-термические $f(P, V, T)$ зависимости.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Общая сводка наиболее распространенных эмпирических уравнений состояния дана в табл. 1.

Уравнение Бриджмана – простейший вариант PV -соотношения, в котором изменение объема представляется полиномиальной зависимостью от давления. Бриджман использовал эту зависимость для описания результатов своего эксперимента при сравнительно невысоких значениях давления (до 3–10 ГПа) [2].

Уравнение Мурнагана – одна из самых простых форм УС твердого тела. Первоначально при его выводе были использованы достаточно громоздкие вычисления [3], но его легко получить, если воспользоваться двумя выражениями, одно из них – собственно определение объемного модуля упругости, а второе – простейшая эмпирическая линейная зависимость объемного модуля упругости от давления [4]:

$$K = -V \frac{dP}{dV} \quad \text{и} \quad K = K_0 + K'_0 P.$$

Одно из основных преимуществ уравнения Мурнагана – возможность получения аналитического выражения как в форме $V(P)$, так и в форме $P(V)$, а также относительная простота [5]. Однако в связи с простой линейной зависимостью оно описывает недостаточно широкий диапазон давлений [6].

Уравнение Тайта – одно из первых уравнений состояния, полученное для плотности воды при повышенном давлении [7]. Его первоначальный вид представлен в табл. 1. Позднее Тамман [8], по ошибке посчитав другое уравнение за уравнение Тайта, модифицировал его:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - a \ln(1 + bP).$$

Хайвард [9] указал на эту ошибку Таммана и предложил линеаризованную форму первоначального уравнения Тайта, более удобную для использования:

$$\frac{PV_0}{V_0 - V} = \frac{b}{a} + \frac{P}{a}.$$

Несмотря на то, что уравнение Тайта предназначалось для жидкостей, оно хорошо описывает твердые вещества до давлений в несколько ГПа [10].

Таблица 1. Общая сводка наиболее распространенных эмпирических уравнений состояния

Название УС	Основное уравнение модели	Источник
Бриджмана	$\frac{V}{V_0} = 1 + aP + bP^2$	[2]
Мурнагана	$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{K'_0}{K_0} P\right)^{-\frac{1}{K'_0}}$	[3]
Тайта	$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{a}{b + P}$	[7]
Мао	$P = \left(\frac{a}{b}\right) \left\{ \left[1 - K_0 \left(\frac{b-1}{a}\right) \ln\left(\frac{V_0}{V}\right) \right]^{\frac{b}{b-1}} - 1 \right\}$	[11]
Хуана–Чо	$\frac{V}{V_0} = 1 - a(1 - (1 + bP)^{-c})$	[12]
Фройнда–Игналса	$\frac{V}{V_0} = [1 - a \ln(1 + bP)]^c$	[5]
Кумари–Дасса	$\ln \left[\frac{V(P, T)}{V(0, T)} \right] = -\left(\frac{1}{\eta}\right) \ln \left\{ 1 + \left[\frac{K'_T(0, T)}{K_T(0, T) Z} \right] [1 - \exp(-ZP)] \right\} - ZP/\eta,$ $\eta = K_T(0, T)Z + K'_T(0, T)$	[14]
Роя и Роя	$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\ln(1 + aP)}{b + cP}$	[15]

Уравнение Мао является модификацией уравнения Мурнагана, в которой изотермический модуль упругости описывается более сложной зависимостью от давления:

$$K = K_0 \left(1 + \frac{b}{a} P\right)^{1/b},$$

где $a = K_0/K'_0$, $b = 1 - K_0 K''/K_0'^2$. При $K'' = 0$ уравнение преобразуется в уравнение Мурнагана. Усложнение вида зависимости от давления позволяет описать сжимаемость кристаллических веществ в более широком диапазоне [11].

Уравнение Хуана–Чо. Хуан и Чо [12] предложили довольно простую зависимость, которую можно рассматривать как развитие модели Мурнагана за счет введения дополнительного параметра K''_0 , при равенстве нулю которого уравнение Хуана–Чо сводится к уравнению Мурнагана. В табл. 1 уравнение состояния записано через вспомогательные параметры, которые выражаются через K'_0 и K''_0 :

$$a = \frac{1 + K'_0}{1 + K'_0 + K_0 K''_0}, \quad b = \frac{K'_0}{K_0} - \frac{K''_0}{1 + K'_0},$$

$$c = \frac{1 + K'_0 + K_0 K''_0}{K_0'^2 + K'_0 - K_0 K''_0}.$$

Одно из серьезных преимуществ данного УС (как и уравнения Мурнагана) – возможность в явном виде выражать зависимость как $P(V)$, так и $V(P)$, что часто бывает удобно при практических расчетах. Именно это уравнение было использовано Холландом и Пауэллом в работе по построению уравнений состояний 210 различных соединений [13].

Уравнение Фройнда и Игналса [5], предложенное в 1989 г., представляет собой трехпараметрическую зависимость (см. табл. 1), которая может быть сведена к двухпараметрической, если принять значение коэффициента c неизменным (например, равным 3).

Уравнение Кумари–Дасса. В работе [14] авторы предложили новое уравнение состояния, в основу вывода которого было положено допущение, что отношение второй и первой производной модуля упругости по давлению является постоянной, не зависящей от давления, величиной:

$$\frac{K''_T}{K'_T} = \frac{\left[\frac{\partial^2 K_T(P, T)}{\partial P^2} \right]_T}{\left[\frac{\partial K_T(P, T)}{\partial P} \right]_T} = -Z.$$

После интегрирования этого выражения получается изотермическое уравнение состояния, логарифмическое:

Таблица 2. Общая сводка наиболее распространенных полуэмпирических уравнений состояния (расшифровка обозначений и формул представлена в тексте)

Название УС	Основные уравнения	Источник
<i>PV</i> -уравнения состояния		
Берча–Мурнагана (BM)	$P = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$	[17]
Виньета	$P = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\}$	[18]
<i>PVT</i> -уравнения состояния		
НТВМ	уравнение BM с дополнительной зависимостью $V_0(T)$ и $K_0(T)$	[19]
Капура	$P(V, T) = P(V, T_0) + \alpha(P^\circ, T_0) K_{T_0}(P^\circ) (T - T_0), P^\circ = 1 \text{ бар}$	[20]
Холланда–Пауэлла (HP)	$P = P(V, T_0) + n\theta \left(\frac{1}{e^u - 1} - \frac{1}{e^{u_0} - 1} \right)$	[13]
Гарая	$V_{P,T} = V_0 \exp \left(\int_{T_0}^T \alpha_P dT - \int_{P_0}^P \frac{1}{K_{T_0}} dP \right)$	[21]
Ми–Грюнайзена–Дебая (MGD)	$P = P(V, T_0) + \frac{\gamma}{V} \Delta E_{th}$	[22]
Дорогокупеца–Оганова	$F = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T) + F_{el}(V, T) + F_{def}(V, T),$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	[23]
Кунца–Эйнштейна (KE)	$F = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T),$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	[24]
ЕРЕМ	$P = P(V, T_0) + \Delta P_{PE}(V, T),$ $V = V(P, T_0) + \Delta V_{PE}(P, T)$	[25]

рифмическая форма которого приведена в табл. 1. Данное уравнение при очень малых значениях Z переходит в уравнение Мурнагана.

В работах Роя и Роя [15] было предложено изотермическое уравнение состояния вида:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\ln(1 + aP)}{b + cP},$$

$$a = \left(\frac{1}{8K_{T_0}'} \right) \left[3(K_{T_0}' + 1) + (25K_{T_0}'^2 + 18K_{T_0}' - 32K_{T_0}''K_{T_0}' - 7)^{1/2} \right],$$

$$b = aK_{T_0}, \quad c = \frac{1}{2} a((K_{T_0}' + 1) - b).$$

Параметризацию УС проводили с использованием расчетных данных [16] для NaCl, CsCl и экспериментальных данных для меди, алюминия и золота. Авторы считают, что предложенное ими уравнение по среднеквадратичным отклонениям для этих веществ превосходит все остальные.

К недостаткам уравнения можно отнести невозможность выразить его аналитически в виде зависимости $P = f(V)$.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Основное отличие полуэмпирических уравнений состояния от эмпирических – использование при их выводе некоторых физических представлений о структуре кристалла и энергетике взаимодействия частиц. Общая сводка наиболее распространенных полуэмпирических уравнений состояния дана в табл. 2. Условно их можно разделить на две группы – уравнения, описывающие изотермические условия, и полные *PVT*-уравнения состояния.

Изотермические уравнения состояния

Уравнение Берча–Мурнагана – наиболее востребованное изотермическое УС. Оно получается с помощью теории конечной деформации, кото-

рая была предложена Мурнаганом в 1937 г. [26], и модифицирована до текущей версии Берчем [17]. При выводе уравнения состояния рассматриваются два состояния тела: недеформированное (исходное) и деформированное. Переход от одного к другому описывается как изменение координат состояния. С помощью тензорного анализа для равномерно изменяющихся объемов было получено следующее выражение:

$$\frac{V_0}{V} = (1 + 2f)^{3/2},$$

где $f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]$ – сжатие, V_0 – объем несжатого вещества (при давлении 1 бар), V – объем вещества под внешним воздействием.

Энергию деформированного состояния можно представить в форме полинома

$$F = af^2 + bf^3 + cf^4. \quad (2)$$

В зависимости от того, какое количество членов разложения учитывают, получают уравнения Берча–Мурнагана разного порядка; так, при учете только первого слагаемого в записанном выше выражении (2) приходят к уравнению второго порядка:

$$P = 3K_{0T}f(1 + 2f)^{5/2}.$$

Выражение для объемного модуля упругости в рамках УС Берча–Мурнагана:

$$K = -V \frac{dP}{dV} = K_{0T}(1 + 7f)(1 + 2f)^{5/2},$$

а его производная по давлению равна

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_{P=0} = K'_0 = \frac{12 + 49f}{3 + 21f}.$$

Используемое в подавляющем большинстве случаев уравнение Берча–Мурнагана третьего порядка получается при учете второго слагаемого уравнения (2), оно выглядит следующим образом [27]:

$$P = \frac{3K_{0T}}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}.$$

Уравнения состояния, полученные с помощью потенциалов межатомных взаимодействий. В этом случае свободная энергия представляет собой комбинацию межатомных потенциалов отталкивания и притяжения. Так, с использованием следующего выражения:

$$F(r) = -A \left(\frac{a}{r} \right)^m + B \left(\frac{a}{r} \right)^n, \quad B = mA/n,$$

в работе [4] было получено уравнение состояния вида:

$$P = \frac{3K_0}{n-m} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1+\frac{n}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1+\frac{m}{3}} \right],$$

которое при $n = 4$ и $m = 2$ представляет собой УС Берча–Мурнагана второго порядка.

Если для описания функции Гельмгольца использовать функцию вида

$$F(a) = F_0(1+a) \exp(-a), \quad \text{где} \quad a = \frac{r-r_0}{l},$$

то можно получить широко используемое уравнение состояния Виньета [18] (см. табл. 2). Как отмечалось в работе [21], это уравнение хорошо описывает свойства простых веществ даже при достаточно высоких давлениях ~ 1 Мбар.

Полиэтермические уравнения состояния

Представленные выше уравнения состояния описывают изотермические условия. Наиболее простой и распространенный способ получить PVT -уравнения – ввести температурную зависимость в параметры V_0 , K_0 изотермических уравнений состояния. Такой прием предложен в работе Виньета [19], и использован, например, в работах Литасова с сотр. [24, 28, 29]. Для описания экспериментальных данных было использовано уравнение состояния Берча–Мурнагана, в котором учтены температурные зависимости коэффициента термического расширения и объемного модуля упругости при атмосферном давлении:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T,$$

$$K_T = K_{0,T_0} + (\partial K / \partial T)_P (T - T_0).$$

Соответственно, к изотермическим параметрам V_{0,T_0} , K_{0,T_0} добавились параметры α_0 , α_1 , $(\partial K / \partial T)_P$, а при расчете объема использована формула:

$$V_{0T} = V_{0,T_0} \int_{T_0}^T \alpha dT.$$

Такое уравнение принято называть *высокотемпературным уравнением Берча–Мурнагана (НТВМ)*.

Подобно представленному ранее варианту с встраиванием зависимости от температуры в изотермические уравнения состояния, авторы работы [21] за основу взяли определения термических коэффициентов – изобарного термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и изотермического объем-

ного сжатия $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Проинтегрировав эти величины в общем виде, можно записать *уравнение Гарая* для расчета объема при заданном давлении и температуре:

$$V_{P,T} = V_0 \exp \left(\int_{T_0}^T \alpha_P dT - \int_{P_0}^P \frac{1}{K_{T_0}} dP \right).$$

Достаточно часто используется подход, при котором давление в системе можно представить как сумму вкладов $P = P(V, T_0) + \Delta P_{th}(V, T)$, где $P(V, T_0)$ – вклад в давление при изотермических условиях, а ΔP_{th} – изменение давления при постоянном объеме.

Зависимость $P(V, T_0)$ можно аппроксимировать с помощью любых изотермических уравнения состояний, например УС Берча–Мурнагана или Виньета. Термическую составляющую также можно выразить разными подходами с необходимой точностью. Следует отметить, что в силу независимости от температуры изотермической части $P(V, T_0)$, можно считать, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \Delta P_{th}}{\partial T} \right)_V = \alpha K_T \quad \text{и} \quad \Delta P_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K_T dT.$$

Уравнение Капура [20] представляет собой модификацию изотермического уравнения Кумари–Дасса, в которое введен дополнительный член для перехода к политермическому формату уравнения состояния. В работе Андерсона [1] указывалось, что для большинства минералов и оксидов при высоких температурах и/или давлениях (порядка нижних слоев земной мантии) выполняется условие $\alpha K_T \cong \text{const}$ выше $T > \theta_D/2$ (θ_D – характеристическая температура Дебая). Таким образом ΔP_{th} в их уравнении описывается линейной зависимостью от температуры $\Delta P_{th} = \alpha(P^\circ, T_0) K_{T_0}(P^\circ)(T - T_0)$. Основное преимущество предложенной аналитической формы – достаточно простой вид зависимости.

Удачный пример комбинации ΔP_{th} и изотермического уравнения Хуана–Чо – построение уравнения состояния 210 кристаллических веществ, приведенное в работе Холланда и Пауэлла [13]. Холланд и Пауэлл обратили внимание на то, что температурные зависимости αK_T и теплоемкости имеют аналогичную форму (с выходом на плато). Это дало им основание использовать для расчета выражение энергии гармонического осциллятора

$$\alpha K_T = n\varepsilon, \quad \varepsilon = u^2 e^u / (e^u - 1)^2,$$

где $u = \theta/T$ (θ – характеристическая температура Эйнштейна); n – нормировочный множитель,

равный значению αK_T при выходе на плато (т.е. $n = \alpha_0 K_{0T} / \varepsilon_0$); численные значения α_0 , K_{0T} , ε_0 отнесены к комнатной температуре (298.15 К). В результате получено следующее выражение для оценки P_{th} :

$$\Delta P_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K_T dT = n\theta \left(\frac{1}{e^u - 1} - \frac{1}{e^{u_0} - 1} \right).$$

Далее уравнение этих авторов будет обозначаться как НР.

Уравнения состояния, основанные на учете колебательного спектра кристаллической решетки. Подробно теоретическая основа построения таких уравнений состояния изложена в обзоре [30], ниже перечислены наиболее распространенные представители этого класса УС.

Уравнение Ми–Грюнайзена–Дебая. С помощью одного из определений параметра Грюнайзена

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V$$

можно продемонстрировать переход к уравнению Ми–Грюнайзена $\Delta P_{th} = \frac{\gamma}{V} \Delta E_{th}$.

Термический вклад во внутреннюю энергию E_{th} обычно рассчитывают с помощью приближения Дебая в виде интеграла:

$$E_{th} = 9nRT \left(\frac{\theta}{T} \right)^{-3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{\exp(x-1)} dx,$$

где θ – величина, имеющая смысл характеристической температуры, а n – количество атомов в молекуле. С учетом этого приближения получается *уравнение состояния Ми–Грюнайзена–Дебая* (MGD) – одно из наиболее используемых уравнений для описания PVT -свойств. Уравнение MGD вместе с одним из изотермических уравнений состояния и с учетом зависимости от объема параметра Грюнайзена $\gamma = \gamma(V)$ и характеристической температуры $\theta = \theta(V)$ [29, 31, 32] позволяют успешно описать свойства многих веществ.

Одно из основных преимуществ перехода к политермическим уравнениям состояния – возможность одновременного описания как термодинамических, так и объемных данных, так как, согласно известному соотношению:

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^{-1}.$$

В качестве примера успешной реализации такой возможности можно привести уравнения состояния, предложенные в работе [23] для шести металлов. При построении УС авторами были учтены данные о теплоемкости, PVT -свойствах и адиабатическом модуле упругости K_S .

При выводе уравнения состояния Дорогокупеца–Оганова энергия Гельмгольца представлялась в виде суммы нескольких вкладов:

$$F = U_0 + E(V) + F_{\text{qh}}(V, T) + F_{\text{anh}}(V, T) + F_{\text{el}}(V, T) + F_{\text{def}}(V, T),$$

где U_0 – энергия при 0 К, $E(V)$ – так называемая потенциальная “холодная” энергия при температуре отсчета (в качестве последней в работе выбрана $T_{\text{ref}} = 298.15$ К), а последующие термы отвечают за различные вклады в энергию Гельмгольца: квазигармонический, ангармонический, электронный и вклад от тепловых дефектов решетки, соответственно. Для описания каждого вклада авторы использовали модели, представленные в литературе. Так, для изотермической части было применено уравнение Виньета в виде:

$$E(V) = 9K_0V_0\eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta]\},$$

где $\eta = 1.5(K'_0 - 1)$ и $y = x^{1/3} = (V/V_0)^{1/3}$. Для описания квазигармонического вклада применялся формализм Кутыина и Пядушкина [33, 34]:

$$F_{\text{qh}} = \sum_i m_B R \left[\frac{d_i - 1}{2d_i} \Theta_{B_i} - T \ln(1 + b_i) \right] + \sum_j m_{E_j} R \left[\frac{\Theta_{E_j}}{2} + T \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_{E_j}}{T} \right) \right],$$

$$b = 1/[\exp g - 1], \quad g = d \ln [1 + \Theta_B/(Td)],$$

где m_B – число фононных мод, θ_E и θ_B – характеристические температуры Эйнштейна и Бозе–Эйнштейна, соответственно. При этом варьируемыми параметрами модели являлись m_B , θ_B и d . Учет ангармонического вклада авторы осуществляли с помощью выражения:

$$F_{\text{anh}} = \sum_{i,j} m_{i,j} R \frac{ax^m}{6} \left[\left(\frac{1}{2} \Theta_{i,j} + \frac{\Theta_{i,j}}{\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T} - 1} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Theta_{i,j}}{T} \right)^2 \frac{\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T}}{\left(\exp \frac{\Theta_{i,j}}{T} - 1 \right)^2} T^2 \right],$$

в котором i относится к параметрам Бозе–Эйнштейна, а j – к функциям Эйнштейна. Электронный терм и вклад тепловых дефектов оценивали с помощью следующих соотношений:

$$F_{\text{el}} = -\frac{3}{2} n \text{Re} x^g T^2,$$

$$F_{\text{def}} = -\frac{3}{2} n R T \exp \left(Sx^f - \frac{Hx^h}{T} \right),$$

где S и H – энтропии и энтальпии образования дефектов, $g = 2/3$, $f = -1$, $h = -2$ для всех рассмотренных в работе металлов.

Модель, описанная выше, была использована в работах Литасова [24, 35] в упрощенном виде (с пренебрежением вклада тепловых дефектов и с более простым выражением для ангармонического вклада). Полученные уравнения состояния авторы [24] назвали УС Кунца–Эйнштейна (КЕ).

Одна из последних работ, в которых предложены уравнения состояния, описывающие термодинамические и объемные свойства, – работа [25]. На основе предложенного ранее [36] подхода к описанию термодинамических свойств (C_p , S_p° , $H^\circ - H_0^\circ$) с помощью линейных комбинаций функций Планка–Эйнштейна получено УС (далее называемое ЕРЕМ – Expanded Plank–Einstein Model), позволяющее рассчитывать как термодинамические, так и PVT -свойства веществ. В зависимости от типа теплоемкости, используемой при аппроксимации экспериментальных данных (C_V или C_p), получены две формы уравнений:

$$V(P, T) - V(P, 0) = 3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^p \left(\left(\frac{\partial x_i^p}{\partial P} \right)_T \frac{T}{\exp(x_i^p) - 1} \right) = \Delta V_{PE}(P, T),$$

$$P(V, T) - P(V, 0) = -3R \sum_{i=1}^n \alpha_i^v \left(\left(\frac{\partial x_i^v}{\partial V} \right)_T \frac{T}{\exp(x_i^v) - 1} \right) = \Delta P_{PE}(V, T),$$

где $x_i = \theta_i/T$; α_i , θ_i – дополнительные параметры модели, надстрочные символы P и V обозначают соответствующий подход (основанный на C_V или C_p), зависимость от давления или объема учитывается с помощью функций $\theta(P)$ или $\theta(V)$, а функции $V(P, 0)$ и $P(V, 0)$ могут задаваться с помощью любого изотермического УС, например, одного из описанных в этом обзоре.

Основное преимущество предложенного в настоящей работе УС – возможность использовать при его параметризации различные экспериментальные данные, как термодинамические, так и полученные при изучении объемных свойств (в опытах по статическому и ударному сжатию, тепловому расширению и др.).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Наличие большого числа предложенных уравнений состояния свидетельствует о том, что ни одно из них не является универсальным, каждое имеет свои ограничения, преимущества и недостатки. Как справедливо отмечалось в работе [21], каждое эмпирическое и полуэмпирическое УС зачастую имеет свой набор веществ или условий, для которых получается качественное описание

экспериментальных данных. Далее представлены результаты сравнительного анализа различных УС, проведенного как в оригинальных работах, так и авторами данной статьи.

Изотермические уравнения состояния

Одной из первых работ, в которой выполнено достаточно детальное сравнение изотермических уравнений состояния, можно считать работу [5]. Для сопоставления авторами были выбраны двухпараметрические уравнения Бриджмана, Мурнагана, Тайта и трехпараметрические варианты уравнений Мурнагана, Хуана—Чо и собственного УС Фройнда—Игналса. В качестве модельных объектов использованы металлы и галогениды щелочных металлов (Li, Na, K, Ca, Zn, Rb, Ag, In, Pb, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF), свойства которых взяты из одного справочного издания во избежание неопределенностей, связанных с экспертной оценкой и обработкой данных. Качество описания характеризовали среднеквадратичным отклонением между расчетными и экспериментальными данными.

По результатам проведенных расчетов сделан вывод, что уравнение Бриджмана, хорошо описывающее оригинальные данные, является интерполяционным и позволяет получить корректное описание PV -данных только до верхней границы давлений в опытах Бриджмана [37]. Двухпараметрические уравнения, в целом, обладают худшей описательной способностью при высоких давлениях. Трехпараметрические уравнения (Мурнагана, Хуана—Чо и Фройнда—Игналса) одинаково хорошо описывают имеющиеся данные, при этом уравнение Фройнда—Игналса лучше “работает” в области высоких давлений по сравнению с уравнением Берча—Мурнагана.

Хлориды натрия и цезия также были выбраны авторами [14] в качестве модельных объектов при сравнении возможностей уравнений Кумари—Дасса, Фройнда—Игналса и Хуана—Чо. На основе сопоставления среднеквадратичных отклонений величин V/V_0 при 298 К был сделан вывод о превосходстве уравнения Кумари—Дасса. В своей второй работе [38] авторы протестировали предложенное изотермическое уравнение на данных по 50 веществам и сообщили о хорошем описании эксперимента.

Довольно подробное сравнение изотермических уравнений состояния приведено в работе [39]. Авторы сопоставили возможности описания девяти веществ со значительно отличающимися изотермическими модулями упругости (Ag, Mg, MgO, Al, Pd, NaCl, Cu, Mo, W) с помощью 21 УС. В качестве критерия качества описания использовали как средние квадратичные отклонения между расчетными и измеренными значениями

давления, так и отличия параметров K_T , K_T' от приведенных в литературе. При этом отдельное внимание было уделено качеству расчета этих параметров при низких и высоких давлениях. На основании проведенного анализа авторы работы [39] сделали вывод, что для описания PV -данных кристаллических фаз в широком интервале температур и давлений целесообразно использовать уравнения Роя—Роя и Берча—Мурнагана. При этом сделан акцент на то, что выбор УС должен определяться только качеством описания экспериментальных данных и не зависеть от того, имеет это уравнение теоретическое обоснование или является сугубо эмпирическим. Также было предположено, что наиболее распространенная форма изотермических уравнений состояния $P = f(V)$ не является оптимальной, так как в опытах изменение объема происходит вследствие изменения давления, а не наоборот. Однако, это спорное утверждение, так как с термодинамической точки зрения не столь важно, в какой форме представлена PVT -зависимость, третью переменную можно всегда рассчитать из двух других.

В работе [21] в качестве модельного объекта был выбран перовскит $MgSiO_3$. Авторы провели сравнение моделей Берча—Мурнагана, Виньета, Роя—Роя и предложенного ими уравнения при различных температурах. На основании расчетов был сделан вывод, что при температурах ниже 1100 К в изотермических условиях уравнения Берча—Мурнагана и Виньета точнее описывают экспериментальные данные, чем уравнение Гарая, при этом уравнение Роя—Роя при всех условиях немного уступает варианту, предложенному авторами.

Авторы работы [40] поставили задачу выбрать уравнения, наилучшим образом описывающие PV -данные, полученные с использованием метода функционала плотности (DFT). Сравнивая полученные с помощью DFT объемные свойства более 200 веществ с использованием восьми уравнений состояния, а также сопоставляя модули упругости, авторы пришли к заключению, что уравнения Берча, Тайта и Виньета наиболее хорошо описывают данные, полученные с использованием метода функционала плотности. Ключевым фактором, определяющим качество описания PV -данных, авторы считают среднеквадратичные отклонения, ставя воспроизведение модулей упругости на второе место.

Обобщая изложенное выше, можно сделать вывод, что во всех цитированных обзорных работах авторы отдают предпочтение изотермическим уравнениям Берча—Мурнагана и Виньета. Учитывая возможность введения температурных зависимостей параметров этих уравнений, по-видимому, на них следует обратить особое внимание при конструировании политермических уравнений состояния.

Таблица 3. Сравнение качества описания свойств MgO с помощью различных уравнений состояния

Источник экспериментальных данных	Среднее относительное отклонение (MRD), рассчитанное с использованием уравнений				
	Холланда–Пауэлла	MGD	Дорогокупеца–Оганова	ЕРЕМ	
				C_p -подход	C_V -подход
<i>PVT</i> -данные					
[40]	5.71	5.46	5.16	6.51	6.25
[41]	4.60	2.81	2.48	2.93	2.90
[42]	8.82	2.93	3.47	6.34	6.09
[43]	1.56	1.96	0.78	3.29	3.10
[44]	4.47	4.50	3.25	2.60	2.44
[45]	2.12	1.29	1.56	3.00	1.80
<i>Среднее</i>	4.55	3.16	2.78	4.11	3.76
K_s -данные ($P = 1$ бар)					
[32]	–	0.90	1.23	0.89	0.81
[46]	–	1.72	2.49	0.95	1.13
<i>Среднее</i>	–	1.31	1.86	0.92	0.97
K_s -данные ($P = 1$ бар)					
[47]	–	0.24	0.22	0.45	0.46
[48]	2.59	1.55	0.56	0.31	0.36
[49]	2.28	0.46	0.25	0.23	0.25
[50]	2.25	0.57	0.10	0.57	0.70
<i>Среднее</i>	2.37	0.86	0.30	0.37	0.44
C_p -данные					
[51]	–	27.2	0.34	0.76	0.97
[52]	0.93	0.54	0.38	0.38	0.46
[53]	0.90	1.00	0.45	0.44	0.53
<i>Среднее</i>	0.92	9.58	0.39	0.53	0.65

Примечание. Среднее относительное отклонение $MRD(X)$, % = $\left(\frac{1}{N}\right) \left(\sum |X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}| / X_{\text{calc}}\right) \times 100$, где X_{exp} и X_{calc} – экспериментальные и расчетные значения.

Политермические уравнения состояния

К сожалению, обзорные работы по сравнению политермических уравнений состояния кристаллических фаз в литературе практически не представлены. Это связано, по-видимому, с ограниченным количеством *PVT*-данных.

Так, например, в работах Литасова с соавт. [24, 35] приведены результаты описания отдельными уравнениями (НТВМ, MGD, KE) некоторых свойств молибдена и вольфрама, однако прямого сравнения (визуального или численного) использованных УС не проводится. В связи с этим, в настоящей работе была поставлена задача сравнить основные используемые в литературе политермические уравнения состояния с точки зрения возможности описания свойств Mo и MgO. Выбор этих веществ в качестве модельных связан с тем, что для них опубликованы параметры политер-

мических УС, а также представлено несколько работ, в которых проводится сравнение рассчитанных с их помощью наборов экспериментальных свойств. В случае Mo сравнение проводилось только по *PVT*-свойствам, а для MgO учитывались сведения о *PVT*, K_s и C_p . Для молибдена в литературе есть параметры уравнений состояния MGD, НТВМ, KE и Капура. Для оксида магния были использованы уравнения MGD, НР, Дорогокупеца–Оганова, а также два уравнения, предложенные авторами настоящей работы и основанные на расширенной комбинации функций Планка–Эйнштейна.

Результаты сравнения моделей для MgO показаны в табл. 3. В ней представлены значения средних относительных отклонений для испытываемых моделей по различным источникам экспериментальных данных. Как можно заметить, модель

Таблица 4. Сравнение качества описания свойств Мо с помощью различных уравнений состояния

Источник экспериментальных данных	Среднее относительное отклонение (MRD), рассчитанное с использованием уравнений			
	MGD	НТВМ	Кунца–Эйнштейна	Капура
<i>PVT</i> -данные				
[55]	2.92	2.31	2.97	9.69
[56]	13.23	13.12	14.87	20.87
[57]	2.02	2.14	2.20	2.26
[54]	3.36	4.60	7.28	2.46
<i>Среднее</i>	<i>5.38</i>	<i>5.54</i>	<i>6.83</i>	<i>8.82</i>

Холланда–Пауэлла практически во всех случаях уступает в точности описания. Это может быть связано как с относительной простотой модели, так и со способом оптимизации (ставилась цель воспроизвести различные равновесия с участием более 200 минералов, а не свойства отдельных веществ). При описании теплоемкости использован полином, который можно применять для температур выше комнатной, поэтому низкотемпературный участок $C_p(T)$ вообще не описывается.

Параметры модели MGD получены в [32] на основании ультразвуковых экспериментов, они показывают неплохие результаты и при воспроизведении других экспериментальных *PVT*-данных, адекватные оценки K_s при высоких давлениях (именно по ним проводилась параметризация УС), однако уступают в качестве описания K_s при атмосферном давлении. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости существенно хуже воспроизводятся при помощи этой модели, особенно при температурах ниже комнатной. Основная причина такого поведения заключается в том, что данная модель изначально предназначалась только для описания *PVT*-данных.

Модель Дорогокупеца–Оганова большинство экспериментальных данных описывает лучше других уравнений состояния, однако данные по K_s при высоких давлениях, которые не использовались при получении параметров, воспроизводятся значительно хуже.

Оба подхода, предложенные авторами настоящей работы, показывают примерно одинаковую возможность воспроизведения экспериментальных данных. Как видно из табл. 3, модель ЕРЕМ по качеству описания немного уступает варианту, предложенному в работе Дорогокупеца и Оганова, но, в среднем, превосходит другие уравнения

состояния. При этом следует иметь в виду, что уравнение Дорогокупеца–Оганова имеет существенно более сложную аналитическую форму.

В табл. 4 представлены результаты описания свойств молибдена с помощью некоторых политермических УС. Параметры уравнений MGD, НТВМ и КЕ взяты из работы [24], а параметры уравнения Капура – из оригинальной работы авторов [20]. Судя по средним значениям MRD, можно сделать вывод, что уравнения MGD и НТВМ лучше всего воспроизводят *PVT*-данные, уступая уравнению Капура в описании изотермических данных работы [54]. Уравнение Капура, в свою очередь, менее гибкое в описании высокотемпературных данных. Уравнение Кунца–Эйнштейна уступает уравнениям MGD и НТВМ в описании *PVT*-данных, однако, с его помощью можно рассчитывать любые термодинамические свойства вещества благодаря гибкости в описании отдельных вкладов в энергию Гельмгольца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа представленных в литературе уравнений состояния кристаллических фаз, можно сделать следующие выводы:

- 1) в литературе наиболее полно представлены модели для описания *PV*-свойств изучаемых систем; среди изотермических уравнений состояния наиболее востребованы уравнения Берча–Мурнагана и Виньета;
- 2) наиболее простой и распространенный способ получения *PVT*-уравнения состояния – введение температурной зависимости в параметры V_0 и K_0 изотермических уравнений состояния;
- 3) для аппроксимации только *PVT*-данных целесообразно использовать уравнение MGD, которое имеет малое число параметров (шесть), но при этом используемая зависимость достаточно гибкая для адекватного описания объемных свойств и результатов ультразвуковых экспериментов;
- 4) при необходимости получить калорическое уравнение состояния, описывающее максимально большое количество термодинамических свойств, следует использовать более сложные уравнения, например, Кунца–Эйнштейна, Дорогокупеца–Оганова или ЕРЕМ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00575 А) и частично в рамках темы 121031300039-1 “Химическая термодинамика и геотермическое материаловедение”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson O.L.* Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford University Press. 1995. 405 p.
2. *Bridgeman P.W.* The Physics of High Pressure. London: G. Bell, 1949. 445 p.
3. *Murnaghan F.D.* // Dep. Math. Johns Hopkins University. 1944. V. 30. P. 244.
4. *Stacey F.D., Brennan B.J., Irvine R.D.* // Geophys. Surv. 1981. V. 4. P. 189.
5. *Freund J., Ingalls R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 3. P. 263.
6. *Chauhan R.S., Lal K., Singh C.P.* // Indian J. Phys. 2011. V. 85. № 9. P. 1341.
7. *Tait P.G.* // Rept. Sci. Results Voy. 1888. V. 116. P. 123.
8. *Tammann G.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1895. V. 17U. № 1. P. 620.
9. *Hayward A.T.J.* // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18.
10. *Dymond J.H., Malhotra R.* // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. № 6. P. 941.
11. *Mao N.H.* // J. Geophys Res. 1970. V. 75. № 35. P. 7508.
12. *Huang Y.K., Chow C.Y.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1974. V. 7. № 15. P. 2021.
13. *Holland T.J.B., Powell R.* // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. № 3. P. 333.
14. *Kumari M., Dass N.* // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 14. P. 3219.
15. *Roy S.B., Roy P.B.* // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. № 50. P. 10375.
16. *Decker D.L.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 8. P. 3239.
17. *Birch F.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 11. P. 809.
18. *Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. et al.* // J. Phys. C Solid State Phys. 1986. V. 19. № 20. P. L467.
19. *Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 4. P. 1945.
20. *Kapoor K., Kumar A., Dass N.* // J. Phys. 2014. V. 82. № 3. P. 549.
21. *Garai J.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 12.
22. *Grüneisen E.* // Ann. Phys. 1912. V. 344. № 12. P. 257.
23. *Dorogokupets P.I., Oganov A.R.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 75. № 2. P. 1.
24. *Litasov K.D., Dorogokupets P.I., Ohtani E. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 9.
25. *Perevoshchikov A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. St. Petersburg, Russia: Petropolis PH. Ltd St. Petersburg, 2019. P. 164.
26. *Murnaghan F.D.* // Amer. Jour. Math. 1937. V. 59. P. 235.
27. *Poirier J.P.* Introduction to The Physics of The Earth's Interior. Cambridge Univ. Press, 2000. P. 312.
28. *Litasov K.D., Shatskiy A., Fei Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 5.
29. *Litasov K.D., Ohtani E., Ghosha S. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2007. V. 164. № 3–4. P. 142.
30. *Dove M.T.* // École thématique la Société Française la Neutron. 2011. V. 12. P. 123.
31. *Tange Y., Nishihara Y., Tsuchiya T.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2009. V. 114. № 3. P. 1.
32. *Kono Y., Irifune T., Higob Y. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2010. V. 183. № 1–2. P. 196.
33. *Kut'in A.M., Pyadushkin D.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 1998. V. 72. P. 1567.
34. *Kut'in A.M., Pyadushkin D.V., Bykova E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 1998. V. 72. P. 1573.
35. *Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2017. V. 265. P. 82.
36. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083.
37. *Bridgman P.W.* // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1940. V. 74. P. 21.
38. *Kumari M., Dass N.* // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 39. P. 7891.
39. *Roy P.B., Roy S.B.* // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. № 39. P. 6193.
40. *Utsumi W., Weidner D.J., Liebermann R.C.* // Geophys. Monogr. Ser. 1998. V. 101. P. 327.
41. *Dewaele A., Fiquet G.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2000. V. 105. № B2. P. 2869.
42. *Zhang J.* // Phys Chem Miner. 2000. V. 27. P. 145.
43. *Speziale S., Zha C.-S., Duffy T.S. et al.* // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 515.
44. *Fei Y., Li J., Hirose K. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 143. № 1–2. P. 515.
45. *Hirose K., Satoh N., Komabayashi T. et al.* // Phys. Earth Planet. Inter. 2008. V. 167. № 3–4. P. 149.
46. *Li B., Woody K., Kung J.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2006. V. 111. № 11. P. 1.
47. *Sinogeikin S.V., Jackson J.M., O'Neill B. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. № 1. P. 201.
48. *Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T.* // Phys. Chem. Miner. 1989. V. 16. № 7. P. 704.
49. *Sumino Y., Anderson O.L., Suzuki I.* // Phys. Chem. Miner. 1983. V. 9. № 1. P. 38.
50. *Anderson O.L., Andreatch P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 8. P. 404.
51. *Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A.* // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1959. V. 250. № 1260. P. 70.
52. *Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S.* // Am. Mineral. 1979. V. 64. P. 86.
53. *Bosenick A., Geiger C.A., Cemič L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 17. P. 3215.
54. *Liu W., Liu Q., Whitaker M.L. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 4. P. 17.
55. *Litasov K.D., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2013. V. 118. № 10. P. 5274.
56. *Zhao Y., Lawson A.C., Zhang J. et al.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. № 13. P. 8766.
57. *Dewaele A., Torrent M., Loubeyre P. et al.* // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 78. № 10. P. 1.

**ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.124.7+541.126

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ
В ГОРЕНИИ И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ**

© 2022 г. В. В. Азатян^{a,*}, В. М. Прокопенко^{b,**}, Т. Р. Тимербулатов^c

^a НИИ системных исследований РАН, Москва, Россия

^b Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Московская область, Черноголовка, Россия

^c Группа компаний КОТИ, Москва, Россия

*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

**e-mail: nelly.prokopenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Обобщены результаты исследований кинетических особенностей реакций в горении, взрыве и детонации газов с комплексным использованием кинетических и спектроскопических методов. Установлено, что, вопреки прежним представлениям, во всех режимах горения химические процессы, являются цепными реакциями и протекают по ранее неизвестным законам неизотермических цепных процессов. Показано, что в распространяющемся пламени и в детонации характеристические времена реакции меньше соответственно десятитысячной и миллионной доли секунды. Выявлены кинетический механизм и закон, управляющий такими скоростями и ускорениями, а также их чрезвычайно сильной температурной зависимостью. Показана решающая роль высоких концентраций атомов и радикалов. Разработаны эффективные химические методы управления всеми режимами горения.

Ключевые слова: горение, взрыв, детонация, цепные реакции, энергия активации, скорость, ингибирование, концентрация, гетерогенные реакции

DOI: 10.31857/S0044453722100053

Повышенный интерес к горению, взрыву, детонации газов определяется стратегической ролью этих процессов в технике, в энергетике и в быту, а также специфическими закономерностями реакций, относящимися к актуальным проблемам теорий химической кинетики и горения. На основе многолетних исследований разработана теория газодинамики этих процессов. Фундаментальные же проблемы химических и физико-химических аспектов явлений начали получать свое решение лишь в последние два–три десятилетия. Настоящий обзор посвящен кардинальной проблеме физико-химических механизмов и кинетических законов, определяющих особенности крайне быстрых реакций в процессах горения, взрыва и детонации газов.

Горение – химический процесс, протекающий на стадиях развития с прогрессирующим самоскорением и сопровождающийся выделением тепла и света. Возгорание, распространение пламени, взрыв и детонация это – различные режимы горения. В газовой фазе протекает горение не

только соединений, газообразных в обычных условиях, но и многих конденсированных веществ, которые перед возгоранием испаряются. Газофазное горение в зависимости от химического механизма и условий может быть вызвано или прогрессивно усиливающимся саморазогревом реакционной смеси или лавинным размножением активных промежуточных продуктов, которое при интенсивном протекании также сопровождается саморазогревом. Горение, вызванное только саморазогревом, называют тепловым.

В работах [1, 2] было показано, что тепловое воспламенение происходит, если скорость тепловыделения (q_+) больше, чем скорость теплоотвода (q_-), и если при этом от повышения температуры (T) тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT. \quad (2)$$

Скорость тепловыделения, равна произведению скорости реакции (W) и теплового эффекта (\bar{Q}):

$$q_+ = W\bar{Q}. \quad (3)$$

Скорость теплоотвода выражают уравнением:

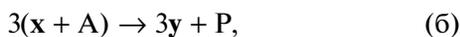
$$q_- = S(T - T_0)/V, \quad (4)$$

где S и V – величины поверхности и объема реакционной камеры, α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура стенок реактора.

Соотношение (1) является условием саморазогрева. Соотношение же (2) соответствует режиму, в котором от повышения температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод. Одновременное выполнение условий (1) и (2) приводит к прогрессирующему накоплению тепла в системе и к возрастающему ускорению процесса. Теорию, рассматривающую саморазогрев как единственный фактор самоускорения реакции, называют тепловой теорией горения.

1. ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

В отличие от модели теплового горения, содержащей только реакцию валентно-насыщенных молекул, цепное горение протекает при определяющем участии свободных атомов и радикалов, которые в реакциях с исходными реагентами регенерируются. Многократно чередующиеся такие реакции образуют реакционную цепь. В определенном типе реакций происходит размножение этих активных частиц и, соответственно, ускорение их реакций с исходными реагентами [2–4]. Такого типа процессам соответствует следующая схема:



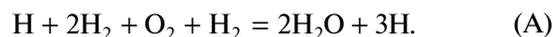
где x и y – свободные атомы и радикалы – носители цепей (НЦ), A и B – исходные молекулы, P – конечный продукт.

При наличии свободных валентностей у свободных атомов и радикалов энергии активации их реакций с валентно-насыщенными молекулами на десятки ккал/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций. Соответственно, константы скорости реакций НЦ в тысячи раз больше, и цепное горение протекает даже при давлениях в сотни раз ниже атмосферного. Особенности цепного горения ниже рассматриваются на примере модельной реакции горения водорода. Реакционная цепь состоит из многократно повторяющейся совокупности элементарных ре-

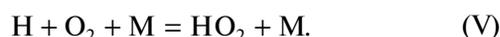
акций (I), (II) и (III) [2–4], образующих звено реакционной цепи:

$H_2 + O_2 = 2OH$ или/и	ΔH	E	
$H_2 + O_2 = H + HO_2$	238.0	225.0	(0)
$H + O_2 = OH + O$	68.6	70.0	(I)
$OH + H_2 = H_2O + H,$	-58.6	21.9	(II)
$O + H_2 = OH + H$	8.4	44.4	(III)
$H + \text{стенка} \rightarrow \text{обрыв.}$			(IV)

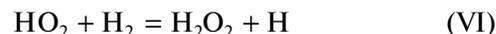
Справа приведены изменения энтальпии и энергии активации в кДж/моль [5, 6]. Лимитирующей стадией в звене является реакция (I), без которой периодическая регенерация НЦ невозможна. Эта стадия медленнее остальных двух стадий звена. В стадии (I) происходит также размножение свободных валентностей, обеспечивающее разветвление цепей. В силу большой величины константы скорости стадии (II) в эту реакцию быстро вступают радикалы OH, образованные как в стадии (I), так и в стадии (III). Таким образом, звено цепи завершается регенерацией и размножением атомарного водорода и выделением всего 46 кДж/моль:



Остальные же 90% энтальпии реакции используется для образования атомарного водорода из H_2 . Наряду с актом (I) атомы H вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, не участвующих в горении. В таких реакциях цепь обрывается. Это, например, реакция:

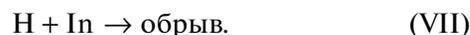


При умеренно высоких температурах скорость реакции регенерации атомарного водорода:



крайне мала в силу весьма значительной энергии активации, равной 107 кДж/моль [5].

Атомы H погибают также при хемосорбции на стенках и в реакции с ингибитором (In):



Для рассмотрения закономерностей цепного горения система кинетических уравнений активных частиц методом частичных квазистационарных концентраций [3] приводится к одному уравнению, относящемуся к тому НЦ, реакция которого осуществляет разветвление и лимитирует процесс. В данном процессе, как было указано, этот НЦ – атом H. Обозначая для общности O_2 через B , и концентрацию атомов H через n , на основании реакций (0)–(IV) изменение concentra-

ции носителей цепей n выражают следующим уравнением [2, 3]:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n, \quad (5)$$

где f и g – скорости реакций (I) и (IV) НЦ при их единичных концентрациях, в которых эти частицы размножаются или погибают соответственно. Эти скорости равны:

$$f = 2k_1[B] = 2k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} [B], \quad (6)$$

$$g = k_{\text{эфф}},$$

где ω_0 – скорость реакции (0), в квадратных скобках концентрации O_2 , номера констант скорости соответствуют номерам реакций.

Скорости же расходования O_2 , т.е. скорости процесса, соответствует уравнение:

$$d[B]/dt = \omega_0 + \{k_1 + k_5[M]\} [B]n = \omega_0 + k_c [B]n, \quad (7)$$

k_c – величина фигурной скобки.

Роль реакций обрыва цепей с участием активных частиц ОН и О незначительна, в силу очень больших величин констант скорости стадий (II) и (III), в которых эти НЦ регенерируют. Из уравнения (5) следует, что в условиях, при которых $f < g$, устанавливается очень низкая стационарная концентрация активных частиц, определяемая соотношением скоростей их образования в очень медленной реакции (0) и гибели. Если же $f > g$, т.е. если размножение НЦ быстрее их гибели, то происходит лавинное размножение активных частиц. Соответственно, лавинообразно ускоряется и расходование исходных реагентов, реагирующих с этими НЦ в реакциях (I)–(III). Таким образом, условием цепного воспламенения является неравенство:

$$f > g, \quad \text{т.е.} \quad \varphi > 0. \quad (8)$$

Саморазогрев сильно ускоряет реакцию горения. Это оказалось основной причиной того, что было общепринятым считать горение при наличии саморазогрева не цепным, а тепловым. При этом химический процесс горения отождествляли с одностадийной реакцией между исходными молекулами (например, [7–21]). Для аналитического описания процесс произвольно считали одностадийной реакцией. По измеренной скорости и с использованием также произвольно принятого уравнения реакции первого (реже второго) кинетического порядка определяли “константу скорости”. Таким способом удавалось описать (не объяснить) лишь отдельные характеристики кинетики в узких условиях, относящихся к расчетам. Без учета реакций свободных атомов и радикалов рассматривались распространение пламени и детонация (например, [7–22]). С использованием нереальных констант скорости нередко проводи-

лось также численное моделирование (например, [15, 16]). В работе [16] процессы горения $2H_2$ с O_2 и $2CO$ с O_2 представлены как одностадийные три-молекулярные реакции, которым приписаны константы скорости реакций второго кинетического порядка с явным нарушением физического смысла и размерности. Приписываемые этим реакциям скорости завышены во много тысяч раз. Ясно, что такие работы противоречат самому факту горения и законам химической кинетики.

В серии теоретических и экспериментальных исследований (например, [23–26]), было установлено, что модель одностадийной реакции противоречит факту реального горения. В силу энергий активации, превышающих 200 кДж/моль, реакции между валентно-насыщенными молекулами в тысячи раз медленнее реальных реакций горения и практически даже не сопровождаются саморазогревом (см. ниже). В работах [23–28] было установлено также, что, вопреки общепринятым представлениям, горение газов протекает по цепным механизмам не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, но и при любых давлениях и температурных режимах. Во всех режимах горения реакции протекают по не известным ранее законам неизотермических цепных реакций, проявляя особые закономерности.

Настоящий обзор посвящен проблеме физико-химического механизма чрезвычайно быстрых реакций горения, взрыва и детонации соединений вопреки их очень прочным химическим связям. Рассмотрена специфика выявленных законов неизотермических цепных реакций.

2. ЦЕПНАЯ ПРИРОДА ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

Доказательство цепного характера реакций горения и их закономерности ниже описываются на примере модельной реакции горения водорода. Был разработан метод доказательства, заключающийся в том, что малые присадки выбранных нами ингибиторов-олефинов, обрывают реакционные цепи, блокируют цепную лавину, и горение становится невозможным, несмотря на иницирование искрой, раскаленной проволокой или ударной волной даже при высоких температурах. Олефины – молекулы с двойными связями, намного эффективнее широко используемых в пожаротушении хладонов. Воспламенение регистрировалось по появлению пиков на осциллограммах хемилюминесценции и давления, а также визуально и по звуковому эффекту.

Из рис. 1 видно что, например, 1.5% изобутена предотвращают воспламенение всех водородовоздушных смесей, содержащих более 35% H_2 . Видно также, что в отличие от наших ингибиторов, для предотвращения горения требуются ко-

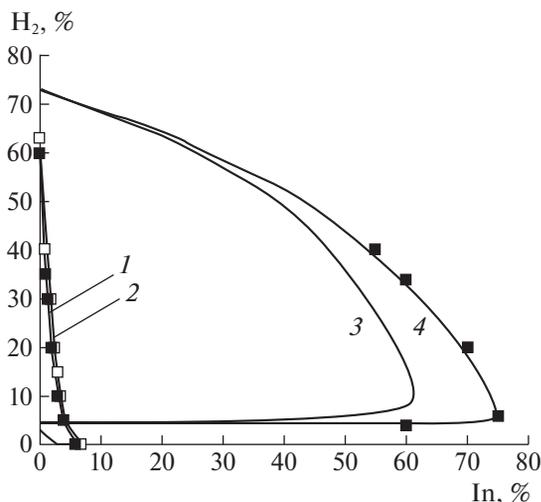


Рис. 1. Влияние ингибиторов: изобутена (1), пропилена и гексена-2 (2), CO_2 (3) и азота (4) на концентрационные пределы.

личества N_2 и CO_2 , превышающие 60 и 50%, т.е. требуется сильное разбавление смеси. Показано, что возгорание предотвращается в результате очень быстрой реакции замены атомов Н на радикал $i\text{-C}_4\text{H}_9$:



не способный быть активным носителем цепей. Эффективность выбранных нами ингибиторов определяется очень большой константой скорости реакций типа (VIII), энергии активации которых меньше 9 кДж/моль [5, 6]. Поэтому даже при малых примесях ингибитора обрыв цепей превалирует над разветвлением, и смесь оказывается вне области воспламенения. Концентрации НЦ и скорости их реакций с исходными реагентами становятся незначительными.

То, что после запуска искры смесь остается неизменной, означает, что исходные реагенты между собой практически не реагируют. Аналогичным способом показано предотвращение горения метана, пропана и синтез-газа, паров керосина [27]. Таким образом, эксперименты подтверждают вывод о протекании воспламенения только по цепному механизму, показывают, что скорости межмолекулярных реакций в тысячу раз меньше скорости реакций горения.

Доказательства цепной природы воспламенения при высоких температурах, а также перехода горения во взрыв и в детонацию, были получены с помощью разработанных нами методов, использующих ударные волны (УВ) [25–27], а также явление ингибирования. Методы позволяют повысить температуру газа за доли микросекунды на тысячи градусов, инициировать горение при заданных температурах (до 1700 К) и следить за

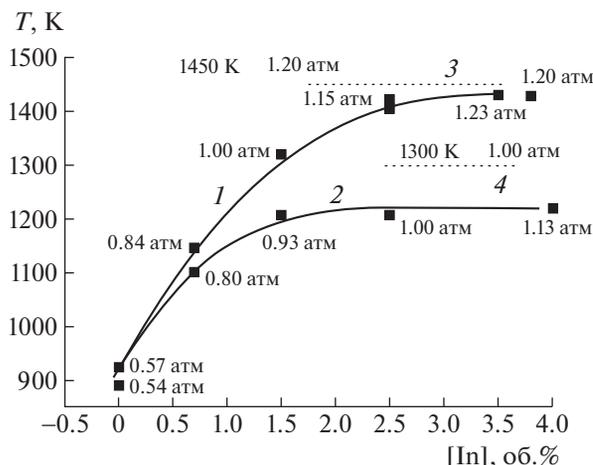


Рис. 2. Влияние пропилена (1) и паров изопропанола (2) на минимальную температуру воспламенения смесей водорода с воздухом; 3 и 4 – температуры воспламенения пропилена и изопропанола в воздухе.

влиянием ингибиторов на горение при заданных начальных температурах, однородных по объему реактора. Было показано, что даже при высоких начальных температурах и при очень сильном инициировании благодаря ингибиторам, обрывающим реакционные цепи, воспламенение и горение предотвращаются. Например, из рис. 2 видно, что смесь, воспламеняющаяся в отсутствие ингибиторов при 930 К и 60 кПа, не удается воспламенить даже при 1130 К и давлении 84 кПа (0.83 атм) в результате подавления цепной лавины присадкой 0.7% пропилена: не регистрируются ни свечение, ни кратковременный рост давления, присущие воспламенению. Для воспламенения смеси с такой примесью приходится увеличить скорость инициирующей УВ до 2.74 км/с и, тем самым, повысить температуру и давление до 1140 К и 0.85 атм соответственно. При дальнейшем увеличении содержания ингибитора минимальная температура воспламенения и критическое давление становятся еще выше (рис. 2). Таким образом, действительно, даже при указанных высоких температурах молекулярные реагенты непосредственно между собой не реагируют. Уже из этих данных следует, что, поскольку послойное воспламенение служит начальной стадией распространения пламени и детонации, то реакции в указанных режимах горения также являются цепными.

Резкое ускорение реакций во взрыве тепловая теория горения объясняет сильным повышением температуры при адиабатическом сжатии. Приведенные ниже результаты, однако показывают, что основную роль играет неизвестный ранее особый закон температурной зависимости

скорости цепной реакции рассматриваемый в разделе 4.

3. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Зависимость скорости реакции от температуры определяет важнейшие характеристики горения, в том числе условия перехода во взрыв и в детонацию. Между тем, основные положения теории горения и ее методов до последнего времени основывались на ряде неправильных представлений о температурной зависимости скорости реакции горения. Это влияло на достоверность многих выводов учения о горении (см. ниже). Было общепринятым считать, что температурная зависимость скорости соответствует закону Аррениуса [3, 7–22, 29–31], и что зависимости скорости и ее константы от температуры тем сильнее, чем больше энергия активации [1, 7, 10, 12, 22]. Оказалось, однако, [27, 32–34], что эти представления неправильны и противоречат экспериментам.

Поскольку температурные зависимости концентраций и констант скорости разные, то в ходе горения эти величины изменяются по качественно разным законам. Даже в простейшем случае первого кинетического порядка скорость реакции $W(T, t)$ равна произведению двух разных функций от температуры: константы скорости $k(T, t)$ и концентрации $C(T, t)$:

$$-\frac{dC}{dt} = W(T, t) = k(T, t)C(T, t). \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что изменение скорости при изменении температуры, равно:

$$\frac{\partial W}{\partial T} = k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} + C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T}. \quad (10)$$

Встречающееся часто отождествление температурных зависимостей $W(T, t)$ и $k(T, t)$ — неоправданное игнорирование второго слагаемого в уравнении (10). Это — одна из основных причин того, что большие скорости реакций горения газов и их температурные зависимости, в том числе, в режимах взрыва детонации, до недавнего времени не находили объяснения.

Коренное различие температурных зависимостей $W(T, t)$ и $C(T, t)$ видно на примере уравнения (9), интегрирование которого при начальной концентрации C_0 дает

$$C(T, t) = C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (11)$$

$$W(T, t) = k(T, t) C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right]. \quad (12)$$

Видно, что константа скорости, зависящая от температуры и от времени, входит в выражение $W(T, t)$ не только как множитель начальной концентрации C_0 , но и в показатель степени.

Неправильны также представления, согласно которым, более сильным температурным зависимостям $W(T)$ и $k(T)$ якобы соответствуют большие энергии активации. Действительно, мерой температурной зависимости константы скорости служит абсолютная величина ее изменения при единичном изменении температуры [27, 32]:

$\beta = \frac{\partial k}{\partial T}$. Этой производной определяется абсолютная величина изменения скорости реакции, вызванного изменением температуры при данных концентрациях реагентов. Именно абсолютная величина изменения скорости, вызванного изменением температуры, определяет величину саморазогрева, переход во взрыв и в детонацию. Из выражения для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

следует, что ее зависимость от температуры определяется выражением:

$$\beta = \frac{dk}{dT} = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (14)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций ($E = 200$ – 225 кДж/моль) экспоненциальный множитель крайне мал. Поскольку, кроме того, величина k^0 не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации величина β крайне мала, т.е. зависимость константы скорости от температуры очень слабая. Энергии активации реакций атомов и радикалов намного меньше, и значит, константы скорости намного больше. Поэтому температурная зависимость скоростей элементарных реакций активных частиц намного сильнее. Это различие наглядно иллюстрируют приведенные ниже формулы и данные рис. 3. Видно, что даже при 3500 К крайне мала не только константа скорости межмолекулярной реакции, но и незначителен абсолютный рост ее величины. Константа скорости свободных радикалов так же как и их рост несравненно больше (кривая 1). Температурная зависимость скорости цепных процессов определяется прежде всего, спецификой их кинетических законов (см. следующий раздел).

Было показано [27, 32, 35] что утверждения о сильной температурной зависимости при боль-

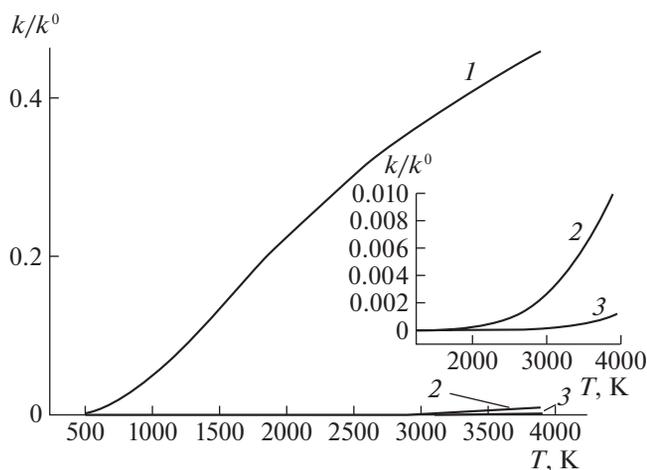


Рис. 3. Графики функции $k/k^0 = \exp(-E/RT)$ при различных значениях энергии активации: 1 – 25, 2 – 150, 3 – 225 кДж/моль. На вставке показан участок высоких температур.

ших энергиях активации – следствие того, что вместо абсолютных величин изменений $W(T)$ и $k(T)$ рассматривались *относительные* величины, т.е. $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$. Между тем, эти дроби кинетику реакции нисколько не определяют. Влияние изменения температуры на скорости определяется не и относительными изменениями $k(T)$ и $W(T)$, а *абсолютными* величинами изменений.

4. ЗАКОН ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

Большие скорости и ускорения реакций во взрыве тепловая теория горения связывает только с сильным повышением температуры при адиабатическом сжатии. Приведенные ниже результаты, однако показывают, что основную роль играет выявленный нами особый характер температурной зависимости скорости реакции. Принципиальное отличие этой зависимости от аррениусовской функции проявляется, например, в следующем. При нагревании стехиометрической смеси H_2 с воздухом при 1 атм от 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции, характеризующейся энергией активации 225 кДж/моль, увеличивается лишь на $\approx 5\%$. Так же мало возрастет скорость этой реакции (0). Рост скорости расщепления O_2 в реакции (0) составляет лишь 0.5%. Между тем, в эксперименте при таком же повышении температуры смесь воспламеняется и выгорает за десятитысячные доли секунды, т.е. ускоряется на несколько порядков больше, чем следовало ожидать по закону Аррениуса. Такая сильная зависимость определяется следующим

законом изменения концентрации НЦ. В каждый момент времени и при каждом данных величинах f и g скорость $\frac{dn}{dt}$ находится в обратной связи с их концентрацией n , как это видно также из уравнения (5). При этом, если $f > g$, то обратная связь положительная, и из (5) следует, что величина n возрастает во времени экспоненциально, даже при постоянной температуре:

$$n = \frac{\omega_0}{f - g} e^{(f - g)t}. \quad (15)$$

В величину же f входит константа скорости k_1 со своим фактором Больцмана в соответствии с выражением (6). Таким образом, при $f > g$ концентрация n и скорость W зависят от температуры по закону экспоненты, находящейся в положительном показателе степени (факторе Больцмана). Очевидно, что такая зависимость несравненно сильнее, чем экспонента в законе Аррениуса. Поскольку эта зависимость осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения.

При $t > 2.5/\varphi$, когда в уравнениях (5) и (7) уже можно пренебречь величиной ω_0 , интегрирование уравнения (5) с учетом выражения f по формуле (7) и температурной зависимости k_1 приводит к следующей зависимости n от температуры и времени:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) - g \right] dt. \quad (16)$$

Здесь E_p – энергия активации разветвления, n_0 – концентрация НЦ при t_0 , величина f_0 равна $2k_1^0 [B]$, где k_1^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 .

При подстановке n из выражения (16) в уравнение скорости (5) получается [27, 32, 33]:

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp(-E_p/RT) - g \right] dt. \quad (17)$$

Мы видим, что подобно концентрации НЦ, скорость реакции зависит от температуры по закону экспоненты, содержащей в положительной экспоненте фактор Больцмана. Из выражения (17), количественно подтвержденного экспериментом [27, 34], следует также, что в развивающемся горении по такому же закону возрастает и величина $\frac{\partial W}{\partial T}$, т.е. по такому же закону усиливается температурная зависимость скорости. Обратим внимание на то, согласно выражению (17), скорость возрастает также вследствие увеличения времени реакции, находящегося в показателе степени. Именно такая сильная температурная зависимость скорости реакции обуславливает быст-

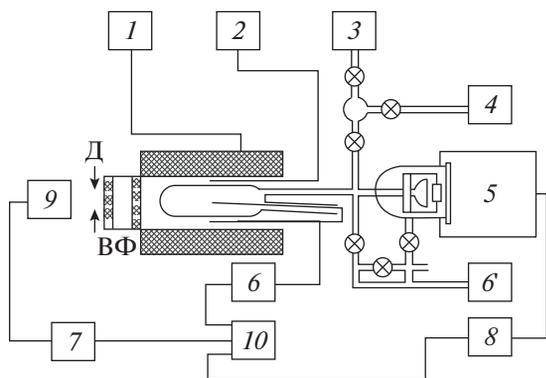


Рис. 4. Блок-схема установки для кинетических исследований при низких давлениях: 1 – терморегулятор термостата, потенциометрический регистратор температуры, 2 – термопара, 3 – вакуумная установка, 4 – мембранный манометр, 5 – преобразователь давления, 6 – вакуумный пост, 6'–8 – усилители постоянного тока, 9 – фотоумножитель, 10 – многоканальный осциллограф.

рое распространение пламени, легкий переход горения во взрыв (см. раздел 7) и в детонацию, определяет описанные ниже чрезвычайные скорости и самоускорения реакции во всех режимах горения даже в отсутствие адиабатического сжатия. Формула (17) описывает завершение реакции горения водорода за десятитысячные доли секунды, наблюдаемое в эксперименте с распространением пламени. Авторы [7, 22], не учитывавшие цепной характер горения, наблюдаемый резкий рост скорости реакции сравнивают с известной из квантовой механики δ -функцией. Аналогия, однако, чисто формальная и, конечно, δ -функция не объясняет явления.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ЗАКОНА ЭКСПОНЕНТЫ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ПОКАЗАТЕЛЕ СТЕПЕНИ (ФАКТОРЕ БОЛЬЦМАНА)

Температурную зависимость скорости реакции горения и концентраций НЦ изучали в широкой области давлений и в интервале температур от 763 до 2500 К. В одной из серий экспериментов горение стехиометрической смеси H_2 с O_2 в термостатированном кварцевом реакторе проводилось при постоянных температурах 773 и 768 К и начальном давлении 2.25 Торр. Схема установки приведена на рис. 4. Микротермопара помещалась в кварцевом капилляре, промытом плавиковой кислотой для уменьшения гетерогенной рекомбинации атомов и рекомбинационного разогрева. Из рис. 5 видно, что различие разогревов при заданных начальных температурах не превышает 0.15 К, т.е. меньше 3% от разности начальных температур. Регистрируемый же максимальный рост температуры 4 К вызван в основ-

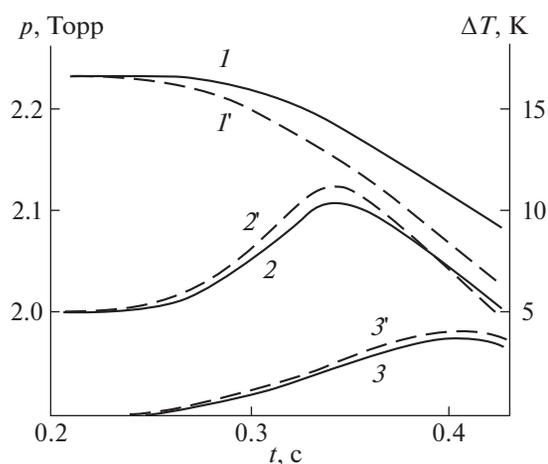


Рис. 5 Осциллограммы давления (1, 1'), хемилюминесценции (2, 2') и температуры (3, 3') при 768 (1–3) и 773 К (1'–3').

ном рекомбинационным разогревом термопары, о чем свидетельствует также то, что максимум разогрева достигается лишь позже максимальной интенсивности хемилюминесценции и максимальной скорости падения давления, т.е. после реакции, вследствие инерционности термопары. Благодаря гетерогенному обрыву цепей, отводящему энергию рекомбинации, низким давлениям и большой скорости кондуктивного теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса. Время достижения максимальной скорости, отсчитанное даже после периода индукции, составляло 0.36–0.5 с, что в тысячи раз превышало время теплоотвода. Поскольку, таким образом, саморазогрев незначителен и практически одинаков при заданных начальных температурах, то при рассмотрении отношения скоростей с большой точностью можно пренебречь его вкладом.

Данные рис. 5 позволяют сравнивать рост скорости реакции с ростом константы скорости лимитирующей стадии, соответствующим общепринятому допущению о подчинении температурной зависимости скорости закону Аррениуса. Согласно стехиометрии процесса:



уменьшение числа молей смеси равно уменьшению числа молей O_2 . Поэтому отношение максимальных величин угловых коэффициентов кинетических кривых 1 и 1' равно отношению измеренных максимальных скоростей расходования O_2 при 773 и 768 К. Это отношение равно 1.29, т.е. при нагревании на 5 К скорость возрастает на 29%. Между тем, увеличение константы скорости лимитирующей стадии (I)

Таблица 1. Экспериментальное (I) и рассчитанные по формуле (17) и формуле Аррениуса (II и III) отношение W_2/W_1 при 773 и 76

$t - t_0, c$	I	II	III
0.06	1.60	1.45	1.05
0.08	1.70	1.62	
0.10	1.62	1.75	

$k_1 = 1.87 \times 10^{14} \exp(-8350/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [6, 27] при таком повышении температуры составляет лишь 7%. Таким образом, намного более сильная температурная зависимость скорости реакции по сравнению с традиционно используемым законом Аррениуса проявляется даже при разности температур лишь 5 К.

Как видно из табл. 1, реальное увеличение скорости, вызванное повышением температуры, находится в хорошем согласии с рассчитанным по уравнению (17). Небольшой рост расчетного отношения скоростей во времени (второй столбец) обусловлен тем, что расходование O_2 в расчетах не учитывалось, и, соответственно, расчетная скорость во времени несколько возростала.

6. РОЛЬ РАЗМНОЖЕНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В РАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ПЛАМЕНИ

Различие температурных зависимостей скорости реакции и величины k_1 позволяет определить вклад роста концентрации НЦ в наблюдаемую “аномальную” зависимость скорости от температуры. Выразив условно температурную зависимость скорости законом Аррениуса, можно записать известное уравнение:

$$\ln(W_2/W_1) = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}, \quad (18)$$

где W_2 и W_1 – скорости при T_2 и T_1 , E – эффективная энергия активации, R – газовая постоянная.

Подставив отношение тангенсов максимальных углов наклонов осциллограмм на рис. 5, равное 1.29, и значения T_1 и T_2 в это выражение, получаем эффективную величину энергии активации процесса, равную 60.0 ккал/моль. Между тем, энергия активации константы скорости лимитирующего акта (I) равна лишь 16.7 ккал/моль [6, 27]. Из этих данных и из выражения скорости расходования O_2 :

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [H][O_2], \quad (19)$$

следует, что разность полученных выше величин “энергии активации” процесса и энергии активации

константы скорости k_1 , равная 43.3 ккал/моль, соответствует температурной зависимости скорости роста концентрации атомов Н. Таким образом, даже при разности температур, равной лишь 5 К, вклад роста концентрации НЦ в ускорение цепного процесса намного больше, чем вклад увеличения константы скорости лимитирующей стадии, соответствующей традиционной гипотезе о соответствии температурной зависимости скорости закону Аррениуса.

Полученные результаты позволяют оценить концентрацию атомов Н, обеспечивающую наблюдаемую скорость реакции и превышение ее роста над увеличением константы скорости k_1 . Разделив максимальное значение скорости W на соответствующую ей концентрацию O_2 , рассчитанную по величине давления (рис. 5), получим концентрацию атомов Н в момент максимальной скорости, равную 1.3×10^{14} атом/см³. Эта величина вместе с приведенной выше энергией активации 43 ккал/моль находится в хорошем согласии с измеренной ранее [36] методом ЭПР концентрацией атомов Н в пламени такой же смеси при 930 К и 3 Торр ($\sim 3 \times 10^{15}$ атомов/см³). Действительно, из приведенных величин концентрации атомов Н и энергии активации получается концентрация при 930 К, равная 2.3×10^{15} атом/см³. Таким образом, вывод о ведущей роли роста концентрации НЦ в температурной зависимости скорости количественно подтверждается результатами измерений W , ΔT и концентрации атомов.

Роль размножения НЦ в росте скорости реакции и ее температурной зависимости еще значительнее при большей разности температур. Ниже сопоставляются скорость при 843 К (температура самовоспламенения около третьего предела при 1 атм в кварцевом реакторе [5]) и скорость при температуре распространения пламени в условиях отсутствия взрыва, т.е. в отсутствие адиабатического сжатия. Скорость реакции, приведенная в монографии [5], равна 7.2×10^{15} молек./см³с. При такой скорости характеристическое время реакции на три порядка больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрева практически нет.

Распространение пламени проводилось в смеси 15% H_2 с воздухом в молибденовой трубке диаметром 1.2 см и длиной 210 см с открытым концом (рис. 6). Вдоль трубки размещались фотоумножители, сигналы которых передавались в многоканальный осциллограф, соединенный с компьютером. Для устранения помех постороннего света трубка обертывалась черной бумагой. С целью уменьшения гетерогенной рекомбинации трубка споласкивалась борной кислотой. По данным хроматографического анализа, в пламени водород выгорает практически полностью. В соответствии со стехиометрией, O_2 расходуется вдвое меньше.

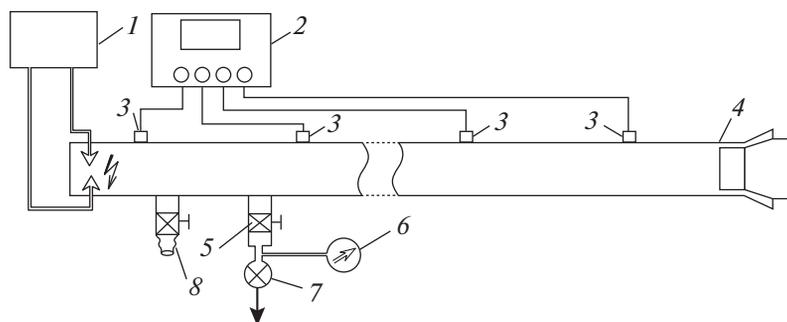


Рис. 6. Схема установки изучения распространения пламени: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – осциллограф, 3 – фотодатчики, 4 – реактор, 5 – кран, 6 – вакуумметр, 7 – вакуумный насос, 8 – кран пробоботборника.

Адиабатический разогрев составляет 1070 К. При допущении потерь 15% разогрев равен 910 К. Соответственно температура пламени равна 1203 К. Скорость реакции определяли как отношение концентрации израсходованного O_2 ко времени нахождения смеси в зоне пламени. Это время определялось как отношение толщины пламени и ее скорости. Скорость пламени определялась по наклону $x-t$ -диаграмм пробега пламени и составляла ~ 23 м/с. Ширина зоны пламени (~ 0.15 см) определялась по известному для данного состава смеси профилю температуры вдоль пламени [37]. Такой ширине при данной скорости пламени соответствует продолжительность реакции $< 10^{-4}$ с.

Среднюю скорость реакции определяли как отношение количества кислорода ко времени нахождения смеси в зоне реакции. Учитывая начальную концентрацию H_2 при этой температуре, равную 2.2×10^{17} молек/см³ с, продолжительность реакции ($< 10^{-4}$ с), скорость реакции горения по водороду получаем большей 2.2×10^{21} молек/(см³ с) и, соответственно скорость по кислороду большей 1.1×10^{21} молек/(см³ с). Таким образом, экстремальный характер скорости реакции проявляется в том, что менее, чем за десятитысячную долю секунды в каждом см³ расходуются практически все 2.2×10^{17} прочные молекулы H_2 и эквивалентное количество O_2 с еще более прочными молекулами.

Другое проявление экстремального характера кинетики реакции заключается в ускорении. При 843 К скорость в стехиометрической смеси H_2 с O_2 составляет 7.2×10^{15} молек/(см³ с) [3]. С учетом поправок (различие плотностей газа и различие начальных составов) скорость при 1203 К равна 4.87×10^{22} молек/(см³ с). Это значит, что при повышении температуры с 843 до 1203 К процесс ускоряется в 6.7×10^6 раз. Константа же скорости реакции (I) при таком повышении температуры возрастает лишь в 20 раз, т.е. ускорение по закону Аррениуса в 3.3×10^5 раз меньше реального.

Поскольку O_2 расходуется только в реакции с атомарным водородом, то очевидно, что различие между возрастаниями W и k_1 вызвано ростом концентрации атомов H, т.е. скорость и самоускорение реакции при распространении пламени определяются практически только ростом концентрации активных частиц. Поделив скорость на концентрацию O_2 и на k_1 , получаем концентрацию атомов H в пламени, равную 4.8×10^{15} атомов/см³, что составляет 0.5% от $[H_2]$. Эта величина близка к измеренной в пламени смесей аналогичного состава методом масс-спектрометрии [37]. Приведенные результаты подтверждают данные об использовании системой основной части энергии реакции для образования атомарного водорода (раздел 1).

Таким образом, скорость пламени, равная 23 м/с, даже в бедной водородом смеси в трубке небольшого диаметра реализуется благодаря экстремальным ускорениям и скоростям реакции, высоким концентрациям атомов H, размножающихся по закону экспоненты с положительным показателем степени (фактор Больцмана) в соответствии с уравнением (17).

7. ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ ВО ВЗРЫВЕ

При одновременном выполнении условий цепной и тепловой лавины, т.е. соотношений (8), (1) и (2), реакция в силу закона (17) экспоненты с положительным показателем степени (фактор Больцмана) ускоряется настолько резко, что ее характеристическое время становится короче времени расширения давления в ответ на рост температуры на расстояниях, превышающих размеры очага реакции. При таких скоростях реакции даже в области давлений в сотни раз ниже атмосферного давления возникает скачок скорости реакции и температуры [27, 38, 39]. Такой процесс соответствует определению взрыва, согласно которому, произведение продолжительности реакции (t_p) на скорость звука (v) в реакто-

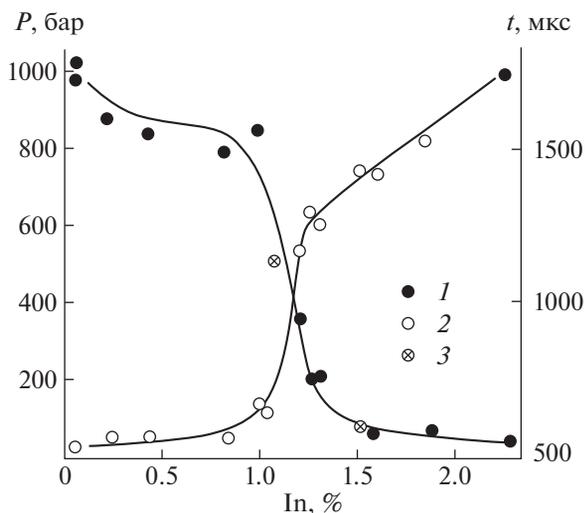


Рис. 7. Подавление инициированного взрыва водородо-воздушной смеси ингибитором; 1 – давление на вершине конуса, 2 – время достижения ударной волной вершины конуса, 3 – результаты повторных измерений спустя 60 дней.

ре меньше, чем линейный размер (L) очага горения: $v t_p < L$. Взрыв легко ингибируется на любой стадии в силу цепного механизма реакции. Поэтому он был назван нами цепно-тепловым взрывом (ЦТВ).

На рис. 7 иллюстрируется управление взрывом смеси 30% H_2 с воздухом при 1 атм в коническом реакторе объемом 180 л, обтянутом снизу резиновой оболочкой [27, 40]. Представлена зависимость максимального давления при взрыве и времени достижения взрывной волной вершины конуса от начального содержания ингибитора (пропилена). Инициатором служил взрыв 3 г гексогена на кронштейне в нижней части оболочки. Показания датчиков, расположенных вдоль образующей конуса, регистрировались на осциллографе, соединенном с ЭВМ. При инициировании взрыва в отсутствие ингибитора давление на вершине конуса ровно 1000 бар. Видно, что при увеличении содержания ингибитора в исходной смеси величина скачка давления падает. В области 0.95–1% ингибитора падение максимального давления резко усиливается, и при наличии более 2% пропилена взрыв газа не регистрируется. Видно также, что падение максимального давления взрыва сопровождается увеличением времени достижения взрывной волной вершины конуса. Ингибированием предотвращаются также взрыв метана (например, в испытательном штреке) [27].

Обратим внимание на то, что высокая эффективность ингибирования определяется не только большой скоростью реакционной способностью олефинов, но также тем, что скорость акта ингибирования находится в показателе степени экс-

поненты выражения (17) скорости цепной реакции. В реакциях с легко разветвляющимися цепями (горение силана, треххлористого азота) взрыв регистрируется даже при давлениях в области сотых долей атмосферного давления.

8. ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ДЕТОНАЦИИ

Детонация проявляется в совместном продвижении по горючей смеси поддерживающих друг друга взрывной реакции и ударной волны со сверхзвуковой постоянной скоростью. По чрезвычайно большим скоростям реакций, по газодинамике, по роли в технике и проявлениям детонация качественно отличается от других режимов горения. Участие реакционных цепей в детонации допускалось в ранних работах [41, 42], авторы которых, однако, позднее отрицали роль цепей в условиях значительного саморазогрева [2–4] и, значит, в условиях детонации. Наличие активных частиц в детонации отмечено авторами [43–46], считавшими источником тепловыделения тримолекулярную рекомбинацию НЦ в конце реакции. Однако, при этом развитие процесса гипотетически представлялось моделью одностадийной реакции валентно-насыщенных молекул. В работах этих авторов, как и в других работах, выполненных в соответствии прежней теорией детонации, учитывались реакции только исходных молекул (например, [22, 43–52]), которые, как было показано выше, не способны без участия свободных атомов и радикалов обеспечить режим горения. Температурную зависимость скорости реакции выражали аррениусовской функцией, которая как было показано выше, относится только к константе скорости, а экспоненциальная функция в формуле Аррениуса не описывает наблюдаемый сильный рост скорости при росте температуры. Кроме того, в горении и в детонации большая роль саморазогрева определяется тем, что он происходит не в конце горения, как это указано в [44–46], а на стадиях развития горения, благодаря чему и реализуется резкое самоускорение по закону (17). Величины скоростей ускорений реакций и причины больших величин в детонации ранее не рассматривались.

До наших работ [53–57] по выявлению и изучению цепного характера реакций в детонации, возможность ингибирования детонации отрицалась [47–52], что равносильно отрицанию ее цепной природы. Отрицание оказалось частично результатом неудачных попыток этих и других авторов ингибировать детонацию. Основной же причиной была приверженность теории нецепного горения. Даже после наших работ [53–58], в которых было показано предотвращение перехода горения в детонацию, разрушение стационарной детонационной волны и регулирование ее

скорости путем ингибирования, встречаются публикации так называемого моделирования, в которых химический процесс представляют одностадийной реакцией с бессмысленными входными параметрами [16, 59].

На нецепной характер реакции в детонации, казалось бы, указывало согласие измеренных скоростей детонации водородо-воздушных смесей с рассчитанными в допущении о реакции в одну стадию, в том числе, по известной формуле:

$$V = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q}, \quad (20)$$

где γ – отношение теплоемкостей смеси при постоянном объеме и постоянном давлении, Q – теплота реакции на единицу массы смеси [52]. Эта формула, однако, противоречит результатам наших исследований, в том числе данным по ингибированию детонации: разрушению стационарной детонационной волны и регулирования ее скорости с помощью малых примесей углеводородов [53–58], вступающих в реакции аналогичные (V) и (Va). Согласие же формулы (20) с экспериментом определяется большой скоростью цепной реакции в отсутствие ингибитора, достигаемой благодаря высоким концентрациям активных частиц и большим скоростям их реакций.

Предотвращение путем ингибирования перехода горения в детонацию и варьирование преддетонационного расстояния проводились в трубе диаметром 2.6 см [27, 57]. Наряду с искровым инициированием для турбулизации использовали спираль Шелкина. В модели прямого воздушного реактивного двигателя турбулизация смеси водорода с нагретым воздухом и с ингибитором происходила при прохождении струи через смесители [27, 54, 55, 57]. Измеренные скорости и концентрационные пределы детонации в отсутствие ингибитора находятся в согласии с литературными данными. Из рис. 8 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются, и при присадках более 2.6% (об.) переход предотвращается при любых соотношениях концентраций водорода и воздуха. При содержаниях ингибитора выше 8.5% подавляется также дефлаграционное горение. Обрыв цепей протекает в результате замены атомов Н на малоактивные радикалы по реакциям типа (VIII). В трубке меньшего диаметра с помощью ингибитора варьировали время задержки детонации.

Была выявлена также определяющая роль цепной лавины в стационарной детонации [27, 56–58]. Реактор – секционная стальная труба длиной 15 м и диаметром 10.1 см – соединялся с узкой секцией, в которой с помощью искры создавалась инициирующая детонация стехиометрической смеси H_2 с O_2 . Отсюда детонационная волна вхо-

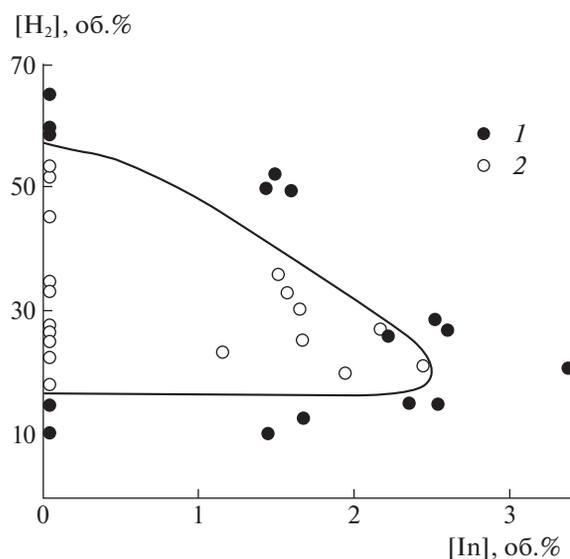


Рис. 8. Зависимости концентрационных пределов перехода горения водородо-воздушной смеси от содержания ингибитора в детонацию рабочей модели прямого воздушно-реактивного двигателя; 1 – горение без перехода в детонацию, 2 – детонация.

дила в реактор с исследуемой смесью. Фронт пламени, ударная волна и детонация регистрировались с использованием расположенных вдоль трубы 8 пьезоэлектрических датчиков, и напротив них фотодиодов. Система датчиков, соединенных с пятью четырехканальными осциллографами, позволяла регистрировать отдельно детонацию, фронт пламени и ударную волну, скорости которых определяли по осциллограммам. Из рис. 9 видно, что детонационная волна смеси $2H_2$ с O_2 после вхождения в реактор с водородо-воздушной смесью в отсутствие ингибитора и прохождения расстояния 0.9–1.0 м продвигается с постоянной скоростью (прямая 1). Из наложения точек, обозначенных крестиками и кружками, друг на друга на прямой 1 (рис. 9) видно, что сигналы давления и свечения в каждом сечении вдоль всей трубы регистрируются одновременно, что присуще детонации. Скорость волны (1985 ± 5 м/с) находится в хорошем согласии с известными экспериментальными данными [4, 50, 52]. При прерывании цепной лавины с помощью 3% пропилена волна детонации замедляется, и на расстоянии 6 м фронт горения начинает отставать от ударной волны. Детонация распадается на затухающую ударную волну (кривая 4) и все больше отстающую от нее волну горения (кривая 5).

Вызванное ингибированием уменьшение интенсивности хемилюминесценции и скачка давления взрыва по мере продвижения волны вдоль реактора показывают также осциллограммы. На них виден также распад детонации на волну горения и ударную волну.

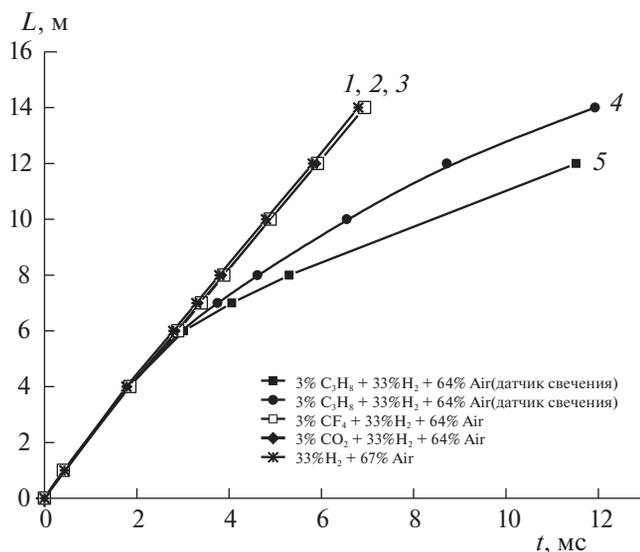


Рис. 9. $x-t$ – Диаграммы в смеси 30% H_2 с воздухом; 1, 2 и 3 – волны детонации без примесей, в присутствии 3% CO_2 и CF_4 соответственно, 4 – ударная волна, 5 – волна взрывной реакции.

9. СКОРОСТИ, САМОУСКОРЕНИЯ РЕАКЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ДЕТОНАЦИИ

Скорость детонации смеси 30% H_2 с воздухом составляла $\sim 2 \times 10^5$ см [54, 56–58]. Ширина зоны пламени, согласно [22, 52] и нашим оценкам, не больше 0.1 см. Соответственно, продолжительность нахождения смеси в зоне пламени $< 10^{-6}$ с. Адиабатическая температура равна 2390 К. При допущении 10% тепловых потерь температура пламени равна 2180 К. В этих условиях концентрация O_2 равна 5×10^{18} молек/см³. Скорость, полученная делением этой концентрации на время 10^{-6} с, равна 5×10^{24} молек/(см³ с), что в 7×10^8 раз больше скорости при 843 К. Таким образом, меньше, чем за миллионную долю секунды реакция ускоряется в сотни миллионов раз. Константа же скорости лимитирующей стадии k_1 увеличивается при таком повышении температуры лишь в 450 раз. Из этих результатов также следует, что ускорение реакции горения вызвано фактически только ростом концентрации атомов Н, в соответствии с законом экспоненты с положительным показателем степени (фактор Больцмана), т.е. с уравнением (16). Поделив величину скорости реакции на произведение концентрации O_2 (4.9×10^{18} молек/см³) и $k_1 = 6.5 \times 10^{-12}$ молек/(см³ с), получаем концентрацию атомарного водорода, равную 1.35×10^{17} атом/см³. Это значит, что в детонации $\sim 7\%$ исходного водорода превращены в атомы Н благодаря цепному механизму.

В свете описанных выше результатов можно определить детонацию, как режим горения, в котором химический процесс представляет собой цепную реакцию, скорость которой зависит от времени и от температуры по закону экспоненты с положительным показателем степени (фактор Больцмана с энергией активации лимитирующей стадии). В детонации водорода с воздухом характеристическое время реакции меньше микросекунды, благодаря концентрациям атомов водорода, составляющим десятки процентов от текущих концентраций исходных реагентов. Такой механизм горения определяет продвижение в горючей смеси с постоянной сверхзвуковой скоростью поддерживающиеся друг друга волны взрывного горения и ударной волны.

Таким образом, получен ответ на кардинальный вопрос о причинах экстремальных скоростей и ускорений процессов взрыва и детонации. Химический процесс в детонации – это цепная реакция с характеристическим временем, меньшем микросекунды и с концентрацией НЦ, ненамного ниже текущих концентраций исходных реагентов. Такие концентрации НЦ создаются по цепному механизму за счет основной части энтальпии процесса. Экстремальные скорости и ускорения реакций определяются высокими концентрациями этих частиц и зависимостью от температуры в соответствии с законом экспоненты с положительным показателем степени (фактор Больцмана). Так определяются и скорости тепловыделения.

Выявление цепного характера процессов горения, взрыва и детонации, законов их протекания, позволяет управлять ими с помощью методов ингибирования и промотирования [25, 27, 57, 58].

После выявления цепной природы горения, взрыва и детонации публикуется много работ по численному моделированию цепного горения, относящихся обычно к горению водорода. В них за редчайшими исключениями ставится цель лишь описать ту или иную частную закономерность. Роли цепной лавины и отдельно саморазогрева не рассматриваются. В некоторых работах вопреки экспериментам, утверждается, будто воспламенение при атмосферном давлении вызвано только саморазогревом (например, [20]). Моделирование информативно, если направлено не на описание закономерности, а на выяснение ее причин или деталей (см., например, [60, 61]).

10. ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ГОРЕНИИ И ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Важной особенностью горения газов, определяемой цепным характером реакции, является также сильная зависимость распространения

пламени от химических свойств контактирующей поверхности. Тепловая теория горения, не учитывающая цепной характер горения газов, роль поверхности реактора, сводила только к теплоотводу. В действительности же гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов, сопровождающаяся обрывом реакционных цепей, тормозит процесс горения и соответственно тормозит распространение пламени. В работах [27, 62] зависимость скорости распространения пламени от химических свойств поверхности была обнаружена путем предварительного споласкивания реакционных трубок растворами разных кислот. В свою очередь пламя влияет на химические свойства поверхности и на скорости гетерогенных реакций, что проявляется также в изменении интенсивности горения одной и той же смеси в повторных опытах [2–4, 6, 27]. Гетерогенный обрыв цепей определяют также градиенты концентраций активных частиц и температуры. Поскольку концентрации НЦ и температура максимальны в окрестности оси пламени, то моделирование без учета градиентов сильно занижает рассчитанную скорость процесса. На примере окисления водорода показано, что моделирование без учета градиентов не описывает также переход горения во взрыв [63]. Достоверность результатов численного моделирования горения возможна только при учете гетерогенных процессов. Поскольку гетерогенные реакции пока не учитываются, то встречающаяся часто запись гамильтониана при “моделировании” горения не соответствует реальному учету градиентов. Между тем, чрезвычайно большие скорости реакций в горении осуществляются при больших градиентах температуры и концентраций НЦ. Поэтому учет градиентов необходим при описании взрыва и детонации, а также при описании перехода горения в эти режимы.

Стабильное горение достигается, например, при очень больших коэффициентах гетерогенной рекомбинации, при которых обрыв цепей лимитируется диффузией активных частиц к поверхности. В этом случае для моделирования следует сначала доказать, что обрыв, действительно, лимитируется скоростью диффузии, и затем рассчитать эту скорость диффузии. Из полученных данных следует, что регулируемое изменение химических свойств поверхности можно использовать как метод управления горением.

Обобщены результаты комплексных исследований, в которых установлено, что в явлениях распространения пламени, взрыва и детонации газов химические процессы, вопреки прежним представлениям, являются цепными реакциями. Обсуждены кинетические законы неизотермических цепных процессов, решающая роль изменения концентраций свободных атомов и радикалов в чрезвычайно сильной температурной зависимости скорости и ускорении реакции.

Показано, что благодаря специфике температурной зависимости скорости реакции и высоким концентрациям атомов и радикалов, характеристическое время процесса в ламинарном пламени меньше десятитысячной доли секунды, в детонации оно меньше микросекунды. Выявлены особенности перехода горения из одного режима в другой. Разработаны эффективные химические методы управления всеми режимами горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.) и за счет субсидий, выделенных ИСМАН на выполнение госзадания FFSZ-2022-0012 (рег. № 1021071612845-2-1.4.3; 2.5.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // Успехи физ. наук. 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
2. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 95 с.
3. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
6. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klipperstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1/2. P. 104.
7. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
8. Химическая энциклопедия. М.: Сов. Энциклопедия, 1988. Т. 1. Статья “Горение”, с. 595.
9. Физическая энциклопедия. М.; Сов. Энциклопедия, 1988, Т. 1. Статья “Горение”, с. 515.
10. Большой энциклопедический словарь “Физика”. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Статья “Горение”, с. 134.
11. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
12. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
13. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // Теория горения и взрыва. М.: Изд-во “Юрайт”, 2012. 435 с.
14. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
15. Frassoldaty A., Couci A., Furavelly T. // Comb. Flame. 2010. V. 157. P. 2.
16. Frolov S.M., Shamshin I.V., Dubrovskii F.V., Medvedev S.N. // Proceedings of International Conference on Transient Combustion and Detonation. Moscow: TORUS PRESS, 2014. P. 204.
17. Kogan I., Sivashinsky G. // Ibid. P. 163.
18. Сабденов К.И. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39.

19. *Бабкин В.С., Сеначин П.К.* Процессы горения газов в ограниченных объемах. Барнаул: Изд-во Алт.ГТУ, 2017. 143 с.
20. *Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физмат лит., 2003. 351 с.
21. *Kim N.J.* // Comb. Flame. 2009. V. 156. № 1. P. 132.
22. *Chung K.* Law Combustion Physics. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2006. 722 p.
23. *Азатян В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
24. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
25. *Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
26. *Азатян В.В.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
27. *Азатян В.В.* // Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. М.: Изд-во РАН, 2020. 360 с.
28. *Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др.* Сб. Горение и взрыв. 1977. М.: Наука, 2020. С. 625.
29. *Вильямс Ф.А.* Теория горения. М.: Наука, 1971, 615 с.
30. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981, 262 с.
31. *Мержанов А.Г., Хайкин Б.И.* Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во Института структурной макрокинетики РАН, 1992. 160 с.
32. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
33. *Азатян В.В.* // Там же. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
34. *Азатян В.В., Шавард А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
35. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
36. *Гершензон Ю.М., Глебова О.Н., Азатян В.В.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 4. С. 851.
37. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G. et al.* // Proc. Comb. Institute. 2007. V. 31. P. 2741
38. *Азатян В.В., Калканов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 12. С. 1696.
39. *Азатян В.В., Вартамян А.А., Калканов В.А. Шавард А.А.* // Там же. 1989. Т. 8. № 11. С. 1290.
40. *Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61
41. *Lewis B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 3120, 3915.
42. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
43. *Зельдович Я.Б.* //ЖЭТФ. 1940. Т. 10. № 2. С. 524.
44. *Зельдович Я.Б.* Избранные труды. М.: Наука, 1984. 374 с.
45. *Von Neumann J.* // Progress report on the theory of detonation waves. 1943, OSRD Rept. № 549.
46. *Doring W.* // Ann. Physik. 1943. V. 43. P. 421.
47. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 428 с.
48. Progress in Astronautics and Aeronautics. Advances in Combustion Science: in Honor of Zeldovich, 1997. V. 173. P. 95.
49. *Гельфанд Б.Е.* // Физика горения и взрыва. 2002, Т. 38. № 5. С. 101.
50. *Нетлетон М.* Детонация в газах. М.: Мир, 1989. 278 с.
51. *Митрофанов В.В.* Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2003. 199 с.
52. *Зельдович Я.Б., Компанец А.С.* Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1958. 268 с.
53. *Азатян В.В., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Шавард А.А., Федосов Л.Н.* Пат. РФ № 2028369, 1995.
54. *Azatyay V.V., Wagner G.G., Vedeshkin G.K.* Gaseous and Heterogeneous Detonations. М.: ENAS Publishers, 1999. P. 331.
55. *Azatyay V.V., Avvazyay R.G., Vedeshkin G.K., Iskra V.A.* // Proc. Intern. Symp. "Hydrogen 12". Buenos Aires, 1998. P. 15.
56. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др.* // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
57. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
58. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.
59. *Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
60. *Киверин А.Д., Яковенко И.С., Фортвов В.Е.* // Докл. РАН. 2018. Т. 489. № 5. С. 461.
61. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
62. *Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 622.
63. *Андрианова З.С., Иванова А.Н., Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 182.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8,539.199

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ И ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ
ВОДА–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – КСl, КVr, KI© 2022 г. Б. Г. Пашаев^{a,*}, М. Р. Раджабов^a^aБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 15.02.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Измерены динамическая вязкость и плотность систем вода–полиэтиленгликоль (ПЭГ), вода–ПЭ–КСl, вода–ПЭГ–КVr и вода–ПЭГ–KI в интервале температур 293.15–323.15 К и 0–0.001 мольных долей ПЭГ. Рассмотрены фракции ПЭГ со средней молекулярной массой $M_{ПЭГ} = 3000$ и 6000 г/моль. Концентрация солей (КСl, КVr, KI) в системах вода–ПЭГ–КСl, вода–ПЭГ–КVr, вода–ПЭГ–KI составляла 0.01 мол. доли. С использованием экспериментальных данных в указанном интервале температур и концентраций исследуемой системы рассчитаны активационные параметры вязкого течения (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия), а также парциальный молярный объем ПЭГ в растворе. Выявлено, что с ростом концентрации активационные параметры вязкого течения увеличиваются, а парциальный молярный объем ПЭГ в растворе уменьшается. Описан простой способ определения числа гидратации макромолекулы полимера, и на основе этого способа рассчитано число гидратации макромолекулы ПЭГ в растворе. Обнаружено, что число гидратации макромолекулы ПЭГ уменьшается с ростом температуры и увеличивается с увеличением молекулярной массы.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль (ПЭГ), КСl, КVr, KI, активационные параметры, парциальный молярный объем, число гидратации

DOI: 10.31857/S0044453722090254

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) представляет собой синтетический неионизирующий линейный полимер с различными фракциями молекулярной массы [1]. При комнатной температуре ПЭГ со средней молекулярной массой менее 600 представляют собой бесцветную вязкую жидкость, а ПЭГ со средней молекулярной массой более 800 – белый воск. Все фракции ПЭГ с различной молекулярной массой хорошо растворимы в воде. Жидкий ПЭГ не является летучим, и сам ПЭГ и его водные растворы могут использоваться в качестве хороших растворителей [2]. Поскольку ПЭГ обладает рядом важных свойств (нетоксичен, не оказывает негативного влияния на иммунную систему и т.д.), он широко используется в пищевой промышленности, биотехнологии, косметологии, медицине и т.д. [2–5]. Важные особенности и функциональная активность ПЭГ проявляются в основном в водной среде [6–9]. Поскольку водные растворы ПЭГ биокompatible, они используются для регенерации тканей и защиты органов [2]. Следовательно, существует большой интерес к изучению водных растворов ПЭГ, и такие работы занимают существенное ме-

сто в научной литературе [2–22]. Когда ПЭГ растворяется в воде, структура воды и конформация макромолекулы ПЭГ изменяются [10, 11]. Очевидно, что это изменение связано с взаимодействиями молекул воды, макромолекул ПЭГ и молекул системы вода–ПЭГ. При добавлении соли в систему вода–ПЭГ ион металла, образующийся в результате диссоциации вещества, взаимодействует с молекулой ПЭГ [8, 9]. Знание физических и физико-химических свойств систем вода–ПЭГ–соль необходимо при исследовании таких взаимодействий.

В работе исследованы структурные особенности систем вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–КСl, вода–ПЭГ–КVr и вода–ПЭГ–KI методами вискозиметрии и денситометрии в интервале температур 293.15–323.15 К и концентраций 0–0.001 мол. доли ПЭГ. Рассмотрены фракции ПЭГ с молекулярной массой $M_{ПЭГ} = 3000$ и 6000 г/моль. Концентрация солей (КСl, КVr, KI) в исследуемых системах составляла 0.01 мол. доли. Динамическая вязкость и плотность исследуемых растворов измерены в указанных интервалах температур и concentra-

ций; на основе экспериментальных оценок вычислены энергия активации Гиббса вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), энтальпия активации вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), энтропия активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), парциальный молярный объем ПЭГ в растворе (\tilde{V}) и проанализированы их зависимости от концентрации ПЭГ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По теории Френкеля и Эйринга [1, 23, 24], энергия активации Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения определяется выражением:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (1)$$

Согласно теории Эйринга [22], $\eta_0 = N_A h \rho / M$. Здесь, N_A – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, h – постоянная Планка, M – молярная масса раствора, которая определяется выражением $M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$, где x_i и M_i – мольная доля и молярная масса i -го компонента соответственно [1]. При абсолютной температуре T динамическая вязкость (η) и плотность (ρ) жидкости определялись экспериментально.

Энтальпия активации вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) определяется выражением [1, 15]:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln(\eta/\eta_0)}{\partial (1/T)}. \quad (2)$$

Определяя $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ из выражения (1) и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ из выражения (2), с помощью формулы

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (3)$$

(известной в термодинамике) [1, 25], мы можем определить энтропию активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$). Парциальный молярный объем (\tilde{V}) в растворе ПЭГ определяется по формуле [1, 20]:

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad (4)$$

где V_m – молярный объем раствора, равный:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho}. \quad (5)$$

Структурные характеристики растворов полимеров в основном определяются конформацией, размером, гидратацией и т.д. макромолекулы полимера [10–12]. Поскольку все биологические процессы происходят в воде, изучение гидратации макромолекул биологически важных полимеров является актуальной проблемой. Согласно

современным представлениям, в разбавленных полимерных растворах линейные гибкие макромолекулы преобразуются в форму клубка [26, 27]. Предположим, что объем раствора, полученного при растворении полимера массой m_2 в воде объемом V_B , составил V_p . Обозначим объем каждого клубка в воде V_k , а объем оставшейся внутри нее воды (гидратированной воды) – V_r . Обозначая число клубков в воде N , мы можем написать:

$$V_p - V_B = N (V_k - V_r), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} V_B &= \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{v_1 M_1}{\rho_1}, & V_p &= \frac{m}{\rho} = \frac{vM}{\rho}, \\ N &= \frac{m_2}{M_2} N_A = v_2 N_A, & V_k &= \frac{m_k}{\rho_1} = \frac{M_2}{N_A \rho_1}, \\ V_r &= \frac{m_r}{\rho_1} = \frac{N_r m_0}{\rho_1} = \frac{N_r M_1}{N_A \rho_1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь m_1 – масса воды, m_2 – масса полимера, m – масса раствора, M_1 – молекулярная масса воды, M_2 – молекулярная масса полимера, M – молекулярная масса раствора; v_1 – количество вещества воды, v_2 – количество вещества полимера, v – количество вещества раствора; ρ_1 – плотность воды, ρ – плотность раствора; m_r – масса гидратированной воды, m_0 – масса молекулы воды, N_r – количество молекул воды внутри клубка (число гидратации); N_A – число Авогадро. Поскольку клубки плавают в растворителе, мы можем принять их среднюю плотность равной плотности растворителя. Теперь определим выражение для оценки количества гидратации. Учитывая выражение (7) в (6), упрощая полученное уравнение и вводя новые обозначения $x_1 = v_1/v$, $x_2 = v_2/v$, $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$, получим

$$N_r = \left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right), \quad (8)$$

где x_1 – мольная доля воды, x_2 – мольная доля полимера. Учитывая $x_1 = 1 - x$, $x_2 = x$ в выражении (8), получим

$$N_r = \left(\frac{1-x}{x} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right). \quad (9)$$

В трехкомпонентных системах, т.е. в системе вода–полимер–соль, будет x – мольная доля полимера, M_1 – молярная масса растворителя (вода–соль), M_2 – молярная масса полимера, ρ_1 – плотность растворителя (вода – соль), ρ – плотность раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования взяты системы вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–КСl, вода–ПЭГ–

Таблица 1. Концентрационная зависимость энергии активации Гиббса вязкого течения исследуемых систем при $T = 293.15$ К, $x_{\text{KCl}} = x_{\text{KBr}} = x_{\text{KI}} = 0.01$, Дж/моль

x	Вода–ПЭГ	Вода–ПЭГ–KCl	Вода–ПЭГ–KBr	Вода–ПЭГ–KI
$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$ г/моль				
0	9292	9274	9222	9180
0.0001	9561	9543	9495	9455
0.0002	9862	9847	9804	9768
0.0004	10435	10580	10389	10563
0.0006	10937	10999	10818	10946
0.0008	11552	11409	11522	11291
0.001	12062	12061	11876	12015
$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$ г/моль				
0.0001	10525	10504	10485	10459
0.0002	11656	11346	11326	11618
0.0004	13417	13427	13411	12994
0.0006	14938	15248	14635	14527
0.0008	16154	16164	15949	16150
0.001	17261	17572	17256	16899

KBr и вода–ПЭГ–KI. Были рассмотрены фракции ПЭГ со средней молекулярной массой 3000 и 6000 г/моль. Во всех случаях концентрация KCl, KBr и KI составляла 0.01 мол. доли. Использованы ПЭГ и KCl, KBr, KI марки “х.ч.”. Растворы в бидистиллированной воде готовили гравиметрическим методом. Для приготовления образцов использовали аналитические весы KERN 770, измерения проводили с точностью до 0.0001 г. Вязкость измеряли капиллярным вискозиметром ВПЖ-2 диаметром 0.56 мм, а плотность – тонким стеклянным пикнометром объемом 15 см³. Эксперимент проводили при нормальном атмосферном давлении. Время протекания жидкости в вискозиметре определяли с точностью ± 0.01 с. Все измерения выполняли 3 раза, использовали их средние значения. Плотность жидкости определяли по изменению объема с помощью калиброванного пикнометра. Значения вязкости и плотности определяли относительно эталонной жидкости. В качестве эталонной жидкости использовали бидистиллированную воду, значения вязкости и плотности воды брали из [1]. Для определения вязкости и плотности растворов при различных температурах (293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 и 323.15 К), вискозиметр и пикнометр помещали в термостат. Температуру измеряли с точностью ± 0.05 К. Максимальная относительная погрешность эксперимента составляла при определении плотности 0.3%, а при определении вязкости 1.0%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 представлены зависимости энергии активации Гиббса и энтальпии вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) систем вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–KCl, вода–ПЭГ–KBr и вода–ПЭГ–KI при температуре 293.15 К от концентрации ПЭГ (x), а на рис. 1 представлена зависимость энтропии активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) исследуемых систем при температуре 293.15 К от концентрации ПЭГ (x). Как видно из табл. 1, 2 и рис. 1, для исследуемых систем активационные параметры вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) увеличиваются с ростом концентрации при данной температуре. Когда жидкость находится в покое, вероятность перемещения частиц жидкости по всем направлениям одинакова. Однако в процессе течения переход частиц из одного места в другое в направлении течения больше, чем в других направлениях, а параметры $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ равны разности значений соответствующих параметров при переходе 1 моля частиц из связанного состояния (G_c , H_c , S_c) в активное (G_a , H_a , S_a): $\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = G_a - G_c$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = H_a - H_c$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = S_a - S_c$ [1].

По зависимости активационных параметров вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) от концентрации видно, что исследуемые системы при заданной температуре становятся более структурированными при увеличении концентрации ПЭГ. Как видно из рис. 1, при добавлении одинаковой концентрации ($x_{\text{KCl}} = x_{\text{KBr}} = x_{\text{KI}} = 0.01$) KCl, KBr и

Таблица 2. Концентрационная зависимость энтальпии активации вязкого течения исследуемых систем при $T = 293.15$ К, $x_{KCl} = x_{KBr} = x_{KI} = 0.01$, Дж/моль

x	Вода–ПЭГ	Вода–ПЭГ–KCl	Вода–ПЭГ–KBr	Вода–ПЭГ–KI
$M_{ПЭГ} = 3000$ г/моль				
0	17397	16665	16489	16400
0.0001	17747	17230	17033	16849
0.0002	18158	17660	17516	17314
0.0004	18858	18568	18284	18286
0.0006	19654	19113	18867	18974
0.0008	20271	19767	19803	19414
0.001	21006	20657	20406	20272
$M_{ПЭГ} = 6000$ г/моль				
0.0001	18818	18214	18068	18050
0.0002	20093	19266	19165	19326
0.0004	22091	21784	21584	21089
0.0006	23880	23736	23180	22926
0.0008	25262	24981	24688	24896
0.001	26685	26712	26328	25721

KI в систему вода–ПЭГ, значение параметра $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ при данных температуре и концентрации уменьшается в соответствующей последовательности. Это указывает на то, что при добавлении KCl, KBr и KI в систему вода–ПЭГ структурирование раствора за счет ПЭГ ослабляется в соответствующей последовательности. Следовательно, KCl, KBr и KI оказывают более разрушительное действие в соответствующей последовательности на систему вода–ПЭГ. Чтобы объяснить это, рассмотрим процесс гидратации, который формируется электростатическим взаимодействием между ионами и молекулами воды. Отметим, что по сравнению с ионом Cl^{-} ион Br^{-} (по сравнению с ионом Br^{-} ион I^{-}) имеет относительно более отрицательную гидратацию [28]. Очевидно, что KBr по сравнению с KCl (KI по сравнению с KBr) при данных температурах и концентрациях оказывают более разрушительное действие на систему вода–ПЭГ.

На рис. 2 представлены зависимости парциального молярного объема ПЭГ (\tilde{V}) в исследуемых системах при 293.15 К от концентрации ПЭГ (x). Как видно из рис. 2, парциальный молярный объем ПЭГ (\tilde{V}) уменьшается с увеличением концентрации ПЭГ. Известно, что парциальный молярный объем i -го компонента равен изменению объема при добавлении 1 моля данного компонента к данной системе [1, 29, 30]. Кроме того, объемная доля ассоциатов больших размеров в пространстве меньше, чем сумма объемных долей разделенных на отдельные части ассоциатов в пространстве. Согласно модели двухструктурированной воды [1, 31], вода состоит из кластеров

разного размера, связанных водородной связью и из свободных молекул воды между кластерами. По зависимости парциального молярного объема от концентрации можно предположить, что молекулы ПЭГ прежде всего с помощью водородной связи соединяются со свободными молекулами воды. Это приводит к уменьшению парциального молярного объема ПЭГ за счет увеличения концентрации, т.е. за счет увеличения концентрации ПЭГ получается более структурированный раствор.

Понятие гидратации используется для описания взаимодействия между растворителем и растворителем. По мнению ряда авторов [1, 28], процесс гидратации позволяет уточнить общую физическую картину влияния различных веществ на структуру воды. Число гидратации ПЭГ при заданной молекулярной массе в данном интервале температур и концентраций определяется из выражения (9). Расчеты показывают, что оно почти не зависит от концентрации ПЭГ. Мы предполагаем, что этот результат приемлем для разбавленных растворов. В работе были взяты средние значения числа гидратации для разных концентраций при данных температурах. Средние значения N_f для исследуемых систем вода–ПЭГ–KBr и приведены в табл. 3. Видно, что значение числа гидратации увеличивается с ростом молекулярной массы ПЭГ и уменьшается с увеличением температуры.

Таким образом, по зависимостям энтропии активации вязкого течения и парциального молярного объема ПЭГ в растворе от концентрации можно предположить, что при данной температу-

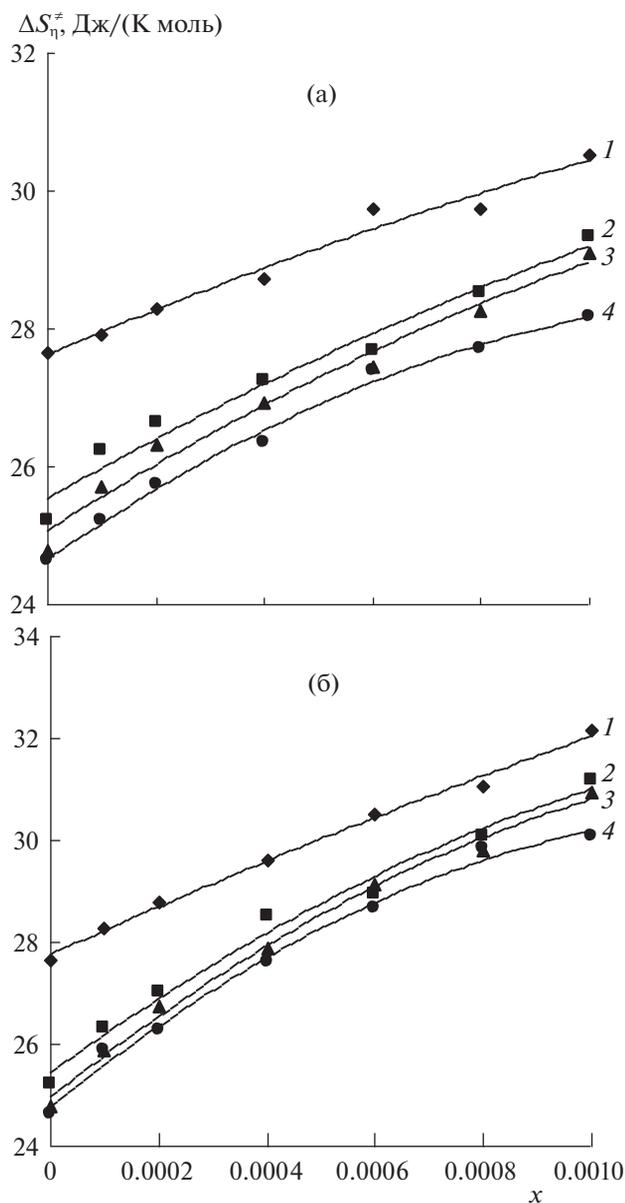


Рис. 1. Зависимости энтропии активации вязкого течения от концентрации ПЭГ в системах вода–ПЭГ (1), вода–ПЭГ–KCl (2), вода–ПЭГ–KBr (3) и вода–ПЭГ–KI (4). $M_{\text{ПЭГ}} = 3000$ (а) и 6000 г/моль (б); $T = 293.15$ К, $x_{\text{KCl}} = x_{\text{KBr}} = x_{\text{KI}} = 0.01$.

ре и для данной фракции ПЭГ с ростом концентрации, и при данной концентрации, но разных фракций ПЭГ, с увеличением молекулярной массы раствор становится более структурированным. По-видимому, в исследуемой системе за счет водородной связи вокруг молекул ПЭГ образуются определенные агрегаты в результате скопления молекул воды (прежде всего, свободных молекул воды). Это видно из табл. 3. С ростом концентрации ПЭГ количество таких агрегатов увеличивает-

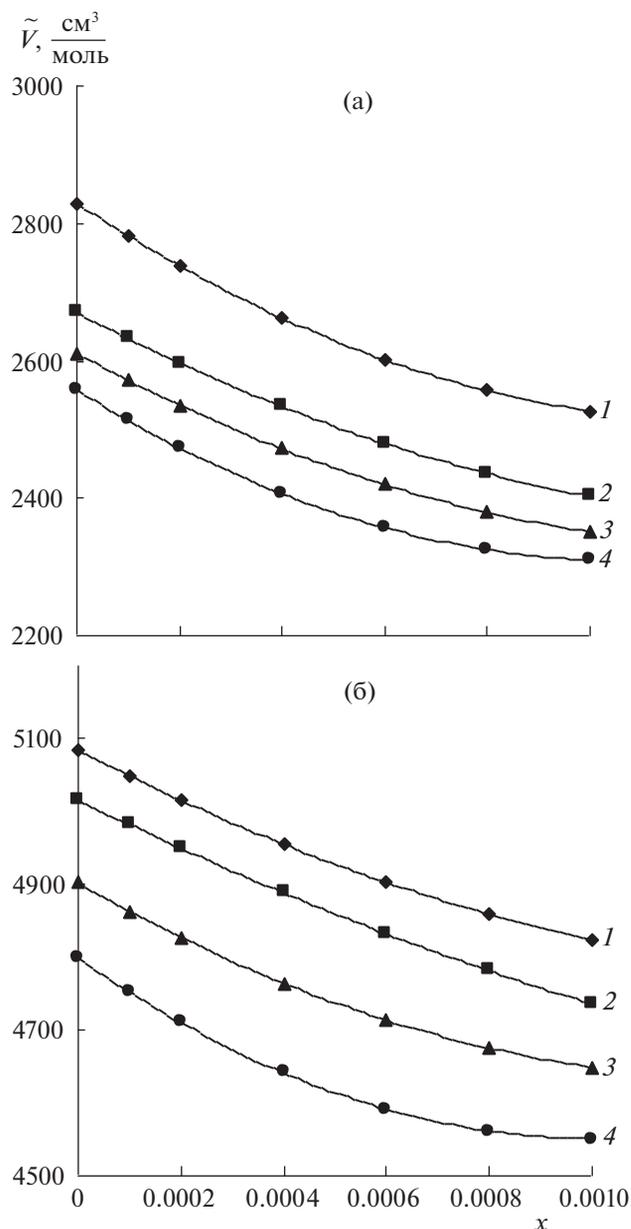


Рис. 2. Зависимости парциального молярного объема ПЭГ от концентрации ПЭГ в системах вода–ПЭГ (1), вода–ПЭГ–KCl (2), вода–ПЭГ–KBr (3) и вода–ПЭГ–KI (4). $M_{\text{ПЭГ}} = 3000$ (а) и 6000 г/моль (б); $T = 293.15$ К, $x_{\text{KCl}} = x_{\text{KBr}} = x_{\text{KI}} = 0.01$.

ся, а с ростом молекулярной массы увеличиваются и их размеры, в результате чего раствор становится более структурированным. С увеличением концентрации и средней молекулярной массы ПЭГ число и размеры таких агрегатов в растворе увеличиваются, что приводит к более структурированному раствору.

Несомненно, структура систем вода–KCl, вода–KBr и вода–KI будет отличаться от структуры системы вода–ПЭГ, так как ионы K^+ , Cl^- , Br^- и I^-

Таблица 3. Зависимость числа гидратации ПЭГ систем вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–KCl, вода–ПЭГ–KBr и вода–ПЭГ–KI от температуры

<i>T</i> , К	Вода–ПЭГ	Вода–ПЭГ–KCl	Вода–ПЭГ–KBr	Вода–ПЭГ–KI
<i>M</i> _{ПЭГ} = 3000 г/моль				
293.15	19.9	18.8	18.5	18.3
298.15	19.3	18.2	18.1	17.8
303.15	18.9	17.9	17.8	17.5
308.15	18.4	17.4	17.3	17.0
313.15	17.9	17.2	16.9	16.6
318.15	17.5	16.6	16.3	16.1
323.15	17.1	16.3	16.0	15.9
<i>M</i> _{ПЭГ} = 6000 г/моль				
293.15	56.7	51.5	50.9	50.3
298.15	56.3	51.3	50.6	49.8
303.15	56.0	51.0	50.3	49.5
308.15	55.8	50.8	50.1	49.4
313.15	55.4	50.4	49.7	48.7
318.15	54.9	49.9	49.3	48.0
323.15	54.8	49.9	49.2	48.1

подвергаются гидратации. Таким образом, по зависимости $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} в растворе от концентрации и значению N_r можно считать, что ПЭГ оказывает структурное влияние и на воду, и на системы вода–KCl, вода–KBr и вода–KI. Но присутствие KCl, KBr, KI последовательно ослабляет структурное влияние ПЭГ. Это связано с разрушительным воздействием KCl, KBr, KI в соответствующей последовательности на структуру воды. Следует отметить, что согласно многим исследованиям [32–34], ионы влияют на структуру воды в последовательности, соответствующей лиотропному ряду Гофмейстера. Как видно, полученные нами результаты также соответствуют лиотропному ряду Гофмейстера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masimov E.A., Hasanov H.Sh., Pashayev B.G. // Liquid Viscosity. Baku: Publishing House Laman, 2016. 285 p.
2. Ji Chen, Spear Scott K., Jonathan G. et al. // J. Green Chem. 2005. № 7. P. 64.
3. Ozdemir C., Guner A. // J. Appl. Polymer Sci. 2006. V. 101. P. 203.
4. Sung J.H., Lee D.C., Park H.J. // Polymer. 2007. V. 48. P. 4205.
5. Сибилева М.А., Тарасова Э.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1240.
6. Kashmola T.O., Estabraq S.K. // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 2014. V. 15. № 1. P. 23.
7. Totten G.E., Clinton N.A., Matlock P.L. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1998. V. C38. P. 77.
8. Tjerneld F., Johansson H.O. // Int. Rev. Cytol. 2000. V. 192. P. 137.
9. Hatti-Kaul R. // Mol. Biotechnol. 2001. V. 19. P. 269.
10. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 845.
11. Pashayev B.G. // Journal of Low Dimensional Systems. 2019. V. 3 (2). P. 29.
12. Masimov E.A., Pashayev B.G., Rajabov M.R. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 6. P. 932.
13. Joshi R., Kandpal N.D. // Der Pharmacia Letter. 2015. V. 7. № 10. P. 126.
14. Parmoona G., Mohammadi Nafchib A., Pirdashtic M. // Phys. Chem. Res. 2019. Vol. 7. № 4. P. 859.
15. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 779.
16. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1913.
17. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2079.
18. Tang Z., Fang K., Song Y., Sun F. // J. Polymers. 2019. V. 11. P. 739.
19. Bhanot C., Trivedi S., Gupta A., Pandey S. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 45. P. 137.
20. Pashayev B.G. // Conference Proceedings, Modern Trends In Physics. Baku, 01–03 May, 2019. P. 170.
21. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 453.
22. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М. // Там же. 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
23. Френкель Я.И. // Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

24. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. // Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
25. Тагер А.А. // Физикохимия полимеров. М.: Изд-во “ Научный мир”, 2007. 573 с.
26. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. // Журн. физ. химии, 2020, 94. № 12. С. 1909.
27. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 57.
28. Самойлов О.Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 250 с.
29. Atkins P., De Paula J. // Physical Chemistry. L.: Oxford University Press, 2006. 1067 p.
30. Медведев Н.Н., Волошин В.П., Ким А.В. и др. // Журн. структурн. химии. 2013. Т. 54. 2. Р. 276.
31. Калоус В., Павличек З. // Биофизическая химия. М.: Мир, 1985. С. 267–273.
32. Duignan T.T., Parsons D.F., Ninham B.W. // J. Chem. Phys. Lett. 2014. V. 608. P. 55.
33. Jakubowska A., Kozik T. // J. Chemometrics. 2019. V. 33. P. 18.
34. Casace M.G., Landau E.M., Ramsden J.J. // Quarterly Reviews of Biophysics, 1997. V. 30. № 3. P. 241.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.12+536.77

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПАРОВИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2022 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2022 г.

После доработки 26.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения поверхностного натяжения (ПН) паровидконостной системы по Гиббсу как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа (МРГ) при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Сопоставлены разные способы расчета ПН, которое выражается через разные парциальные вклады M_q^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A$ – молекула А и $i = V$ – вакансии, $1 \leq q \leq k$, q – номер монослоя внутри границы, k – ее ширина). Получена неоднозначность значений ПН в зависимости от вида функций M_q^i . Эти различия в величинах ПН демонстрируются на примере температурной зависимости ПН для плоской границы и для зависимости ПН от размера капли при фиксированной температуре. Результаты расчета ПН по термодинамическому определению сопоставлены с аналогичным расчетом по варианту определения ПН, который учитывает специфику вакансий в МРГ как механическую характеристику системы.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, система пар–жидкость, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044453722100351

Поверхностное натяжение (ПН) по Гиббсу определяется как избыточная свободная энергия ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз [1–6]. Стартуя с общих термодинамических определений для свободной энергии Гельмгольца (F) и Гиббса (G): $F = G - PV_{\text{sys}}$, и $G = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где P – давление и V_{sys} – объем системы, μ_i и N_i – химический потенциал и число молекул компонента i смеси, состоящей из s_c сортов молекул [7–9], запишем

$$F = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i - PV_{\text{sys}}. \quad (1)$$

Тогда избыток свободной энергии на границе определяется как $\Delta F = F - F_\alpha - F_\beta = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta N_i + \sigma A$, где F_α и F_β – свободные энергии однородных областей жидкой (α) и паровой (β) фаз, ΔN_i – избыток компонента i на границе, σ и A – ПН и площадь границы раздела фаз. Выражения для F_α

и F_β имеют вид аналогичный (1), с характеристиками, относящимися к фазе пара и жидкости.

Условие $\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta n_i = 0$ определяет положение эквимолекулярной разделяющей поверхности, к которой относится величина ПН

$$\sigma = \Delta F / A. \quad (2)$$

До последнего времени на основе изложенного подхода Гиббса [1] существовало четыре способа расчета ПН [2–6], что фактически свидетельствовало об отсутствии однозначного способа расчета данной величины. Эти термодинамические построения проводились при разных предположениях о характере распределения напряжений для локального тензора давления внутри переходной области границы раздела фаз метастабильных капель. Хотя физические основы термодинамики не позволяют ее использовать внутри границы фаз [10], тем не менее, эти подходы позже были трансформированы в соответствующие молекулярно-статистические теории [2, 6, 10].

В работах [11, 12] был предложен строго равновесный способ расчета ПН на основе определения Гиббса, который исключает появление метастабильных капель. Этот способ качественно отличается от классического термодинамического определения ПН [1–10] тем, что на переходную область переносится требование выполнения соотношения для времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые отсутствуют в классической термодинамике (оперирующей уравнением Лапласа для искривленных границ) и в статистической термодинамике (интегральные уравнения и метод МД) [2, 6, 10]. Эта специфика приводит при расчете ПН к использованию средних величин локальных химпотенциалов и давлений внутри локальных областей границы, а не их тензорных компонентов.

Данный подход был сформулирован на основе, так называемой, модели решеточного газа (МРГ) [13–15]. МРГ является наиболее распространенной при исследовании фазовых состояний веществ и с ее помощью получены наиболее важные результаты по теории фазовых переходов, включая критические области парожидкостной системы [13–21]. Данная модель давно и активно применяется при исследовании плоских границ раздела фаз [15, 22–27]. Позже в рамках МРГ были разработаны подходы для описания искривленных поверхностей (сферические и цилиндрические капли) [10, 28–31], а также для описания искривленных границ раздела пар–жидкость, имеющих сложную геометрию, в трехагрегатных системах [32–34].

В МРГ выражение для свободной энергии (1) в объемной фазе записывается в виде $F = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i$, где свободные ячейки (вакансии) являются частицами сорта $i = s$, ($\mu_s = -P V_0$, т.к. $V_s = v_0 N$, v_0 – объем ячейки) и они отражают объем системы, не заблокированный реальными молекулами сорта $1 \leq i \leq s_c = s - 1$; $N = \sum_{i=1}^s N_i$. Уравнение (1) переписывается (в нормированном виде на один узел системы) как

$$F/N = \sum_{i=1}^s \mu_i \theta_i, \quad (3)$$

здесь θ_i – мольная доля частиц компонента i решеточной системы в однородной фазе. По аналогии с выражением (1) выражение (3) отвечает химическому потенциалу компонента решеточной структуры, где введен химпотенциал вакансий μ_s .

Граница раздела фаз представляет собой промежуточную область между сосуществующими фазами пара и жидкости с переменной плотностью вещества, описываемой в рамках слоевых распределений молекул. То есть это область с неоднородным распределением компонентов в

пространстве. В работах [35, 36] получено, что в нормированном виде свободная энергия переходной области может быть записана как

$$F/N = \sum_{q=1}^k \sum_{i=1}^s M_q^i(k) \theta_q^i, \quad (4)$$

где число узлов N относится к переходной области, состоящей из k монослоев, $1 \leq q \leq k$. Величины $M_q^i(k)$ в (4) характеризуют вклады компонентов i в свободную энергию объемной фазы и этих же компонентов в локально неоднородных областях q границы, через которые идет расчет ПН.

В зависимости от способа построения выражения (4) возможно три вида функции $M_q^i(k)$: $k = 1$ – перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом, $k = 2$ – дифференцированием по мольной доли частиц сорта i при фиксированном числе узлов типа q , или $k = 3$ – переменном числе узлов типа q [36]. Все виды функции $M_q^i(k)$ в (4) связаны с химическими потенциалами компонентов системы в (1) и (3), и анализ этих связей позволяет выявить связь функций $M_q^i(k)$ с ПН на основе термодинамического определения ПН [11, 12]. Для анализа сути этого термодинамического определения ПН достаточно ограничиться случаем бинарной смеси решеточной системы, в которой компонентами являются молекулы А и вакансии V, отвечающие чистому флюиду.

В данной работе проводится численный анализ полученных уравнений для ПН [11, 12, 35, 36] для плоской и сферической границ при учете парного потенциала взаимодействия между частицами с целью выяснения влияния вида функций M_q^i на рассчитываемые значения ПН по формуле (2), где избыток свободной энергии ΔF находится по микроскопической модели как разность выражений (4) и (3).

Модель

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП) на жесткой решеточной структуре с числом соседей z [13–15]. Рассмотрим систему, состоящую из капли радиусом R с границей раздела пар–жидкость и окружающим паром как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T (плоская граница раздела фаз представлена предельным случаем $R \rightarrow \infty$). Переходная область разделяется на мономолекулярные слои шириной λ однородные по своим свойствам (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Эти слои нумеруются индексом q , где q – номер узла, относящийся к рассматриваемому

монослою, $1 \leq q \leq \kappa$, здесь κ – ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = \kappa$ отвечает паре).

Структуру флюида в объемной фазе будем характеризовать набором величин z_{qp}^* , обозначающих числа ближайших соседних узлов слоя p вокруг узлов слоя q ; $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}^* = z$. Общий баланс узлов связей между соседними молекулами запишется в виде $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) = z$. Для сферических капель в термодинамической версии модели структурные числа для искривленной решетки $z_{qp}(R)$ выражаются через аналогичные числа для плоской решетки z_{qp}^* в виде поправок, зависящих от радиуса монослоя в переходной области [12, 28]

$$z_{q < p}(R) = z_{qp}^*, \quad z_{q > p}(R) = z_{qp}^* [1 + 1/(R + q - 1)], \quad (5)$$

$$z_{q=p}(R) = z - z_{q < p}(R) - z_{q > p}(R).$$

В асимптотическом пределе больших капель все значения $z_{qp}(R)$ стремятся к своим пределам z_{qp}^* для плоской границы раздела.

Молекулярные распределения частиц сорта А (и, соответственно, вакансий V $\theta_q^V = 1 - \theta_q^A$) задаются плотностями θ_q^A частиц А в слое q , $1 \leq q \leq \kappa$, которые описываются в КХП следующей системой уравнений

$$\beta v_0 a_q P = \theta_q^A / (1 - \theta_q^A) \prod_{p=q-1}^{q+1} [1 + t_{qp}^{AA} x_{AA}]^{z_{qp}(R)}, \quad (6)$$

где t_{qp}^{AA} – условная вероятность нахождения частицы сорта А в ячейке слоя p рядом с другой частицей А в ячейке слоя q : $t_{qp}^{AA} = \theta_{qp}^{AA} / \theta_q^A = 2\theta_p^A / [\delta_{qp}^{AA} + b_{qp}^{AA}]$, $\delta_{qp}^{AA} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_q^A - \theta_p^A)$, $b_{qp}^{AA} = \{[\delta_{qp}^{AA}]^2 + 4x_{AA}\theta_q^A\theta_p^A\}^{1/2}$, θ_{qp}^{AA} – вероятность нахождения пары частиц АА на соседних ячейках монослоев q и p соответственно; P – давление в системе; $x_{AA} = \exp\{-\beta \epsilon_{AA}\} - 1$, $\beta = (R_B T)^{-1}$, R_B – газовая постоянная, ϵ_{AA} – энергия взаимодействия пары частиц АА, описываемая потенциальной функцией Леннард-Джонса. Взаимодействия с вакансиями равны нулю $\epsilon_{AV} = \epsilon_{VA} = 0$.

Система уравнений (6) относительно локальных плотностей θ_q^A строится из условия равенства химического потенциала μ_A частиц А во всех слоях $1 \leq q \leq \kappa$.

В МРГ вводятся одночастичные вклады v_q^i в свободную энергию F компонента i на узлах типа q неоднородной системы с границей раздела фаз.

Разность этих вкладов $v_q^A - v_q^V = \beta^{-1} \ln(\beta v_0 a_q P)$ включает в себя статсуммы внутренних движений компонентом i , влияние внешних полей и химические потенциалы [15], где $a_q = F_q / F_0$ – отношение статсумм молекулы в решеточной структуре (F_q) и в объемной фазе (F_0), формально для вакансий следует положить $v_q^V = 0$. Или величина $a_q P$ фиксирует значение химического потенциала вещества в разных слоях q (в уравнениях (6)).

Зная функцию θ_{qp}^{AA} , через нормировочные соотношения $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ ($s = 2$) находятся остальные парные функции θ_{qp}^{ij} . Размерность система уравнений (6) относительно локальных плотностей θ_q^i равна числу слоев ($\kappa - 2$) переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара для $q = 1$ и жидкости для $q = \kappa$. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме и равновесное давление в системе P определялись с помощью построения Максвелла [12–15].

По концентрационному профилю (6) рассчитывается ПН по трем вариантам функции $M_q^i(k)$, $k = 1-3$. Согласно уравнениям [11, 12] термодинамическое определение ПН (2) выражается через указанные функции $M_q^i(k)$ как

$$A\sigma = \frac{1}{F_p} \sum_{i=1}^s \left(\sum_{q \leq q^*} F_q (M_q^i(k) - M_1^i(k)) \theta_q^i + \sum_{q > q^*} F_q (M_q^i(k) - M_\kappa^i(k)) \theta_q^i \right), \quad (7)$$

где функции $M_q^i(k)$ определяются формулами [35], A – площадь поверхности ячейки решеточного газа,

$$1) M_q^i(1) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii} \hat{\theta}_{qp}^{ik}}{(\theta_q^i)^2 \theta_{qp}^{ki}}, \quad (8)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} = \theta_{qp}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$2) M_q^i(2) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{iV}}{\theta_q^i}, \quad (9)$$

$$3) M_q^i(3) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii}}{\theta_q^i \theta_p^i}. \quad (10)$$

Дополнительно результаты расчета ПН по термодинамическому определению сопоставляются с определением ПН, указанному в [10, 28], в котором учитывается, что вакансии отражают механи-

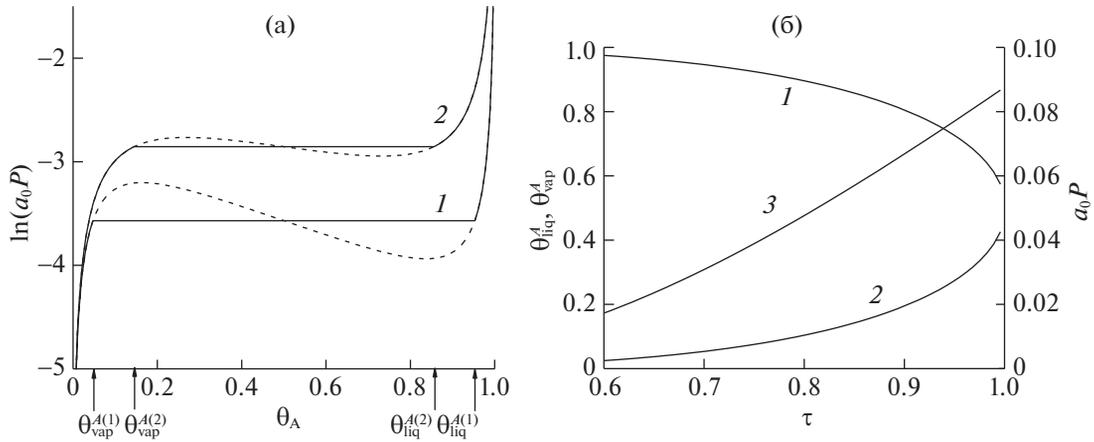


Рис. 1. Изотермические зависимости (а) химического потенциала от плотности A ; давление a_0P в фазах и температурные зависимости свойств сосуществующих фаз (б).

ческие свойства системы, т.е. добавлен четвертый вариант определения ПН.

$$4) A\sigma = \frac{1}{F_p} \left(\sum_{q \leq q^*} F_q(\mu_q^V - \mu_1^V) + \sum_{q > q^*} F_q(\mu_q^V - \mu_\kappa^V) \right), \quad (11)$$

здесь функции $\mu_q^V = M_q^V(3)$ определены в (10) с $v_q^V = 0$ для любого q .

В качестве разделяющей поверхности в равновесной системе для плоской или искривленной границы используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое q^* и определяемую как

$$\sum_{q \leq q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_1^A) + \sum_{q > q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_\kappa^A) = 0. \quad (12)$$

При $q \leq q^*$ находятся слои с повышенной плотностью, при $q > q^*$ – слои с пониженной плотностью. Вклад каждого монослоя выражается через весовые функции $F_q = N_q/N$, $N = \sum_{q=2}^{k-1} N_q$, $2 \leq q \leq \kappa - 1$.

Условия расчета

Для моделирования объемной фазы флюида использовалась кубическая примитивная решетка с числом соседей в первой к.с. $z = 6$. Учитывались взаимодействия только между ближайшими соседями с потенциалом Леннарда-Джонса использовались параметры взаимодействия, дающие $\epsilon_{AA} = 238$ кал/моль.

Изотермы для объемных свойств и профили поверхностных свойств построены для температур $\tau = 0.68$ и 0.85 ($\tau = T/T_{\text{cr}}$, где T_{cr} – критическая температура флюида в объемной фазе). Для простоты расчетов принято $a_q = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз (κ) и радиус равновесных капель (R) измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ ($\lambda = 1.12\sigma$, σ – параметр потенциала Леннарда-Джонса) – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе, или в числах монослоев. То есть κ и R являются безразмерными величинами.

Значения ПН выведены как произведение на площадь ячейки решеточного газа A в тех же единицах, что задается ϵ_{AA} , кал/моль. Функции $M_q^i(k)$ также выведены в единицах кал/моль.

Рассмотрены температурные зависимости ПН на плоской границе фаз в диапазоне температур от $\tau = 0.6$ до 1 (до критической точки), а также размерные зависимости ПН от величины минимального размера $R = R_0$ капли до $R = 800$ монослоев при $\tau = 0.68$ и 0.85 .

Результаты расчета

Объемная фаза. На рис. 1а показаны изотермические зависимости плотности компонента A , θ_A , и химического потенциала $\ln(a_0P)$ в системе при $\tau = 0.68$ (кривая 1) и 0.85 (кривая 2), здесь $a_0 = \beta v_0$. Пунктиром показана петля Ван-дер-Ваальса.

Реальная изотерма (сплошные кривые на рис. 1а) распадается на две ветви пара (слева при малых плотностях) и жидкости (справа при больших плотностях), отделенные друг от друга горизонтальным участком, изображающим процесс изотермического расслоения двухфазной системы при равновесном химическом потенциале $\ln(a_0P)$. При этом плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными значениям θ_{liq}^A и θ_{vap}^A соответственно. Плотности $\theta_{\text{liq}}^{A(1)}$ и $\theta_{\text{vap}}^{A(1)}$ отвечают кривой 1, а плотности $\theta_{\text{liq}}^{A(2)}$ и $\theta_{\text{vap}}^{A(2)}$ – кривой 2.

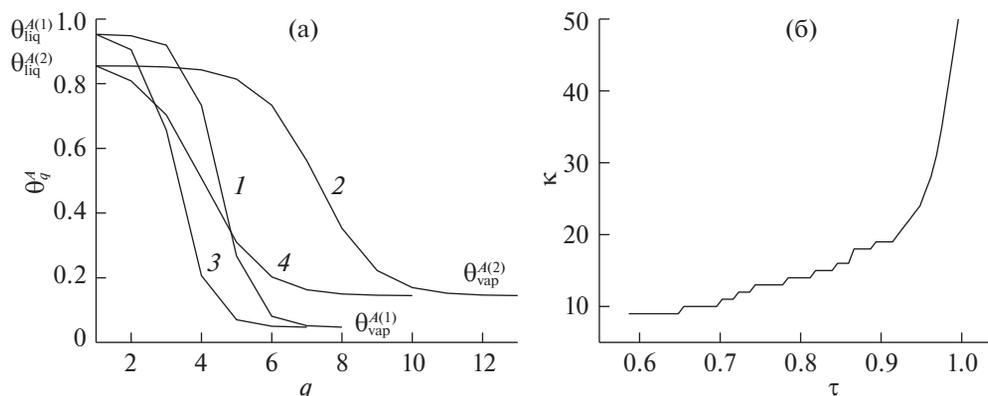


Рис. 2. Концентрационные зависимости (а) плотности А между сосуществующими фазами (пояснения в тексте); температурная зависимость ширины переходной области между фазами (б).

С ростом температуры, согласно рис. 1а, увеличивается равновесный химический потенциал $\ln(a_0P)$ и плотности сосуществующих фаз θ_{liq}^A и θ_{vap}^A сближаются. Участок петли, показанной пунктиром на рис. 1а, с отрицательной сжимаемостью не отвечает термодинамической устойчивости, т.е. точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества и такие состояния вещества не могут быть реализованы. Эти участки отражают суть правила Максвелла [12–15].

На рис. 1б показаны температурные зависимости плотностей сосуществующих фаз θ_{liq}^A (кривая 1) и θ_{vap}^A (2), значения которых отложены на оси ординат слева, и равновесного химического потенциала $\ln(a_0P)$ (3), значения которого отложены на оси ординат справа. С ростом температуры химический потенциал в системе (3) растет, а плотности сосуществующих фаз (1 и 2) сближаются.

На рис. 2а показаны концентрационные профили компонента А в монослоях переходной области, $1 \leq q \leq \kappa$, где $q = 1$ и κ – монослои от фаз жидкости и пара соответственно, на плоской границе раздела фаз (кривые 1–2) и для равновесной капли радиусом $R = 200$ (кривые 3, 4) при $\tau = 0.68$ (1, 3) и 0.85 (2, 4). На рис. 2б показана температурная зависимость ширины переходной области κ с плоской границей раздела фаз.

Кривые на рис. 2а показывают, что с увеличением температуры ширина переходной области плоской границы увеличивается: кривая 1 переходит в кривую 2, а кривая 3 в кривую 4, а плотности сосуществующих фаз сближаются.

Переход от кривой 1 к кривой 3 на рис. 2а (аналогично переход от кривой 2 к кривой 4) связан с переходом от плоской границы к сферической равновесной капле радиуса $R = 200$ – здесь наблюдается уменьшение ширины переходной об-

ласти при неизменных плотностях сосуществующих фаз. Одновременно с уменьшением радиуса равновесной капли происходит смещение концентрационного профиля к жидкости, т.е. эквивалентная поверхность сдвигается от центра переходной области, в которой она располагается при плоской границе фаз, к капле.

Температурная зависимость ширины переходной области между фазами показана на рис. 2б. Ширина переходной области κ увеличивается с ростом температуры. Изменение ширины κ происходит дискретно по количеству монослоев, что отражает дискретную природу вещества на молекулярном уровне.

Функции $M_i(k)$ в объемной фазе. Перед расчетом ПН сопоставим представленные функции (8)–(10) в объемной фазе. Кроме трех вариантов функций $M_i(k)$, $k = 1–3$, представим еще один вид функций $M_i(k = 2)$ [36], который обозначим как $M_i(k = 2^*)$. Он выражается как

$$2^*) M_q^i(2) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{iV}}{\theta_q^i \theta_q^V}, \quad (9^*)$$

Его отличие от функций $M_i(k = 2)$ связано с делением на плотность вакансий в логарифмическом слагаемом (при $p = q$). Вид данной функции становится близким по виду функций $M_i(k = 3)$ (10). Для вакансий в функции $M_i(k = 2^*)$ логарифмическое слагаемое совпадает по виду с аналогичным логарифмическим слагаемым в (10), исключением коэффициента $1/2$ перед знаком логарифма.

На рис. 3 показаны температурные зависимости функций $M^i(k)$ в жидкости $M_{\text{liq}}^i(k)$ (кривые 1–4) и паре $M_{\text{vap}}^i(k)$ (кривые 5–8) компонентов $i = A$ (рис. 3а) и V (рис. 3б). Вариант $k = 1$ показан кривыми 1, 5, вариант $k = 2$ – кривыми 2, 6, вариант $k = 2^*$ – кривыми 3 и 7 и вариант $k = 3$ – кривыми

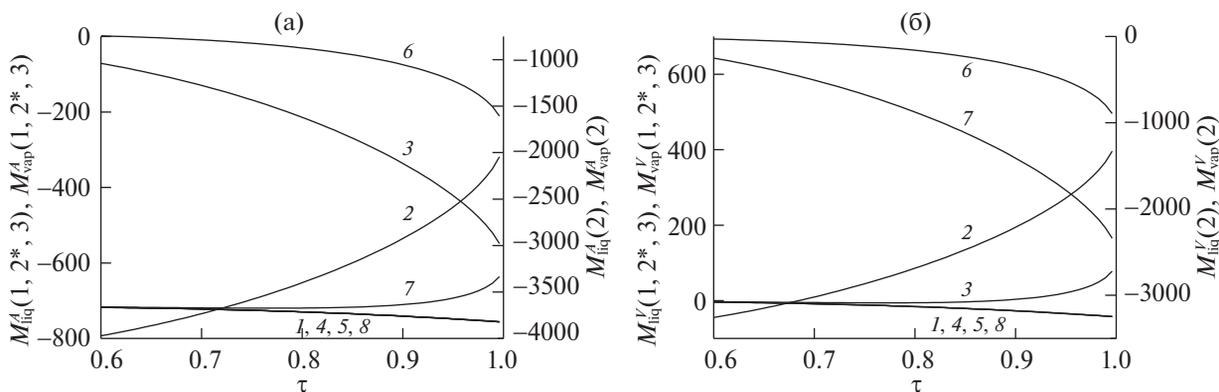


Рис. 3. Температурные зависимости функций $M^i(k)$ компонентов $i = A$ (а) и V (б).

4, 8. На оси ординат слева отложены значения на кривых 1, 3–5 и 7, 8 для вариантов $k = 1, 2^*$ и 3, на оси ординат справа – на кривых 2 и 6 для варианта $k = 2$. Кривые, относящиеся к разным осям, заметно отличаются друг от друга.

Для вариантов $k = 1$ и 3 получаем, что значения функций $M^i(k)$ совпадают в жидкости и в паре, $M_{\text{liq}}^i(k) = M_{\text{vap}}^i(k)$, а также между данными вариантами, как для $i = A$ (рис. 3а) и V (рис. 3б): кривые 1, 4, 5 и 8 совпадают на обоих полях рис. 3. Для вариантов $k = 2$ и 2^* значения функций $M^i(k)$ отличаются в жидкости и в паре, и с ростом температуры их значения сближаются: кривые 2 и 6 для $k = 2$ и кривые 3 и 7 для $k = 2^*$ сближаются с ростом температуры.

Химический потенциал. Разность введенных в (4) функций $M_i(k)$ для $i = A$ и V определяет химический потенциал в объемной фазе. Учитывая выписанные выше связи и условия расчета, имеем следующие выражения

$$\begin{aligned} M_q^A(k) - M_q^V(k) &= M_A(k) - M_V(k) = \\ &= \beta^{-1} \ln(\beta v_0 P) = v_A - v_V. \end{aligned} \quad (13)$$

Для всех четырех вариантов функций $k = 1$ (8), 2 (9), 3 (10) и 2^* (9*). То есть все рассматриваемые версии разностей функций $M_i(k)$ в объемной фазе являются эквивалентными, так как отражают общее состояние объемной фазы, никак не связанное с наличием границы между фазами. Этот факт имеет важное значение для сопоставления разных способов расчета ПН при полностью идентичных условиях в объемных фазах.

Уравнения на концентрационный профиль (6) имеют эти фазы в качестве граничных условий, и, следовательно, найденные решения, продемонстрированные на рис. 2, точно также являются идентичными для всех последующих вариантов расчета ПН. (Ниже, однако, отсутствуют расчеты ПН для варианта 2^* , так как для него все величины оказываются отрицательными, что противостоит

речит физическому смыслу ПН для процесса расщепления.) Обсуждение варианта 2^* обусловлено тем фактом, что для него, как и для всех других вариантов функций $M_i(k)$ выполняется выражение (13). Это указывает на множественность разных вариантов построений функций $M_i(k)$, которым отвечает постоянство химического потенциала в объемных фазах и постоянство концентрационного профиля.

Функции $M_q^i(k)$ границ раздела фаз. Значения функций $M_q^i(k)$ для разных монослоев q переходных областей границ раздела фаз показывают их относительные вклады в локальные значения свободной энергии. Как следует из вышеизложенного сам профиль (6) зафиксирован, а для расчета ПН, необходимо знание разностей этих функций для компонентов $i = A$ и V . На рис. 4 показаны профили вкладов ($M_q^i(k) - M_i(k)$) компонентов $i = A$ (кривые 1–3) и V (кривые 4–6) в значение ПН в переходной области на плоской решетке (рис. 4а, б) и для капли радиусом $R = 200$ (рис. 4в, г) при $\tau = 0.68$ (рис. 4а, в) и 0.85 (рис. 4б, г). Вариант $k = 1$ показан кривыми 1, 4 с символами-квадратами, вариант $k = 2$ – кривыми 2, 5 с символами-кругами и вариант $k = 3$ – кривыми 3, 6 с символами-треугольниками. На оси ординат слева отложены значения на кривых 1, 3, 4 и 6 для вариантов $k = 1$ и 3, на оси ординат справа – на кривых 2 и 5 для варианта $k = 2$. Пунктиром показан уровень нулевых значений ($M_q^i(k) - M_i(k)$) на осях ординат слева и справа.

На всех полях рис. 4 кривые 1 и 2, построенные для компонента A , совпадают с кривыми 4 и 5, построенными для V . Это является следствием выполнения тождества $M_q^i(k) - M_q^j(k) = M_i(k) - M_j(k) = \beta^{-1} \ln(a_0 P)$ для вариантов $k = 1$ и 2. Для варианта $k = 3$ подобное тождество, как показано выше, имеет место только для объемных фаз $M_i(3) -$

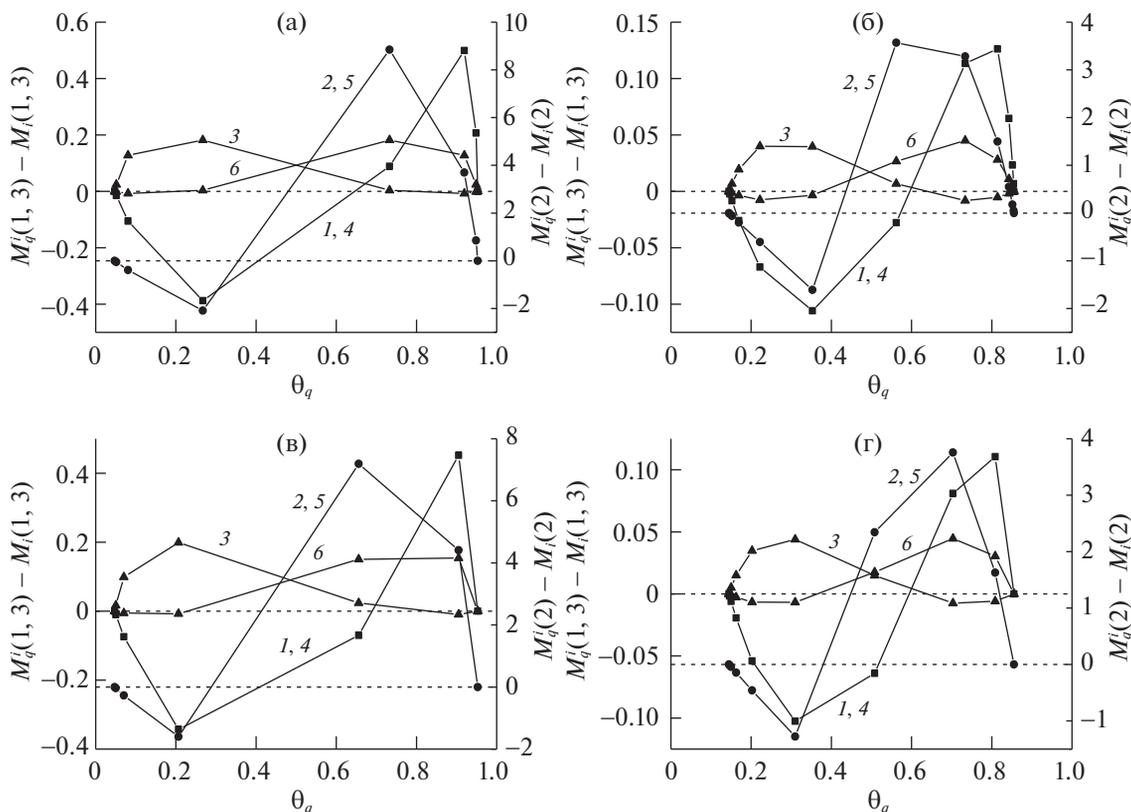


Рис. 4. Профили вкладов в ПН. Обозначения см. текст.

– $M_f(3) = \beta^{-1} \ln(a_0 P)$, но не для переходной области $M_q^i(3) - M_q^j(3) \neq \beta^{-1} \ln(a_0 P)$.

Кривые 1 и 4 по варианту $k = 1$, кривые 2, 5 по варианту $k = 2$ и кривая 6 по варианту $k = 3$ дают положительные вклады ($M_q^i(k) - M_l(k)$) со стороны жидкости и отрицательные – со стороны пара. Кривая 3 по варианту $k = 3$ единственная дает положительные вклады ($M_q^i(k) - M_l(k)$) со стороны пара, а отрицательные – со стороны жидкости.

По варианту $k = 3$ кривые 3 и 6 на плоской границе раздела фаз (рис. 4а и б) имеют симметричный вид относительно $\theta = 0.5$, который также не сильно нарушается для капли с радиусом $R = 200$ (рис. 4в и г). По другим вариантам $k = 1$ и 2 кривые 1, 4 и 2, 5 соответственно не обладают той же симметрией вкладов со стороны жидкости и со стороны пара. Величины ПН (7) по определениям 1–3 рассчитываются как сумма положительных и отрицательных вкладов ($M_q^i(k) - M_l(k)$) от компонентов А (кривые 1–3) и В (кривые 4–6), взвешенные на локальные плотности компонента А и В соответственно. Отметим, что в силу тождеств $M_q^A(k) - M_q^V(k) = M_A(k) - M_V(k)$ для вариантов $k = 1$ и 2, величины ПН могут быть также рас-

считаны как сумма вкладов ($M_q^i(k) - M_l(k)$) только по одному из компонентов А или В (без взвешивания на плотность).

Аналогичное утверждение для варианта $k = 3$ несправедливо в силу неравенства $M_q^A(3) - M_q^V(3) \neq M_A(3) - M_V(3)$. Поэтому определение (7) через функции (10), являясь средневзвешенным от плотностей молекул А и вакансий, отличается от ПН через функции (11), содержащие только вклады вакансий, и это приводит к разным величинам ПН.

Плоская граница. На рис. 5 показаны температурные зависимости ПН по вариантам 1–4 (номера кривых соответствуют номерам вариантов). На оси ординат слева отложены значения на кривых 1, 3 и 4 для соответствующих определений ПН, на оси ординат справа – на кривой 2 для второго определения ПН.

На рис. 5 для всех определений получено уменьшение ПН с ростом T до нуля в критической точке ($\tau = 1$). Кривые 1 и 4 по соответствующим определениям ПН имеют близкие значения, так что практически совпадают.

При температурах τ от 0.6 до 0.8 все кривые 1–4 имеют приблизительно линейный вид. Вблизи критической точки ($\tau = 1$) определения 1, 3 и 4

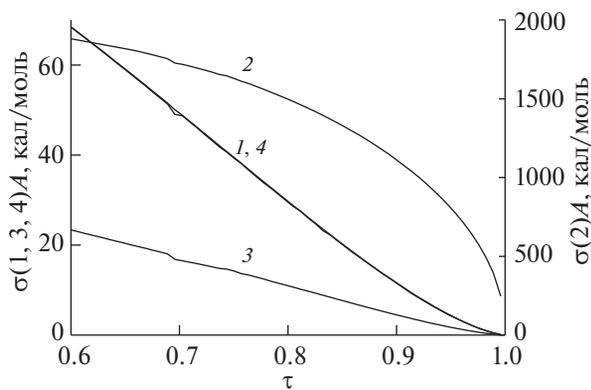


Рис. 5. Температурные зависимости ПН в рассматриваемых вариантах определений ПН.

(кривые 1, 3 и 4) дают положительное значение второй производной ПН от температуры T , а кривая 2 по определению 2 имеет отрицательный изгиб в этой области.

Граница капель. На рис. 6 показаны размерные зависимости ПН σ , нормированные на значение для плоской границы раздела фаз σ_{bulk} , по вариантам 1–4 (номера кривых соответствуют номерам

вариантов) при $\tau = 0.85$ (поле а), 0.68 (поле б) и 0.54 (поле в). Пунктиром на графиках показан уровень $\sigma/\sigma_{\text{bulk}} = 1$.

На поле ба имеет место монотонное убывание ПН с уменьшением радиуса равновесной капли по всем 4 вариантам (кривые 1–4) от значения ПН σ_{bulk} на плоской границе раздела фаз до нуля при некотором минимальном радиусе R_0 капли, отвечающей ее состоянию как фазы. Наибольшее R_0 наблюдается для первого определения (кривая 1), затем идет R_0 по варианту 4 (кривая 4), а наименьшее R_0 дают варианты 2 и 3 (кривые 2 и 3 соответственно) – эти соотношения сохраняются для всех рассмотренных температур на рис. ба–в.

При пониженных температурах (рис. 6 б, в) наблюдается скачкообразное изменение ПН с уменьшением R . Это является следствием дискретного изменения ширины переходной области k , т.е. дискретной природы вещества, которая явно проявляется при малых размерах фазы для низких температур. В вариантах ПН по определениям 1, 2 и 4 сохраняется монотонное уменьшение ПН с уменьшением R (кривые 1, 2 и 4 соответственно). Вариант 3 при низких температурах (кривая 3 на рис. 6б) выше некоего R^* дает рост

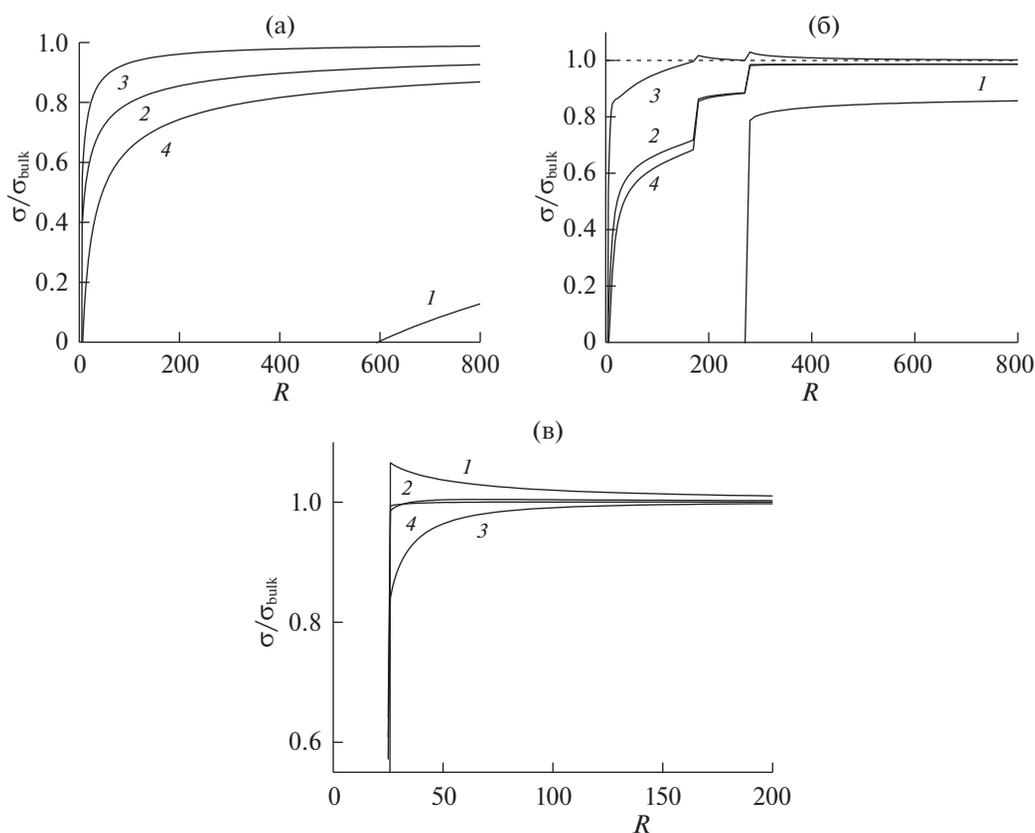


Рис. 6. Размерные зависимости ПН в рассматриваемых вариантах определений ПН для трех температур: (а) $\tau = 0.85$, (б) $\tau = 0.68$, (в) $\tau = 0.54$.

ПН с уменьшением R от значения ПН σ_{bulk} на плоской границе раздела фаз и выше. Ниже R^* на кривой 3 на рис. 6б в результате скачкообразного уменьшения ПН приобретает значение ниже σ_{bulk} , после чего начинает монотонно убывать с уменьшением R .

При температурах вблизи тройной точки (рис. 6в) относительное расположение кривых меняется и уже кривая 1 выше некоего R^* дает рост ПН с уменьшением R (его максимальное значение превышает линию $\sigma/\sigma_{\text{bulk}} = 1$ примерно на 5%) и ниже R^* на кривой 1 на рис. 6в в результате скачкообразного уменьшения ПН опускается до нуля. Остальные кривые 2–4 дают монотонное уменьшение ПН с уменьшением R .

Таким образом, все рассмотренные определения ПН представляют собой сумму локальных избыточных величин $M_q^i(k)$ в монослоях переходной области жидкость–пар по сравнению со значениями в фазах, которые синусоидальным образом изменяются от жидкости к пару, образуя минимум в области отрицательных значений вкладов в ПН и максимум – в области положительных.

Расчеты по термодинамическому определению ПН (7), основанные на трех функциях $M_q^i(k)$, $k = 1-3$, показали разное поведение как для плоской границы, так и для искривленной границы капли. Это указывает на неоднозначность термодинамического определения ПН (7), так как в объемной фазе все виды функций $M_i(k)$ однозначно связаны с величинами химического потенциала молекул (13). Сравнения температурных зависимостей ПН и размерных зависимостей ПН при $\tau = \text{const}$ для разных вариантов определений ПН проведены на основе общего концентрационного профиля молекул между фазами.

Для плоской границы (рис. 5) кривые 1, 2 и 3 существенно отличаются друг от друга, хотя для всех определений получено уменьшение ПН с ростом T до нуля в критической точке ($\tau = 1$). Сопоставление этих кривых с определением ПН (11) на основе представлений о дополнительном учете специфики вакансий в МРГ как о механической характеристике системы показывает, что кривые 1 и 4 практически совпадают, тогда как кривые 2 и 3 сильно отличаются от кривой 4. Причем кривая 2 дает качественное отличие в температурной зависимости от других вариантов, состоящее в отрицательном изгибе (вторая производная по температуре меньше нуля) кривой зависимости вблизи критической точки.

Размерные зависимости рассмотренных определений ПН (рис. 6) расходятся между собой для всех вариантов, хотя их общей тенденцией является монотонное убывание нормированной величины ПН от общего объемного значения с убыва-

нием радиуса капли R до минимального размера фазы R_0 за исключением кривой 3 при $\tau = 0.68$ и кривой 1 для $\tau = 0.54$. Малые превышения линии $\sigma(R)/\sigma_{\text{bulk}} = 1$ значениями ПН на этих кривых (до нескольких процентов) связаны с резким изменением профиля при малых радиусах капель в рамках МРГ. Учет мягкости решеточной структуры уменьшает максимальные значения $\sigma(R)/\sigma_{\text{bulk}}$ в окрестности линии $\sigma(R)/\sigma_{\text{bulk}} = 1$ [37]. Сопоставление зависимостей для трех видов ПН, рассчитанных по термодинамическому определению, с кривой 4 (формула (11)) указывает на сильную зависимость относительного положения кривой 4 и размерных кривых $\sigma(R)/\sigma_{\text{bul}}$ с разными функциями $M_q^i(k)$, $k = 1-3$, в зависимости от температуры.

Таким образом, проведенный анализ разных определений ПН, обусловленных использованием разных функций $M_q^i(k)$, в МРГ показал неоднозначность определений ПН ($k = 1, 2, 2^*$ и 3) по термодинамическому определению ПН при одинаковых фазовых состояниях сосуществующих фаз – пара и жидкости, и одинаковом концентрационном профиле между этими фазами. Идентичным условиям состояния системы отвечают разные функции $M_q^i(k)$, $k = 1, 2, 2^*$ и 3, отражающие локальные парциальные вклады компонентов решеточной системы i на узлах типа q , в выражении для избытка свободной энергии ΔF на базе МРГ. При этом для функций $M_q^i(k)$, $k = 1, 2$ и 2^* , выполняются равенства $\mu_q^A(k) = M_q^A(k) - M_q^V(k) = \mu_A$, а для функций $M_q^i(3)$ это равенство не выполняется (выше отмечено, что для варианта 2^* все величины ПН имеют нефизические отрицательные значения, хотя $\mu_q^A(2^*) = M_q^A(2^*) - M_q^V(2^*) = \mu_A$).

Указанная неоднозначность определений ПН означает, что ПН не является чисто равновесной термодинамической функцией, для которой задание внешних условий однозначно определяет внутренние характеристики системы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.

4. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
5. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
6. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. [J. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford Univ., Oxford, UK, 1978).]
7. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
8. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
9. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: изд-во МГУ, 1987. 192 с.
10. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
11. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018 Т. 92. № 12. С. 1902.
12. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с. (Hill T.L. *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
14. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
15. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
16. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
17. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
18. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
19. *Паташинский А.З., Покровский В.П.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
20. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. с.
21. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Metallurgia, 1981. 336 с.
22. *Оно С.* // Mem. Fac. Eng. Kyusgu Univ. 1947. V. 10. P. 195.
23. *Lane J.E.* // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
24. *Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А.* // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1134.
25. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1983. Т. 45. № 3. С. 707.
26. *Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К.* // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
27. *Смирнова Н.А.* Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 334 с.
28. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2010. № 4. С. 663.
29. *Товбин Ю.К., Рабинович А. Б.* // Там же. 2009. № 11. С. 2127.
30. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
31. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 381 с.
32. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Докл. АН. Сер. физическая химия. 2008. Т. 422. № 1. С. 59.
33. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
34. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020, Т. 94. № 12. С. 1889.
35. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
36. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
37. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1437.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 561.22

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ ГИДРОФТОРОЛЕФИНОВ
И ГИДРОХЛОРФТОРОЛЕФИНОВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ© 2022 г. С. В. Рыков^{а,*}, И. В. Кудрявцева^а^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

Предложены новые корреляционные зависимости, $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$, для теплопроводности гидрофторолефинов (ГФО) и гидрохлорфторолефинов (ГХФО). В рамках подхода предложено использовать корреляционную единицу как функцию ацентрического фактора, а не только критических показателей и мольной массы (по Л.П. Филиппову). Проведен сравнительный анализ предложенных уравнений $\lambda_L = f(T)$ с известными корреляционными зависимостями, рассчитаны статистические характеристики и показано, что зависимости $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ с меньшей неопределенностью описывают величины λ_L для семи ГФО и ГХФО. Оценена, на примере расчета λ_L для R1234yf, возможность прогнозировать теплопроводность ГФО и ГХФО с помощью предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$. В рамках модели $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ учтена, в отличие от модели $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$, особенность поведения λ_L в окрестности критической точки в соответствии с требованиями динамической масштабной теории. Рабочий диапазон предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ составляет соответственно $T_r \leq T \leq 0.97T_c$ и $T_r \leq T \leq T_c$, где T_c – критическая температура и T_r – температура тройной точки. Обсуждена возможность на основе предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ прогнозировать, на примере R1132E, теплопроводность λ_L . Для R1132E впервые рассчитаны таблицы $T - \lambda_L$ в диапазоне 184.90–345.15 К.

Ключевые слова: теплопроводность, скейлинг, хладагент, гидрофторолефины, гидрохлорфторолефины, R1132E, пропан, потенциал глобального потепления

DOI: 10.31857/S0044453722100272

Одна из актуальных задач, стоящих перед энергетикой, – отказ от использования в качестве рабочих веществ, разрушающих озоновый слой и способствующих глобальному потеплению Земли. Именно этим обусловлены существующие ограничения на использование в низкотемпературной технике, системах жизнеобеспечения и кондиционирования хладагентов группы хлорфторуглеродов (ХФУ), гидрофторуглеродов (ГФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ). Согласно Парижскому соглашению по климату, в настоящее время происходит переход от ХФУ, ГФУ и ГХФУ к холодильным агентам из группы гало-олефинов (гидрофторхлорпроизводных олефинов) – гидрофторолефинов (ГФО) и гидрохлорфторолефинов (ГХФО). Одно из условий такого перехода (от ГФУ к ГФО и ГХФО) связано с исследованием теплофизических свойств гидрофторхлорпроизводных олефинов, в частности, теплопроводности (λ_L) жидких ГФО и ГХФО на

линии насыщения. В данной работе мы рассмотрим ряд ГФО и ГХФО, для которых имеется экспериментальная информация о λ_L : R1234yf [1, 2], R1224yd(Z) [3], R1233zd(E) [4, 5], R1234ze(E) [1, 2], R1243zf [6], R1336mzz(E) [7, 8], R1336mzz(Z) [9, 10]. Кроме того, мы рассмотрим гидрофторолефин R1132(E), для которого данные о теплопроводности отсутствуют.

Цель нашего исследования – разработать корреляционные зависимости $\lambda_L = f(T)$, которые при описании теплопроводности λ_L хладагентов из группы гало-олефинов, представленных в табл. 1, превосходят по точности известные корреляционные зависимости [11–17] и могут быть использованы для прогнозирования λ_L новых веществ, для которых нет данных о теплопроводности на жидкостной ветви кривой сосуществования. В настоящей работе используются нижние индексы, которые обозначают следующие харак-

Таблица 1. Физические свойства рассматриваемых хладагентов

Вещество	T_c , К	p_c , бар	M , г/моль	T_{bn} , К	ω	T_{tr} , К	λ_{tr} , Вт/(м К)	λ_{09} , Вт/(м К)
R1234yf	367.85	33.822	114.04159	243.67	0.27745	122.6	0.05476	0.1326
R1224yd(Z)	428.69	33.37	148.487	287.15	0.32061	158.8	0.05342	0.1217
R1233zd(E)	439.52	36.237	130.4944	291.41	0.30330	195.15	0.05630	0.1171
R1234ze(E)	382.513	36.349	114.0416	254.18	0.31387	168.8	0.06021	0.1254
R1243zf	376.93	35.179	96.05113	247.76	0.26155	122.8	0.05602	0.1385
R1336mzz(E)	403.53	27.792	164.05	280.58	0.40804	200.15	0.05372	0.0996
R1336mzz(Z)	444.50	29.03	164.056	306.50	0.38664	182.65	0.05272	0.1105
R1132(E)	348.82	51.725	64.03	219.645	0.2434	184.9	0.07516	0.1438

теристики: “с” – критические параметры, “ tr ” – тройная точка, “ bn ” – точка кипения при давлении $p = 1$ атм, “09” – значение теплопроводности λ_L при температуре $T = 0.9T_c$, “s” – состояние насыщения. В табл. 1 также приведены значения молярной массы (M) и ацентрического фактора (ω) рассматриваемых веществ.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА λ_L ЖИДКОСТЕЙ

Авторы [11] для расчета λ_L предложили корреляционную зависимость:

$$\lambda_L = \lambda_{tr} - \sum_{i=1}^4 A_i [g(T^{**})]^{4-i} |\lambda_{tr} - \lambda_{09}|, \quad (1)$$

где $g(T^{**}) = T^* - a_1 T_{tr}^* + a_2$, $T^* = T / (T_c - T_{tr})$, $T_{tr}^* = T_{tr} / (T_c - T_{tr})$, $\lambda_{tr} = \lambda_L(T = T_{tr})$, $\lambda_{09} = \lambda_L(T = 0.9T_c)$; $a_1 = -0.9496$ и $a_2 = 0.5139$.

В основе модели (1) лежит уравнение для $\lambda_L = \lambda_L^{142b}(T)$ хладагента R142b [11]:

$$\lambda_L^{142b} = \sum_{i=1}^4 A_i g(T^{**} = T^*)^{4-i}, \quad (2)$$

где $A_1 = -0.5465$, $A_2 = 1.456$, $A_3 = -0.0035580$, $A_4 = -0.3326$. Зависимость (1) апробирована авторами [11] на примере расчета λ_L для 44 веществ, включая 23 хладагента, которые относятся к ХФУ, ГФУ и ГХФУ. Значения λ_L и λ_{09} в [11] не приводятся, но отмечено, что эти данные получены авторами [11] на основе базы данных REFPROP 9.1. Необходимость иметь в рамках модели (1) значения λ_L и λ_{09} не позволяет использовать данный метод при прогнозировании теплопроводности λ_L новых веществ, для которых информация о теплопроводности λ_L отсутствует.

Авторы [12] для расчета теплопроводности λ_L используют универсальную зависимость:

$$\lambda_L = a + bT_r^{0.0618} + cT_r + dT_r^{1.0618}, \quad (3)$$

где $T_r = T/T_c$ – приведенная температура, a , b , c , d – параметры, индивидуальные для каждого вещества. Подход (3) так же, как и (1), нельзя использовать для прогнозирования λ_L новых веществ, для которых отсутствует экспериментальная информация о теплопроводности λ_L в широком интервале температур.

В работах [13, 14] использован ряд корреляционных зависимостей, среди которых лучшие расчетные характеристики имеет уравнение:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_d} = aT_r + bp_c + c\omega + \frac{1}{M^d}, \quad (4)$$

где $\lambda_d = 0.5147$ Вт/(м К), $a = -0.2537$, $b = 0.00017$ МПа⁻¹, $c = 0.1501$, $d = 0.2999$; p_c – критическое давление. Авторы [13, 14] рассмотрели большое число веществ, включая ХФУ, ГФУ и ГХФУ. Авторы [15] использовали зависимость (4) для описания λ_L ряда хладагентов, относящихся к ГФО и ГХФО. При этом они предложили для уравнения (4) новый набор параметров: $\lambda_d = 0.43693$ Вт/(м К), $a = -0.28725$, $b = 0.000372$ МПа⁻¹, $c = 0.26967$, $d = 0.36436$.

В работах [16, 17] для расчета λ_L ряда хладагентов ГФО и ГХФО (R1233zd(E), R1234yf, R1234ze(E) и R1224yd(Z)) использованы линейная функция приведенной температуры T_{rb} и критерияльная единица λ_0 [18]:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_0} = a + bT_{rb}, \quad (5)$$

где $T_{rb} = T/T_{nb}$; $a = 2.3307$ и $b = -1.1279$; в уравнении (5) λ_0 задается выражением [17]:

$$\lambda_0 = \xi^{-1} \text{Gu}^{-4}, \quad (6)$$

где $\xi = M^{1/2} T_c^{1/6} p_c^{-2/3}$; $\text{Gu} = T_c/T_b$ – число Гульберга. В [16] для определения неизвестных коэффициентов корреляционной зависимости (5) предложено использовать уравнения: $a = 2.947 - 0.003M$ и $b = -2.43375 + 0.00375M$.

Таблица 2. Статистические характеристики модели (7)

Вещество	Ссылка	N	$ \delta\lambda _{\max}, \%$	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	СКО, %
R1234yf	[1, 2]	30	2.969	0.704	-0.019	0.991	0.181
R1224yd(Z)	[3]	6	6.82	3.31	-3.11	2.889	1.824
R1233zd(E)	[4, 5]	19	2.37	0.730	0.116	0.976	0.225
R1234ze(E)	[1, 2]	32	2.684	0.786	-0.339	1.052	0.195
R1243zf	[6]	4	7.139	2.538	-1.031	4.108	2.138
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	7.827	4.094	1.125	4.671	1.134
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	9.909	3.804	1.554	4.656	1.073
все вещества	[1–10]	130	9.909	1.875	0.160	2.938	0.258

Заметим, что теплопроводность λ_L на жидкостной ветви линии насыщения – функция одной переменной. В принципе, в качестве этой переменной можно использовать плотность жидкости в состоянии насыщения (ρ^+), давление насыщенного пара (p_s) или температуру. Как показали работы многих исследователей, например [11–17], в качестве такой переменной оптимален выбор температуры (см. (1), (3)–(5)). Мы привели здесь только корреляционные зависимости, которые в настоящее время используются для расчета λ_L хладагентов ХФУ, ГФУ, ГХФУ, ГФО и ГХФО.

Корреляционная зависимость λ_L без учета особенности в критической точке

Так как поведение λ_L в широком интервале температур носит или линейный характер, или слабовыраженный нелинейный характер, в качестве корреляционной зависимости мы выбрали следующую функцию:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_0} = C_1 + C_2 T_{rb} + C_3 T_{rb}^2. \quad (7)$$

Коэффициенты (7) мы нашли путем нахождения минимума функционала F :

$$F = \sum_{i=1}^N Q_{\lambda_i} (\lambda_{L,i}^{\text{exp}} - \lambda_{L,i}^{\text{ras}})^2. \quad (8)$$

Здесь Q_{λ_i} – “весовая” функция; $\lambda_{L,i}^{\text{exp}}$ – значение λ_L из опорного массива данных [3–10]; $\lambda_{L,i}^{\text{ras}}$ – значение λ_L , рассчитанное по формуле (7); N – количество опытных точек. В качестве критерия при нахождении оптимальной структуры $\lambda_0 = \lambda_0(T_c, p_c, M, T_{nb}, \omega)$ мы выбрали ряд статистических оценок [19]:

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\delta\lambda_i|, \quad \text{BIAS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta\lambda_i, \quad (9)$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\delta\lambda_i - \text{BIAS})^2}{N-1}}, \quad (10)$$

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\delta\lambda_i)^2},$$

где $\delta\lambda = [(\lambda_L^{\text{exp}} - \lambda_L^{\text{ras}})/\lambda_L^{\text{exp}}] \times 100\%$; λ_L^{exp} – экспериментальное значение λ_L ; λ_L^{ras} – значение λ_L , рассчитанное по соответствующей корреляционной зависимости.

Мы рассматриваем критериальную единицу в (8), в отличие от [16–18], как функцию ацентрического фактора: $\lambda_0 = \lambda_0(T_c, p_c, M, T_{nb}, \omega)$. В результате проведенного анализа получили, во-первых, что критериальная единица в случае (7) имеет следующую структуру:

$$\lambda_0 = \frac{P_c^{7/6}}{M^{0.17} T_c^{1/5} \text{Gu}^4} + 0.45\omega^{2.4}. \quad (11)$$

Во-вторых, коэффициенты (7), соответствующие условию минимума функционала F (8), равны: $C_1 = 0.122729167643$, $C_2 = -0.0915689427095$, $C_3 = 0.0191092777756$. Результаты расчетов статистических характеристик (7) представлены в табл. 2.

В околкритической области теплопроводность λ_L , рассчитанная по (7), убывает, что противоречит теории скейлинга [20]. Вместе с тем, зависимость (7) количественно верно передает данные [1–10] λ_L для всех семи рассмотренных хладагентов, включая и экспериментальные данные [1, 2] для хладагента R1234yf, которые не использовались при поиске коэффициентов (7). Этот факт подтверждается и информацией, представленной на рис. 1.

Корреляционная зависимость с учетом особенности λ_L в критической точке

Корреляционные зависимости (1)–(5) и (7) не удовлетворяют требованию динамической мас-

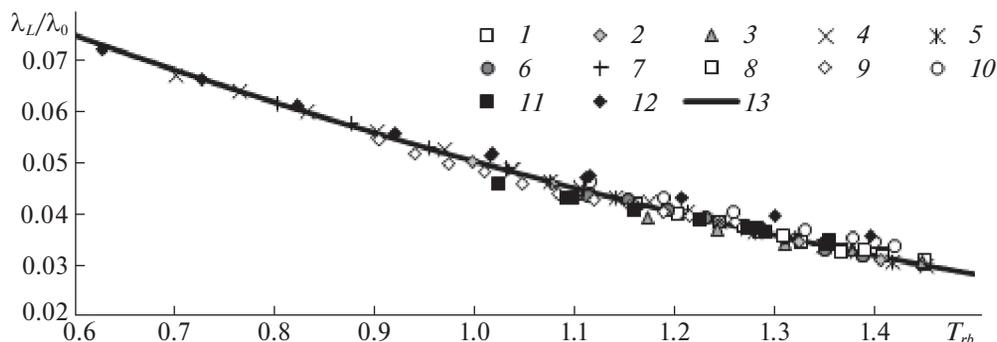


Рис. 1. Зависимость приведенной теплопроводности λ_L/λ_0 от приведенной температуры $T_{rb} = T/T_{nb}$; 1 – [1] (R1234yf), 2 – [2], 3 – [3] (R1234yf), 4 – [4], 5 – [5], 6 – [1] (R1234ze(E)), 7 – [2] (R1234ze(E)), 8 – [6], 9 – [7], 10 – [8], 11 – [9], 12 – [10], 13 – расчет по уравнению (7).

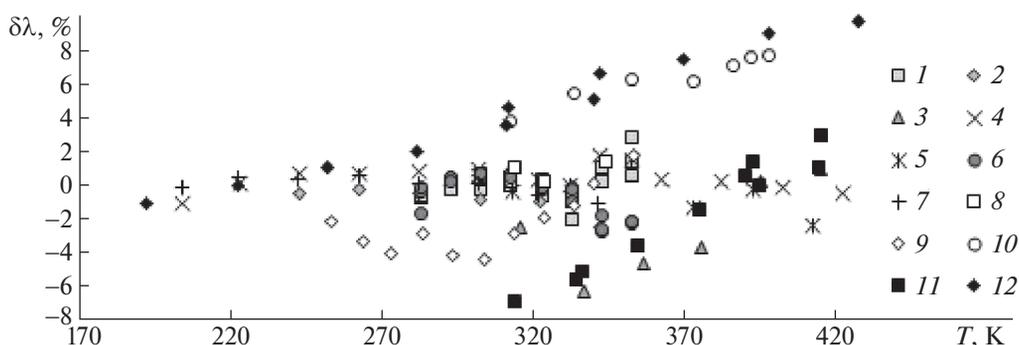


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta\lambda = [(\lambda_L^{\text{exp}} - \lambda_L^{\text{ras}})/\lambda_L^{\text{exp}}] \times 100\%$ теплопроводности на жидкостной ветви линии насыщения, λ_L^{ras} – расчет по уравнению (7), λ_L^{exp} – опытные данные [1–10]: 1 – [1] (R1234yf), 2 – [2], 3 – [3] (R1234yf), 4 – [4], 5 – [5], 6 – [1] (R1234ze(E)), 7 – [2] (R1234ze(E)), 8 – [6], 9 – [7], 10 – [8], 11 – [9], 12 – [10].

штабной теории (ДМТ) критической точки, в рамках которой выполняется условие [20]:

$$\lambda_L(T \rightarrow T_c) \sim \tau^{-\chi}, \quad (12)$$

где $\chi > 0$ – критический индекс теплопроводности; $\tau = 1 - T_r$.

Перейдем в (7) от переменной T_b к переменной τ и введем в (7) дополнительную компоненту (учтем предельный переход в (15), $\lambda_L(T \rightarrow T_c) \rightarrow +\infty$):

$$\lambda_L(T) = \lambda_0(C_1 + C_2\tau + C_3\tau^2 + C_4\tau^{-\chi}). \quad (13)$$

При определении оптимальной структуры λ_0 в (13) мы воспользовались такой же процедурой, что и в случае (7). В результате получили следующее выражение для критериальной единицы λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{P_c}{M^{1/5}T_c^{1/5}Gu^3} + 1.75\omega^{2.4}, \quad (14)$$

где $C_1 = 0.0339445321319$, $C_2 = 0.077290622111$, $C_3 = 0.042059890178$, $\chi = 0.62$ [20].

Зависимость (13) качественно верно передает поведение λ_L в окрестности критической точки (рис. 2), а результаты расчетов статистических характеристик (13) представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ моделей (1), (4), (5), (7) и (13) представлен в табл. 4.

Статистические оценки, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что наиболее точно λ_L воспроизводят корреляционные зависимости (7) и (13), которые с меньшей неопределенностью передают теплопроводность λ_L ГФО и ГХФО, чем корреляционные зависимости (4) и (5). Зависимость (1) с близкой к (7) и (13) точностью передает λ_L гидрофторхлорпроизводных олефинов в интервале температур (T_r ; $0.96T_c$) (табл. 4). Поскольку вещества, исследуемые в данной работе, в [11] не рассмотрены, мы рассчитали статистические характеристики для модели (1) (табл. 4). Значения λ_{rr} и λ_{09} мы рассчитали на основе зависи-

Таблица 3. Статистические характеристики (13)

Вещество	Ссылка	N	$ \delta\lambda _{\max}, \%$	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	СКО, %
R1234yf	[1, 2]	30	3.218	0.764	-0.635	0.810	0.189
R1224yd(Z)	[3]	6	6.618	3.364	-3.331	2.286	1.758
R1233zd(E)	[4, 5]	19	2.939	0.960	0.240	1.256	0.293
R1234ze(E)	[1, 2]	32	2.289	0.852	-0.037	1.073	0.189
R1243zf	[6]	4	11.97	3.249	-3.181	5.876	3.465
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	6.738	4.042	-0.253	4.689	1.077
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	9.862	4.021	1.089	4.909	1.098
все вещества	[1–10]	130	11.97	2.007	-0.231	3.076	0.269

Таблица 4. Значения AAD (%) для моделей (1), (4), (5), (7) и (13)

Вещество	Ссылка	N	(1)	(4) [14]	(4) [15]	(5) [16]	(5) [17]	(7)	(13)
R1234yf	[1, 2]	30	1.389	6.946	2.977	5.938	3.769	0.704	0.764
R1224yd(Z)	[3]	6	3.928	6.458	5.586	4.440	3.242	3.31	3.364
R1233zd(E)	[4, 5]	19	1.421	2.986	1.377	1.887	4.734	0.730	0.960
R1234ze(E)	[1, 2]	32	1.618	5.400	2.220	2.924	0.832	0.786	0.852
R1243zf	[6]	4	2.565	15.71	3.965	8.397	7.533	2.538	3.249
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	3.940	8.597	8.732	6.507	4.249	4.094	4.042
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	3.694	6.699	7.200	6.937	5.497	3.804	4.021
все вещества	[1–10]	130	2.329	6.423	4.187	4.851	3.624	1.875	2.007

мости (7) (табл. 1). Данные о температуре T_{lr} холодильных агентов R1224yd(Z), R1336mzz(E) и R1234ze(Z) опубликованы недавно [24] (табл. 1). Еще раз подчеркнем, что (1) можно использовать только для веществ, для которых имеется надежный массив данных о теплопроводности λ_L в широкой области температур, позволяющий рассчитать λ_{lr} и λ_{09} . Другой путь использования (1) намечен в данной работе и связан с прогнозированием значений λ_{lr} и λ_{09} на основе корреляционных зависимостей (7) или (13).

Для расчета коэффициентов уравнения мы использовали только данные о λ_L [3–10]. Поскольку данные [1] и [2] при этом не использовались, то R1234yf становится объектом для проверки уравнения (7) с точки зрения прогнозирования λ_L для ГФО и ГХФО. Как это показано на рис. 2, неопределенность расчета λ_L R1234yf в диапазоне температур от 242.968 до 353.15 К лежит в пределах экспериментальной неопределенности данных [1] и [2] (AAD = 0.704%). Таким образом, у нас появилась возможность рассчитать λ_L хладагента R1234yf в диапазоне температур от T_{lr} до $0.95T_c$ с неопределенностью, соответствующей точности экспериментальных данных [1] и [2] (рис. 2). Статистические характеристики, СКО и AAD, для

R1234yf приведены в табл. 3. Эти характеристики свидетельствуют о том, что корреляционные зависимости (7) и (13) существенно лучше воспроизводят данные о λ_L (R1234yf), чем зависимости (4) и (6). Исключение составляет уравнение (1). Как отмечено выше, чтобы рассчитать λ_L хладагента R1234yf по зависимости (1), необходимо иметь для этого хладагента значения λ_{lr} и λ_{09} . Эти значения мы рассчитали на основе зависимости (7) (табл. 1). Обратим внимание на то, что при расчете теплопроводности по зависимости (13) вблизи критической точки наблюдается существенный рост λ_L (рис. 3) по отношению к значениям λ_L , рассчитанным по (1), (4), (5) и (7). Обусловлено это тем, что в формуле (13) учтен степенной закон МТ (12). При этом для R1243zf в случае (13) AAD = 3.249%, т. е. существенно выше, чем для (1) и (7) (табл. 3), а максимальная неопределенность, $|\delta\lambda|_{\max}$, для точки A (364.45 К, 0.0463 Вт/(м К)) [6], достигает ~12% (табл. 3). Мы описали данные [6] на основе зависимости (13), поскольку они относятся к довольно узкому температурному диапазону, $0.8335 \leq T_r \leq 0.9675$, мы включили в исходную базу, наряду с данными [6], значение λ_L при температуре тройной точки R1243zf, т.е. точку B (122.8 К, 0.13856 Вт/(м К)). В результате получили следующий набор парамет-

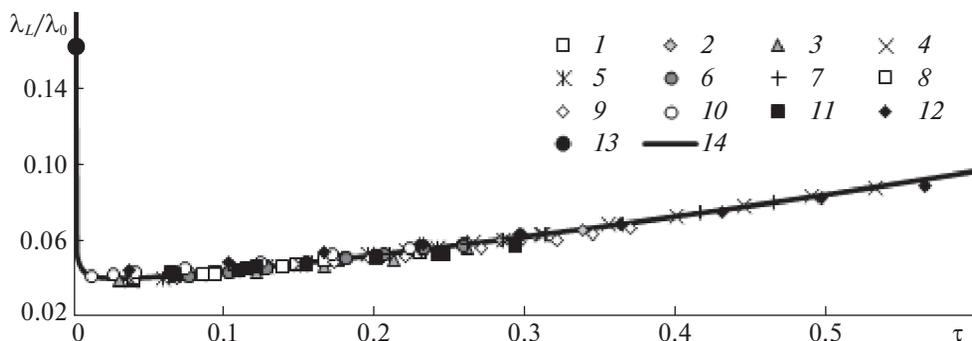


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной теплопроводности λ_L/λ_0 на жидкостной ветви линии насыщения; 1 – [1] (R1234yf), 2 – [3], 3 – [4] (R1234yf), 4 – [5], 5 – [6], 6 – [2] (R1234ze(E)), 7 – [3] (R1234ze(E)), 8 – [7], 9 – [8], 10 – [9], 11 – [10], 12 – [11], 13 – значение λ_L/λ_0 жидкого пропана на линии насыщения при температуре $T = 369.12$ К. Значение теплопроводности $\lambda_L = 0.243$ Вт/(м К) пропана при $T = 369.12$ К получено нами на основе обработки данных [21, 22] на изотерме $T = 369.12$ К; 14 – расчет по уравнению (13).

ров (13): $C_1 = 0.0441183554$, $C_2 = 0.0362984013$, $C_3 = 0.08788343$, $C_4 = -0.00115567$, $\chi = 0.62$. При этом имеем $AAD = 0.431\%$, и $|\delta\lambda|_{\max} = -0.86\%$, а в точке A (364.45 К, 0.0463 Вт/(м К)) имеем $\delta\lambda = -0.23\%$. Обратим внимание на то, что амплитуда сингулярной компоненты (13) отрицательна, $C_4 < 0$, т.е. имеет место предельный переход $\lambda_L(T \rightarrow T_c) \rightarrow -\infty$, что противоречит современной экспериментальной и теоретической физике критических явлений [20]. Поэтому при поиске коэффициентов (7) и (13) в функционале (8) вес точки A , $Q_{i,A}$ мы приравняли нулю. Если исключить точку A из расчетной схемы при определении для R1243zf значений AAD по (7) и (13), то вместо значений AAD, приведенных в табл. 2 и 3 для этого хладагента, получим соответственно $AAD=1.01\%$ и $AAD = 0.34\%$.

Максимальная абсолютная относительная неопределенность для (7) (рис. 2), $\max|\delta\lambda|$, не превосходит 10% для всех экспериментальных данных [1–10]. При этом наибольшие отклонения наблюдаются для R1336mzz(E) и R1336mzz(Z). Это обусловлено, в первую очередь, тем, что расхождение между данными [7] и [8] для R1336mzz(E), [9] и [10] для R1336mzz(Z) достигают 8 и 9% соответственно.

Для прогнозирования теплопроводности λ_L гидрофторолефина R1132(E) мы использовали зависимость (7), которая с наименьшей неопределенность передает λ_L хладагентов из группы ГФО и ГХФО (табл. 3) в диапазоне $T_r \leq T \leq 0.97 \cdot T_c$. Критические параметры R1132(E), представленные в табл. 1, получены авторами [23] на основе прямых измерений $T_s - p_s$ хладагента R1132(E) в диапазоне температур от 239.87 до 348.82 К, включая окрестность критической точки. В [23]

не приводится значение T_{nb} и ацентрического фактора ω , который рассчитывается на основе зависимости [18]:

$$\omega = -\lg\left(\frac{p_s(T = 0.7T_c)}{p_c}\right) - 1. \quad (15)$$

Вместе с тем, значения T_{nb} и ω необходимы для расчета λ_L по корреляционным моделям (4), (7), и (13). Поэтому мы построили уравнение линии упругости $p_s = p_s(T)$ в рамках МТ, которое апробировано в [25] при моделировании линии фазового равновесия R1233zd(E):

$$p_s = p_c \exp\left(-a_0 \frac{\tau^2}{T_r}\right) \times (1 + a_1\tau + a_2\tau^{2-\alpha} + a_3\tau^{2-\alpha+\Delta} + a_4\tau^4), \quad (16)$$

где $\tau = 1 - T/T_c$; α и Δ – критические индексы; a_i – постоянные параметры. Параметры a_i уравнения (16) мы нашли на основе 23 экспериментальных точек $T_{si}^{\text{exp}} - p_{si}^{\text{exp}}$ [23] путем поиска минимума функционала:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{23} \left(p_{si}^{\text{exp}} - p_{si}^{(*)}\right)^2, \quad (17)$$

где $p_{si}^{(*)} = p_s(T_{si}^{\text{exp}})$ – значение давления, рассчитанное по уравнению (16).

Критические индексы выбраны в соответствии с рекомендациями МТ [20]: $\alpha = 0.11$ и $\Delta = 0.5$, а критические показатели R1132(E) приведены в табл. 1. В результате получили следующие значения параметров уравнения (16), которые соответствуют минимуму функционала (17): $a_0 = 1.9$, $a_1 = -7.156437295$, $a_2 = 20.15553689$, $a_3 = -15.48259297$, $a_4 = 1.212299057$. Затем, ис-

Таблица 5. Теплопроводность (λ_L , Вт/(м К) R1132(E)

T, К	λ_L	T, К	λ_L	T, К	λ_L
184.90	0.1438	243.15	0.1088	303.15	0.0797
193.15	0.1385	253.15	0.1034	313.15	0.0755
203.15	0.1321	263.15	0.0983	323.15	0.0715
213.15	0.1260	273.15	0.0934	333.15	0.0676
223.15	0.1201	283.15	0.0886	343.15	0.0640
233.15	0.1143	293.15	0.0840	345.15	0.0634

пользуя (15) и (16), мы нашли ацентрический фактор R1132(E): $\omega = 0.24345$. О точности расчета $p_s^{(*)}$ на основе (16) можно судить по следующим статистическим характеристикам: AAD = 0.0196%; BIAS = 0.000079%. Уравнение (16) по расчетным характеристикам превосходит уравнение линии упругости [23], для которого имеем: AAD = 0.02034% и BIAS = -0.0031%. Результаты расчета λ_L хладагента R1132(E) по уравнению (8) приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Корреляционные зависимости (7) и (13) с высокой точностью передают λ_L ГФО и ГХФО. Сравнительный анализ предложенных уравнений (7) и (13) с известными корреляционными зависимостями [15–17] показал, что статистические характеристики последних существенно уступают зависимостям (7) и (13). Показано, что предложенные корреляционные зависимости (7) и (13) можно использовать для расчета значения λ_{tr} и $\lambda_{ог}$ — параметров уравнения в [11], а также для прогнозирования λ_L жидких ГФО, для которых данные о теплопроводности на линии насыщения отсутствуют. Точность описания λ_L на основе корреляционной зависимости (13) в целом не уступает зависимости (7) (табл. 3). При этом корреляция (7) не удовлетворяет требованиям МТ, и поэтому ее нельзя рекомендовать для расчетов λ_L в окрестности критической точки. В то же время корреляция (13) удовлетворяет степенным законам динамической масштабной теории критической точки. Поэтому корреляцию (13), в отличие от (7), можно рекомендовать для расчетов и прогнозирования теплопроводности λ_L хладагентов ГФО и ГХФО как вблизи тройной точки, так и в широкой окрестности критической точки, то есть в диапазоне температур от T_{tr} до T_c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyara A., Fukuda R., Tsubaki K. // Trans. of the JSRAE. 2011. V. 28. P. 435.
2. Perkins R.A., Huber M.L. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 4868.
3. Alam Md.J., Yamaguchi K., Hori Y. et al. // Int. J. Refrig. 2019. V. 104. P. 221.
4. Alam Md.J., Islam M.A., Kariya K., Miyara A. // Ibid. 2018. V. 90. P. 174.
5. Perkins R.A., Huber M.L. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2659.
6. Kim D., Liu H., Yang X. et al. // Int. J. Refrig. 2021. V. 131. P. 990.
7. Haowen G., Xilei W., Yuan Zh. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 9592.
8. Mondal D., Kariya K., Tuhin A.R. et al. // Int. J. Refrig. 2021. V. 129. P. 109.
9. Alam Md.J., Islam M.A., Kariya K., Miyara A. // Ibid. 2017. V. 84. P. 220.
10. Perkins R.A., Huber M.L. // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 103.
11. Yang S., Tian J., Jiang H. // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 509. P. 112459.
12. Mehmadi-Kartalaie A., Mohammadi Nafchi A., Hashemi-Moghaddam H., Vakili M.H. // Phys. Chem. Res. 2019. V. 7. P. 167.
13. Di Nicola G., Ciarrocchi E., Coccia G., Pierantozzi M. // Int. J. Refrig. 2014. V. 45. P. 168.
14. Di Nicola G., Pierantozzi M., Petrucci G., Stryjek R. // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 1.
15. Tomassetti S., Coccia G., Pierantozzi M., Di Nicola G. // Int. J. Refrig. 2020. V. 117. P. 358.
16. Tsvetkov O.B., Mitropov V.V., Prostorova A.O., Laptev Yu.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032021.
17. Цветков О.Б., Мумронов В.В., Лантнев Ю.А. // Вестник Международной академии холода. 2021. № 3. С. 75.
18. Филиппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
19. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
20. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
21. Le Neindre B. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 450. P. 1–12.
22. Minea A.A. Advances in New Heat Transfer Fluids: From Numerical to Experimental Techniques. 2017. — CRC Press (Taylor&Fracis). — 546 p. Section 14. Thermodynamic Properties of Refrigerants with Low GWP. Bobbo S., Fedele L., Brown J.S. P. 427.
23. A Perera U., Sakoda N., Miyazaki T. et al. // Int. J. Refrig. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.12.014>
24. Tomassetti S., Di Nicola G., Kondou Ch. // Ibid. 2022. V. 133. P. 172–180.
25. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2057. P. 012113.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

АППРОКСИМАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО
ДИБОРИДА УРАНА МОДЕЛЯМИ CALPHAD ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ© 2022 г. А. Л. Восков^{а,*}^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: alvoskov@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Получены выражения для энергии Гиббса твердого диборида урана UB_2 для $T = 0–2300$ К в системе отсчета “standard element reference”. Установлено, что они описывают экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию во всем интервале температур единой зависимостью. Показано, что взвешенная сумма функций Эйнштейна без полиномиального вклада приближенно воспроизводит предельное поведение теплоемкости при $T = 1–5$ К. Также предложена упрощенная зависимость для энергии Гиббса с шестью параметрами, пригодная для использования при $T = 200–2000$ К.

Ключевые слова: диборид урана, теплоемкость, теплосодержание, функции Эйнштейна, энергия Гиббса, энтальпия, CALPHAD

DOI: 10.31857/S0044453722100326

Диборид урана UB_2 представляет интерес как компонент перспективных ядерных топлив, устойчивых к авариям (accident tolerant fuels) [1], и изучение его термодинамических свойств важно как для оптимизации условий их получения, так и для предсказания фазовых и химических равновесий с его участием. Термодинамическая модель двойной системы уран–бор [2] позволяет получить фазовую диаграмму, а также свойства всех существующих в ней бинарных соединений: UB_2 , UB_4 и UB_{12} . Она относится к моделям CALPHAD второго поколения, т.е. пригодна только для $T \geq 298.15$ К и основана на полиномиальных функциях. Возможная альтернатива – модели CALPHAD третьего поколения, впервые предложенные в 1995 г. [3]. В них для аппроксимации изобарной теплоемкости C_p используются функции Эйнштейна или Дебая, что обеспечивает их применимость вплоть до 0 К и возможность экстраполяции в области как низких, так и высоких температур. В дальнейшем Ворониным и Куценком [4] и Якобсом и др. [5] было независимо предложено использовать взвешенную сумму нескольких функций Эйнштейна, что позволило достичь высокой точности аппроксимации теплоемкости сложных веществ в широком интервале температур. Впоследствии эта модель была дополнена полиномиальной частью в [6] и использовалась для аппроксимации теплоемкостей графита и алмаза.

Для твердого диборида урана UB_2 имеются экспериментальные данные по изобарной теплоемкости C_p [7] и теплосодержанию $H_T - H_{298.15}$ [8, 9], покрывающие температурный интервал 1.1–2300 К. Их краткий перечень представлен в табл. 1. Все они были получены для образцов состава $UB_{1.979}$. Для перехода к термодинамическим функциям стехиометрического UB_2 использовался множитель $3/2.979 \approx 1.007$, предложенный авторами [7]. В этой же работе были рекомендованные следующие значения термодинамических функций UB_2 при $T = 298.15$ К, полученные из экспериментальных данных по теплоемкости: $S_{298.15}^\circ = 55.51 \pm 0.11$ Дж/(моль К), $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ = 8880 \pm 17$ Дж/моль, $C_{p,298.15}^\circ = 55.76 \pm 0.11$ Дж/(моль К).

Энтальпия образования диборида урана $\Delta_f H_{298.15}^\circ(UB_2) = -164.43 \pm 17$ кДж/моль (-39.3 ± 4.0 ккал/моль) [7] была получена сжиганием образца UB_2 в калориметрической бомбе в атмосфере фтора с использованием литературных данных по энтальпиям образования UF_6 и VF_3 .

Помимо экспериментальных данных приводится также температурная зависимость энергии Гиббса для UB_2 для $T = 298.15–2300$ К [2] в системе отсчета “standard element reference”. Она вы-

Таблица 1. Имеющиеся экспериментальные данные по теплоемкостям и теплосодержаниям UB_2

T, K	Тип данных	Число точек	Метод измерения	Источник
1.1–20.6	C_p	41	изопериболическая калориметрия	[7]
7.4–348	C_p	55	адиабатическая калориметрия	[7]
579–1486	$H_T - H_{298.15}$	18	дроп-калориметрия	[8]*
1303–2300	$H_T - H_{298.15}$	11	дроп-калориметрия	[9]*

* Экспериментальные данные по теплосодержанию $H_T - H_{298.15}$, пересчитанные на стехиометрический состав UB_2 , были взяты из [2].

глядит следующим образом, формулы даны в пересчете на $U_{1/3}B_{2/3}$:

$$G(T) - H_{SER}, \text{ Дж/моль} = -63972.50 + 137.55038T - 22.286574T \ln T - 5.157738 \times 10^{-3}T^2 + 0.39417 \times 10^{-6}T^3 + 310100/T \quad (298.15 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}), \quad (1)$$

$$G(T) - H_{SER}, \text{ Дж/моль} = -344980.46 + 2063.58552T - 283.582964T \ln T + 106.066517 \times 10^{-3}T^2 - 8.73248 \times 10^{-6}T^3 + 58632007/T \quad (1600 \text{ K} < T < 2300 \text{ K}), \quad (2)$$

где H_{SER} – уровень отсчета, т.е. энтальпия образования простых веществ (стабильные аллотропные модификации) при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ бар}$. Обобщенное выражение $G_T - H_{SER}$ для индивидуального соединения выглядит следующим образом:

$$G_T - H_{SER} = (H_T - H_{298.15} + \Delta_f H_{298.15}^\circ) - TS_T, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ – стандартная энтальпия образования соединения. Для UB_2 использовалось ее значение, полученное в [7] (см. выше). Недостатки этой полиномиальной модели – использование двух разных зависимостей для $T = 298.15 - 1600 \text{ K}$ и $T > 1600 \text{ K}$, а также непригодность для расчета C_p при $T < 298.15 \text{ K}$. Значение энтропии $S_{298.15}^\circ = 54.525 \text{ Дж/(моль K)}$ использовалось в готовом виде (т.е. оно не может быть получено из полиномиальной зависимости $C_p(T)$).

В литературе не описаны термодинамические модели, позволяющие рассчитывать изобарную теплоемкость UB_2 при $T = 0 - 298.15 \text{ K}$. Авторы [7] предложили следующую аппроксимацию низкотемпературной C_p для $T < 4.2 \text{ K}$:

$$C_p, \text{ мДж/(моль K)} = (9.40 \pm 0.01)T + (3.18 \pm 0.14) \times 10^{-2}T^3. \quad (4)$$

В этой же работе была предложена аппроксимация аномалии теплоемкости твердого UB_2 при $T = 40 - 100 \text{ K}$ двухуровневой моделью Шоттки.

К сожалению, эти две модели не перекрывают весь температурный интервал $0 - 298.15 \text{ K}$ и не могут использоваться для расчета $S_{298.15}^\circ$. Хотя в [7] для этих целей экспериментальные теплоемкости аппроксимировались полиномиальными зависимостями, сами зависимости не приводятся.

Цель данной работы – получение температурных зависимостей энергии Гиббса твердого диборида урана UB_2 , основанных на моделях CALPHAD третьего поколения и имеющихся экспериментальных данных по изобарной теплоемкости, теплосодержанию и энтальпии образования.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В данной работе экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию аппроксимировались моделью, включающей в себя взвешенную суммой функций Эйнштейна и полиномиальный вклад:

$$C_p(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^m \alpha_i C_E \left(\frac{\theta_i}{T} \right) + Ra_1 \left(\frac{T}{T_0} \right) + Ra_2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^4, \quad (5)$$

$$\frac{C_E(x)}{R} = \frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (6)$$

где $T_0 = 298.15 \text{ K}$, R – универсальная газовая постоянная, m – число функций Эйнштейна, α_i , θ_i , a_1 и a_2 – параметры модели. Эта модель предложена авторами [6] и получена добавлением полиномиальной части к модели изобарной теплоемкости на основе взвешенной суммы функций Эйнштейна, предложенной Ворониным и Куценком [4]. Полиномиальная часть уравнения (5) отличается от используемого в [6] выражения $AT + BT^4$ безразмерностью коэффициентов a_1 и a_2 .

Выражения для энтропии и теплосодержания могут быть получены интегрированием уравнения (6) и выглядят следующим образом:

$$S(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^m \alpha_i S_E \left(\frac{\theta_i}{T} \right) + Ra_1 \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{Ra_2}{4} \left(\frac{T}{T_0} \right)^4, \quad (7)$$

$$\frac{S_E(x)}{R} = 3 \left(\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right), \quad (8)$$

$$H(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) - H_0 = \sum_{i=1}^m \alpha_i H_E \left(\frac{\theta_i}{T} \right) + RT \left(\frac{a_1}{2} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{a_2}{5} \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 \right), \quad (9)$$

$$\frac{H_E(x)}{RT} = \frac{3x}{e^x - 1}. \quad (10)$$

Подстановкой уравнений (7)–(10) в уравнение (3) можно получить выражение для энергии Гиббса в системе отсчета “standard element reference”:

$$G(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) - H_{SER} = \Delta_f H_{298.15}^\circ - (H_{298.15} - H_0) + \sum_{i=1}^m \alpha_i G_E \left(\frac{\theta_i}{T} \right) - RT \left(\frac{a_1}{2} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{a_2}{20} \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 \right), \quad (11)$$

$$\frac{G_E(x)}{RT} = \frac{H_E(x)}{RT} - \frac{S_E(x)}{R} = 3 \ln(1 - e^{-x}). \quad (12)$$

Для аппроксимации экспериментальных данных использовались четыре варианта описанной выше модели.

1. Модель без полиномиальной части (т.е. в уравнениях (5), (7), (9) и (11) $a_1 = a_2 = 0$), параметры которой были получены с использованием всех экспериментальных данных из табл. 1. Далее будет обозначаться как Ein.

2. Модель EinLT без полиномиальной части, при оптимизации ее параметров использовались только данные из интервала $T = 0$ –1486 К.

3. Модель EinPoly с полиномиальной частью (т.е. $a_1 \neq 0$ и $a_2 \neq 0$), основанная на тех же данных, что и модель Ein.

4. Упрощенная модель с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью (Ein2), основанная на данных при $T = 200$ –2300 К, а также на полученных из модели Ein значениях $S_{298.15}^\circ$ и $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ$.

Значения параметров моделей оптимизировались нелинейным методом наименьших квадратов, реализованным в программе SpFit [10]. Для первых трех моделей использовалась целевая функция, основанная на взвешенной сумме квадратов относительных отклонений:

$$RSS = \sum_{k=1}^{n_C} \omega_{C,k}^2 \left(\frac{C_p^{\text{calc}}(T_k) - C_p^{\text{expt}}}{C_p^{\text{expt}}} \right)^2 + \sum_{k=1}^{n_H} \omega_{H,k}^2 \left(\frac{\Delta H_k^{\text{calc}}(T_k) - \Delta H_k^{\text{expt}}}{\Delta H_k^{\text{expt}}} \right)^2, \quad (13)$$

где индексы calc и expt относятся к расчетным и экспериментальным значениям, ω_C и ω_H – статистические веса для изобарных теплоемкостей и теплосодержаний соответственно, $\omega_C = 1$ для $T \geq 5$ К и $\omega_C = 0.25$ для $T < 5$ К. В случае же ω_H во всех моделях, кроме Ein2, использовались единичные статистические веса $\omega_H = 1$, а в модели Ein2 – $\omega_H = 1$ и $\omega_H = 0.1$ для точек из [8] ($T = 479$ –1486 К) и [9] ($T = 1303$ –2300 К) соответственно. Для упрощенной модели Ein2 с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью использовались экспериментальные данные исключительно для $T > 100$ К. Воспроизводимость значений $S_{298.15}^\circ$ и $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ$ обеспечивалась введением в целевую функцию двух дополнительных слагаемых, т.е. использованием новой целевой функции RSS_2 :

$$RSS_2 = RSS + 10^4 \left(\frac{S_{298.15}^{\circ, \text{calc}} - S_{298.15}^{\circ, \text{ref}}}{S_{298.15}^{\circ, \text{ref}}} \right)^2 + 10^4 \left(\frac{\Delta H^{\circ, \text{calc}} - \Delta H^{\circ, \text{ref}}}{\Delta H^{\circ, \text{ref}}} \right)^2, \quad (14)$$

где RSS – описываемая уравнением (13) целевая функция, а надстрочные индексы calc и ref относятся к величинам, полученным из моделей Ein2 и Ein соответственно. Также при оптимизации параметров модели Ein2 использовалось дополнительное условие $\sum_i \alpha_i = N_{\text{atoms}} = 3$, реализованное в программе SpFit путем следующей замены переменных:

$$\begin{cases} \alpha_1 = (1 - \xi_1) N_{\text{atoms}}, \\ \alpha_2 = \xi_1 N_{\text{atoms}}, \end{cases} \quad (15)$$

где $\xi_1 \in [0; 1]$ – оптимизируемый параметр, а $N_{\text{atoms}} = 3$.

Для оценки точности аппроксимации экспериментальных данных использовались две величины: стандартное отклонение и нормированное

Таблица 2. Оптимизированные параметры моделей α_i , θ_i , a_1 , a_2 для взвешенной суммы функций Эйнштейна с полиномиальным термом и без него (см. уравнения (5), (7), (9), (11))

Параметр	Модель		
	Ein	EinLT	EinPoly
α_1	248.427 ± 460	0.753366 ± 0.080	1.36636 ± 0.33
θ_1 , К	20583.0 ± 4800	2566.79 ± 360	1054.84 ± 86
α_2	0.748971 ± 0.081	1.98150 ± 0.094	0.918373 ± 0.33
θ_2 , К	2525.86 ± 360	865.288 ± 45	622.662 ± 64
α_3	1.98367 ± 0.092	0.295821 ± 0.12	0.903728 ± 0.0099
θ_3 , К	861.749 ± 46	411.299 ± 93	179.195 ± 2.1
α_4	0.287805 ± 0.11	0.900898 ± 0.027	0.0695765 ± 0.012
θ_4 , К	405.253 ± 96	175.593 ± 2.2	98.1887 ± 4.2
$10^3\alpha_5$	899.380 ± 29	61.9041 ± 11	2.42919 ± 0.40
θ_5 , К	175.441 ± 3.4	90.8470 ± 4.8	34.2918 ± 2.2
$10^3\alpha_6$	61.4672 ± 12	5.8325 ± 0.58	0
θ_6 , К	90.6821 ± 5.1	33.0569 ± 2.8	0
$10^3\alpha_7$	5.8178 ± 0.60	1.5352 ± 0.24	0
θ_7 , К	33.0007 ± 2.9	11.846 ± 1.6	0
$10^3\alpha_8$	1.5315 ± 0.25	0.74844 ± 0.11	0
θ_8 , К	11.8263 ± 1.6	3.0199 ± 0.43	0
$10^3\alpha_9$	0.74745 ± 0.11	0	0
θ_9 , К	3.01636 ± 0.45	0	0
a_1	0	0	0.345204 ± 0.0035
a_2	0	0	$(9.1395 \pm 1.3) \times 10^{-4}$
$\sum_i \alpha_i$	252.4	4.002	3.260

абсолютное медианное отклонение. Они рассчитываются следующим образом для абсолютных и относительных отклонений:

$$s(\delta Y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}})^2}{n}}; \tag{16}$$

$$s(\epsilon Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n n^{-1} \left(\frac{Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}}{Y_i^{\text{expt}}} \right)^2};$$

$$s_{\text{MAD}}(\delta Y) = \frac{\text{median} |Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}|}{\Phi^{-1}(0.75)}; \tag{17}$$

$$s_{\text{MAD}}(\epsilon Y) = \frac{\text{median} \left| \frac{Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}}{Y_i^{\text{expt}}} \right|}{\Phi^{-1}(0.75)},$$

где Y – изобарная теплоемкость C_p или теплосодержание $H_T - H_{298.15}$, $\Phi^{-1}(x)$ – обратная инте-

гральная функция распределения для стандартного нормального распределения, $1/\Phi^{-1}(0.75) \approx 1.483$. Более подробное описание этих оценок точностью аппроксимации, в т.ч. обоснование использования нормирующего множителя 1.483, даны в одной из предыдущих публикаций по использованию программы CrFit для составления баз данных [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные наборы параметров для уравнений (5)–(12) представлены в табл. 2. Для упрощенной модели Ein2 были получены следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1.96081, & \alpha_2 &= 1.03919, \\ \theta_1/\text{К} &= 855.158, & \theta_2/\text{К} &= 181.689, \\ a_1 &= 0.609182, & a_2 &= 1.88976 \times 10^{-5}. \end{aligned} \tag{18}$$

Таблица 3. Точность аппроксимации экспериментальных данных по теплоемкости из [7] (см. табл. 1) разными моделями

Модель	T , К	$100s(\epsilon C_p)$	$100s_{\text{MAD}}(\epsilon C_p)$	$s(\delta C_p)$, Дж/(моль К)	$s_{\text{MAD}}(\delta C_p)$, Дж/(моль К)
Ein	1.1–20.6	0.56	0.76	8.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}
	7.4–348	0.58	0.28	0.079	0.031
EinLT	1.1–20.6	0.56	0.78	8.9×10^{-4}	2.3×10^{-4}
	7.4–348	0.58	0.28	0.078	0.032
EinPoly	1.1–20.6	0.78	1.0	8.9×10^{-4}	3.2×10^{-4}
	7.4–348	0.58	0.23	0.048	0.037
Ein2	200–348	0.23	0.28	0.11	0.15
Poly	298–348	1.1	1.1	0.63	0.65

Таблица 4. Точность аппроксимации экспериментальных данных по теплосодержанию из [8, 9] (см. табл. 1) разными моделями

Модель	T , К	$100s(\epsilon \Delta H)$	$100s_{\text{MAD}}(\epsilon \Delta H)$	$s(\delta \Delta H)$, кДж/моль	$s_{\text{MAD}}(\delta \Delta H)$, кДж/моль
Ein	579–1486	0.22	0.23	0.13	0.15
	1303–2300	0.42	0.55	0.51	0.64
EinLT	579–1486	0.22	0.23	0.14	0.13
	1303–2300	3.6	1.0	6.5	1.1
EinPoly	579–1486	0.40	0.50	0.24	0.29
	1303–2300	0.94	0.91	1.4	1.2
Ein2	579–1486	0.29	0.27	0.16	0.16
	1303–2300	1.5	0.82	2.7	1.2
Poly	579–1486	0.26	0.17	0.087	0.12
	1303–2300	0.57	0.27	0.72	0.39

В табл. 3 и 4 приведена точность аппроксимации экспериментальных данных по изобарной теплоемкости [7] и теплосодержанию [8, 9] различными термодинамическими моделями: как полученными в данной работе, так и взятой из [1]. В случае данных [7] два температурных диапазона соответствуют выборкам, полученных методами изопериболической и адиабатической калориметрии (см. табл. 1).

На рис. 1 и 2 показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных по изобарной теплоемкости и теплосодержанию. Температурные зависимости C_p и $H_T - H_{298.15}$ изображены на рис. 1а и 2а, а соответствующие им диаграммы рассеяния – на рис. 1б и 2б.

Все исходные данные и полученные параметры моделей в виде файлов для программы CpFit, а также программы на языке GNU Octave для построения графиков и таблиц, доступны как Mendeley Data Set, см. <https://doi.org/10.17632/3vkrpz6nfff.1>

Из полученных в данной работе моделей наиболее точной оказалась модель Ein с 9 функциями

Эйнштейна и без полиномиальной части с 18 оптимизируемыми параметрами, причем в ней $\sum_i \alpha_i \gg N_{\text{atoms}} = 3$. Это связано с тем, что без полинома разность $C_p - C_V$, ангармонизм колебаний решетки и рост C_p перед плавлением аппроксимируются функциями Эйнштейна со значениями α_i и θ_i , не имеющими явного физического смысла. Подобное уже наблюдалось ранее для диоксида урана UO_2 [10].

Добавление полиномиальной части в модель EinPoly позволило добиться приближенного выполнения условия $\sum_i \alpha_i \approx N_{\text{atoms}}$ для UB_2 , а также уменьшить число функций Эйнштейна до 5 (а количество параметров модели – до 12, см. табл. 2). Оно также улучшает предельное поведение модели при $T < 1$ К (см. рис. 1а). При этом у моделей Ein и EinPoly сопоставимая точность во всем температурном интервале $T = 1-2300$ К, а различия при $T < 1$ К не оказывают значимого влияния на значения $S_{298.15}^{\circ}$ и $H_T - H_{298.15}$. В случае модели

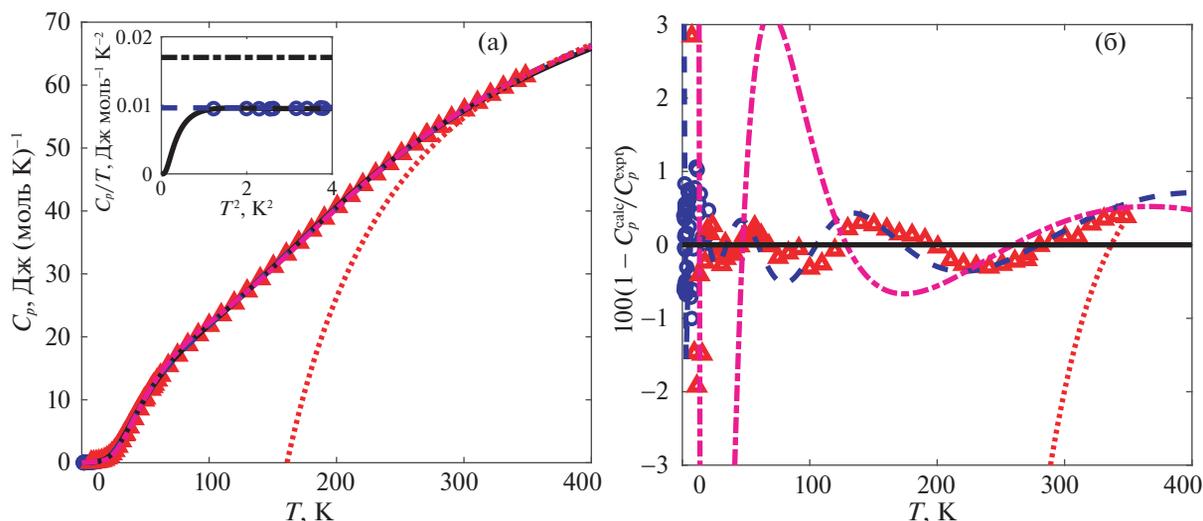


Рис. 1. Результаты аппроксимации экспериментальных значений изобарной теплоемкости UB_2 : а – зависимости C_p от T ; б – зависимости относительных отклонений $\epsilon C_p = 100(C_p^{calc} - C_p^{expt})/C_p^{expt}$ от T . Линии: сплошная, штрих, штрих-пунктир и пунктир – модели Ein, EinPoly, Ein2 и Poly соответственно. Точки – экспериментальные значения C_p из [7]: круги – изопериболическая калориметрия, треугольники – адиабатическая калориметрия.

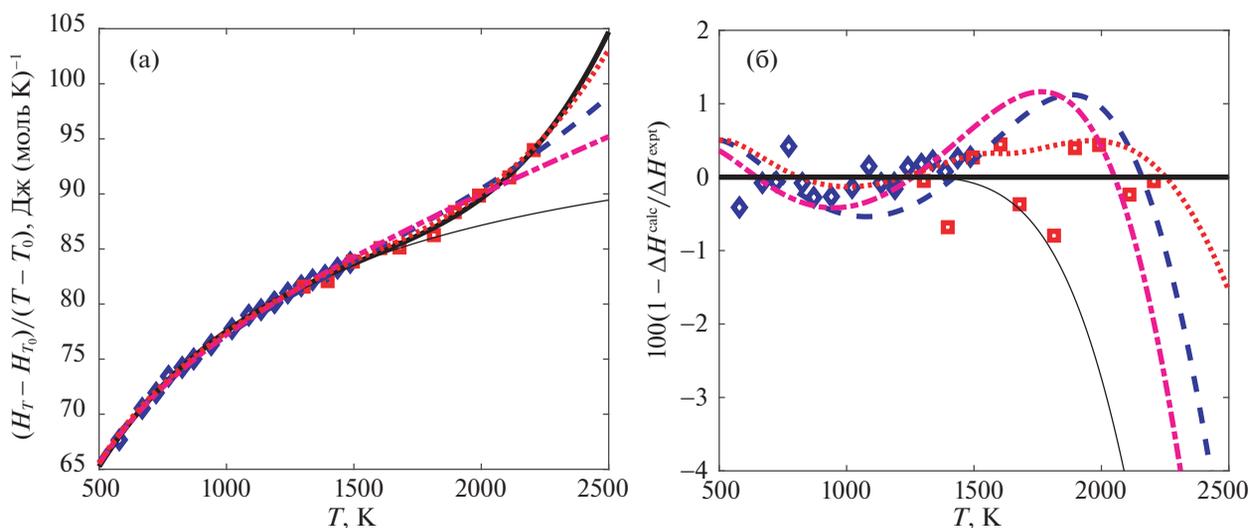


Рис. 2. Результаты аппроксимации экспериментальных значений теплосодержания UB_2 : а – зависимость $\Delta H = (H_T - H_{T_0})/(T - T_0)$ от T , $T_0 = 298.15$ К; б – зависимость относительных отклонений $\epsilon \Delta H = 100(\Delta H^{expt} - \Delta H^{calc})/\Delta H^{expt}$ от T . Линии: толстая сплошная, тонкая сплошная, штрих, штрих-пунктир и пунктир – модели Ein, EinLT, EinPoly, Ein2 и Poly соответственно. Точки – полученные дроб-калориметрией экспериментальные данные: ромбы – из [8], квадраты – из [9].

EinLT приближенное выполнение условия $\sum_i \alpha_i \approx N_{atoms} = 3$ было достигнуто иначе, а именно исключением данных по теплосодержанию с $T > 1486$ К. Это позволило уменьшить количество функций Эйнштейна до 8 (а число параметров – до 16) и привело к снижению точности аппроксимации экспериментальных значений $H_T - H_{298.15}$ из [8] ($T = 1303-2300$ К).

Полученные в данной работе модели Ein, EinLT и EinPoly описывают теплоемкость UB_2 точнее, чем имеющаяся в литературе полиномиальная модель [2], и не уступают ей в точности аппроксимации теплосодержаний, но при этом первые две требуют больше оптимизируемых параметров. Полиномиальная модель из [2] включает всего 12 параметров: по 6 на каждый температурный интервал (см. уравнения (1), (2)). Для

Таблица 5. Термодинамические функции диборида урана UB_2 , рассчитанные на основе модели Ein (см. уравнения (5), (7), (9), (11) и их параметры в табл. 2)

T , К	C_p , Дж/(моль К)	S , Дж/(моль К)	$H - H_0$, Дж/моль	$G - H_{SER}$, Дж/моль
1	9.2×10^{-3}	3.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}	-173315
5	0.051	0.043	0.12	-173315
10	0.13	0.10	0.56	-173316
20	0.79	0.33	4.16	-173317
50	10.30	4.32	157.13	-173374
100	21.89	15.47	994.40	-173867
150	31.03	26.04	2313.5	-174907
200	40.62	36.29	4106.3	-176466
250	49.10	46.29	6355.8	-178532
298.15	55.72 ± 0.16	55.53 ± 0.10	8885.1 ± 17	-180985
300	55.94	55.87	8988.4	-181089
350	61.40	64.92	11926.9	-184111
400	65.83	73.42	15111.3	-187571
500	72.68	88.89	22055.4	-195703
600	77.77	102.6	29589.6	-205291
700	81.67	114.9	37569.9	-216177
800	84.71	126.0	45895.1	-228232
900	87.09	136.1	54489.7	-241347
1000	88.99	145.4	63297.2	-255431
1100	90.52	154.0	72274.8	-270405
1200	91.79	161.9	81391.8	-286204
1300	92.94	169.3	90628.6	-302768
1400	94.11	176.2	99979.9	-320047
1500	95.53	182.8	109459	-337999
1600	97.48	189.0	119103	-356589
1700	100.3	195.0	128985	-375788
1800	104.5	200.8	139214	-395579
1900	110.5	206.6	149945	-415951
2000	118.7	212.5	161380	-436905
2100	129.7	218.5	173772	-458454
2200	143.8	224.9	187417	-480621
2300	161.6	231.6	202657	-503443

проверки возможности уменьшить их число в данной работе была построена упрощенная модель Ein2 с шестью параметрами, включающая две функции Эйнштейна и полиномиальную часть. Ее точность сопоставима с моделями Ein, EinLT и EinPoly при $T = 200\text{--}2000$ К при меньшем

числе параметров. При выходе за этот диапазон ее точность ощутимо ухудшается (см. рис. 1, 2), но выдаваемые ей значения остаются физически корректными.

Табулированные значения термодинамических функций твердого диборида урана UB_2 для

$T = 1\text{--}2300$ К приведены в табл. 5. Они рассчитаны с помощью модели Eip, т.е. модели на основе взвешенной функции Эйнштейна без полиномиальной части, так как она оказалась точнее остальных, в том числе описанной в [2] полиномиальной модели. Значения $C_{p,298.15}^{\circ}$, $S_{298.15}^{\circ}$ и $H_T - H_{298.15}$, полученные из всех четырех построенных в данной работе моделей, совпадают в пределах их доверительных интервалов. Они также согласуются с данными [7].

Таким образом, термодинамические модели на основе взвешенной суммы функций Эйнштейна позволяют аппроксимировать экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию твердого диборида урана во всем интервале температур (1–2300 К). Добавление полиномиальной части вида $AT + BT^4$ в зависимость $C_p(T)$ не повышает точность аппроксимации, но уменьшает число параметров модели, позволяет добиться приблизительного выполнения соотношения $\sum_{i=1}^m \alpha_i = N_{\text{atoms}}$, а также улучшает предельное поведение функции $C_p(T)$ при $T \rightarrow 0$ К. Упрощенная термодинамическая модель с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью пригодна для использования при $T = 200\text{--}2000$ К, дает физически корректные значения теплоемкости при экстраполяции в области высоких и низких температур, а также точные значения $C_{p,298.15}^{\circ}$, $S_{298.15}^{\circ}$ и $H_T - H_{298.15}$. Ее преимущества по сравнению с полиномиальной моделью авторов [2] – в 2 раза меньше параметров, отсутствие кусочно заданных функций, а также физически корректное поведение при экстраполяции в область низких температур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00575) и частично в рамках темы “Химическая термодинамика” (121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J., Middleburgh S., Abram T. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 529. ID 151891. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151891>
2. Chevalier P.Y., Fischer E. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 288. № 2. P. 100. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00713-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00713-3)
3. Chase M.W., Ansara I., Dinsdale A. et al. // Calphad. 1995. V. 19. № 4. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(96\)00002-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00002-8)
4. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
5. Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. // Phys. Chem. Minerals. 2013. V. 40. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0562-4>
6. Bigdeli S., Chen Q., Selleby M. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. № 6. P. 832. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0679-3>
7. Flotow H.E., Osborne D.W., O'Hare P.A.G. et al. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 583. <https://doi.org/10.1063/1.1672038>
8. Fredrickson D.R., Barnes R.D., Chasanov M.G. et al. // High Temp. Sci. 1969. V. 1. P. 373.
9. Fredrickson D.R., Barnes R.D., Chasanov M.G. // High Temp. Sci. 1970. V. 2. P. 299.
10. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
11. Voskov A.L., Voronin G.F., Kutsenok I.B., Kozin N.Yu. // Calphad. 2019. V. 66. ID 101623. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.04.008>

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 542.943-92

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА ЙОДОМ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 г. В. М. Фомин^а, Н. Н. Шуклина^{а,*}^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 11.04.2022 г.

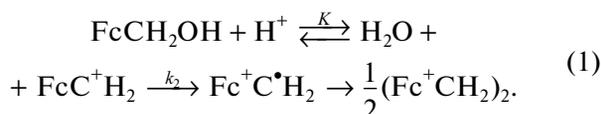
Принята к публикации 15.04.2022 г.

На основании результатов исследования кинетики и механизма окисления ферроценилметанола FcCH_2OH йодом в протонных и апротонных растворителях установлено, что способность I_2 выступать в роли окислителя в отсутствие и в присутствии сильной кислоты HClO_4 и возможность образования катиона ферроцена при протонировании FcCH_2OH обуславливают характерные особенности окисления металлокомплекса как в сравнении с его же окислением *n*-хиноном, проявляющим окислительные свойства только в присутствии кислот, так и в сравнении с окислением йодом ферроцена, не содержащего функциональных групп, способных протонироваться.

Ключевые слова: ферроценилметанол, ферроцен, йод, *n*-хинон, кислота, окисление, протонирование, карбокатион, редокс-изомерия, механизм

DOI: 10.31857/S0044453722100090

Изучению механизмов окисления ферроцена и его производных с различными функциональными группами окислителями различной природы, включая кислород и гидропероксиды [1], *орто*- и *пара*-хиноны [2] и I_2 [3–6] посвящено значительное число работ. Особенность окисления металлокомплексов (МК) этими окислителями (за исключением I_2) — как правило, необходимость участия сильной кислоты в этих процессах для повышения скорости реакции, роль которой сводится к увеличению стандартного редокс-потенциала окислителя. Присутствие кислоты приводит также к протонированию МК с образованием соответствующих катионов ферроцена в результате редокс-изомерии образующихся ферроценилкарбениевых или ацильных ионов [7–11], что на примере ферроценилметанола FcCH_2OH можно проиллюстрировать уравнением:



В результате этого происходит наложение процесса протонирования МК на процесс его окисления, которое усложняет как механизм реакции, так и кинетические уравнения, описывающие его, что убедительно показано в работе [12], по-

священной окислению FcCH_2OH *n*-хиноном, в которой проанализировано влияние протонирования МК на скорость его окисления. Согласно [12], каждый из этих процессов оказывает влияние на скорость протекания другого, причем степень влияния зависит прежде всего от сольватирующих свойств используемых растворителей — диоксана, ацетонитрила, этанола, ДМФА и др., их способности к прямому взаимодействию с FcC^+H_2 и соотношения начальных концентраций FcCH_2OH и НХ, влияющих в совокупности на выход карбокатиона и его способность к редокс-изомерии, вероятность которых в диоксане оказалась значительно выше, чем во всех остальных указанных растворителях. О влиянии протонирования FcCH_2OH на скорость его окисления *n*-хиноном свидетельствует экстремальный характер зависимости скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации МК в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HClO}_4]_0$, которая повторяет экстремальную зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$, полученную при протонировании МК в тех же условиях. Причина экстремального характера указанных зависимостей в первом случае — полное израсходование кислоты на протонирование МК по мере роста его концентрации, в результате чего *n*-хинон теряет свои окислительные свой-

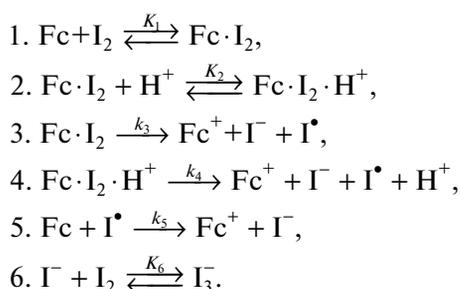
ства, во втором – стабилизация образовавшегося карбокатиона FcC^+H_2 за счет координации с материнским соединением, учет которой при анализе схемы протонирования FcCH_2OH приводит к следующему уравнению для скорости редокс-изомерии карбокатиона $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ [12]:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = \frac{k_2 K [\text{H}^+]_0 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{\text{H}_2\text{O} + K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K K_a [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0^2}, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости редокс-изомерии FcC^+H_2 ; K и K_a – константы равновесия стадий протонирования FcCH_2OH и образования комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$ соответственно. При малых концентрациях FcCH_2OH уравнение (2) в трансформированном виде описывает восходящую ветвь зависимости, при больших – нисходящую.

Представляло определенный интерес изучить влияние протонирования FcCH_2OH на процесс его окисления йодом, который в отличие от *n*-хинона, способного выступать в роли окислителя только в присутствии сильных кислот (стандартный редокс-потенциал $\phi_0 = 0.72$ В [2]), может проявлять свои окислительные свойства как в отсутствие кислоты, так и в ее присутствии. Это убедительно было показано при изучении процесса окисления ферроцена в различных растворителях, скорость реакции в которых увеличивалась по мере роста их диэлектрической проницаемости, а именно в ряду: $\text{Diox} < \text{EtOH} < \text{MeCN}$, причем ускорение процесса под действием HClO_4 рассматривается как специфический кислотный катализ (вопрос о влиянии кислоты на редокс-потенциал I_2 пока остается открытым), что иллюстрируется схемой [6]:

Схема 1



Здесь $\text{H}^+ = \text{HX}$. В этаноле и ацетонитриле кислоты HClO_4 и HI полностью диссоциированы, а в диоксане находятся в виде сольватно-разделенной ионной пары [13]. В соответствии со схемой 1 и данными [6], основной продукт реакции ферроцена с I_2 при избытке последнего – трийодид ферроцена. При окислении алкильных произ-

водных ферроцена состав аниона в образующемся продукте реакции не меняется. Если же заместитель в ферроцене является сильным акцептором электронов, как в ацетилферроцене, продукт реакции – пентайодид ферроцена [14]. Речь идет о твердом продукте, однако не факт, что в растворе состав аниона I_3^- остается неизменным, поскольку велика вероятность его диссоциации с образованием I_3^- , вследствие того, что энергия связи первой молекулы I_2 с I^- существенно выше, чем второй [15]. Приведенная схема может быть распространена и на окисление ферроценилметанола, в котором заместитель по своей электронно-донорной способности практически не отличается от атома водорода. Для сравнения отметим, что продукт окисления FcCH_2OH *n*-хиноном в присутствии хлорной кислоты – соль ферроцена $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{ClO}_4^-$, продукт восстановления *n*-хинона в этих условиях – гидрохинон [2, 12]. Совершенно очевидно, что механизм окисления FcCH_2OH йодом в присутствии кислоты должен учитывать не только аналогичные стадии приведенной схемы, но и образование катиона ферроцена в результате протонирования МК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 200–1100 нм в атмосфере аргона на спектрометре Shimadzu UV-1800 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра.

Для проведения опытов готовили концентрированные растворы реагентов в ампулах, заполненных аргоном, после чего раствор ферроценилметанола переносили в кювету и разбавляли тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимали фоновый спектр. После этого в кювету вводили капилляр, через который раствор продували аргоном в течение 3 мин. Не прерывая барботаж, в кювету вводили необходимое количество либо раствора йода, либо смеси I_2 с HClO_4 , капилляр вынимали, кювету изолировали от воздуха, и этот момент времени принимали за начало реакции. Время появления максимума на полосе поглощения катиона ферроцена после смешения реагентов принимали за время реакции (8–10 с) – первая точка на кинетической кривой в координатах $A-t(c)$, для построения которой с интервалом в 15–20 с снимали следующие спектры раствора в течение 3 мин. Далее по кинетической кривой рассчитывали начальную скорость реакции для конкретных концентраций реагентов. Примеры кинетических кривых приведены при обсуждении результатов исследований.

Необходимо отметить, что при окислении FcCH_2OH йодом в присутствии кислоты фиксируется суммарная полоса поглощения катионов ферроцена $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH}$ и $(\text{Fc}^+\text{CH}_2)_2$ поскольку они имеют полосы поглощения с близким значением $\lambda_{\text{max}} = 626\text{--}628$ нм.

Использованные растворители квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.” дополнительной очистке не подвергали. Ферроценилметанол был предоставлен ООО “СИНОР”, за что авторы выражают свою благодарность его научному руководителю А.Н. Татарникову.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и следовало ожидать, кинетические закономерности окисления FcCH_2OH йодом в отсутствие кислоты аналогичны установленным для окисления ферроцена, т.е. наблюдается первый порядок процесса по концентрациям обоих реагентов при их малых значениях (рис. 1) и увеличение скорости реакции в том же ряду растворителей, что и при окислении ферроцена. Стремление скорости реакции к максимальному значению $W_{\text{Fc}^+\text{max}}$ при больших концентрациях реагентов (FcCH_2OH) свидетельствует о протекании реакции через стадию образования молекулярного комплекса $\text{FcCH}_2\text{ONI}_2$ по аналогии с комплексом $\text{Fc}\cdot\text{I}_2$ в схеме 1. Отметим, что наличие заместителя в МК и его способность к специфическому взаимодействию с растворителями обуславливают более низкую скорость реакции с I_2 по сравнению с ферроценом за счет влияния электронного и стерического факторов заместителя.

В присутствии кислоты картина процесса существенно меняется, на что указывает прежде всего прямо противоположное влияние природы растворителя на скорость реакции, которая характеризуется рядом: $\text{Diox} > \text{EtOH} > \text{MeCN}$, что следует из сравнения интенсивностей полос поглощения катиона ферроцена и кинетических кривых его накопления в этих растворителях (рис. 2).

Причина такой инверсии обусловлена тем, что в диоксане начинает доминировать процесс образования катиона ферроцена за счет протонирования FcCH_2OH , в то время как в этаноле этот процесс не играет существенной роли, и образование катиона ферроцена происходит в результате реакции МК с I_2 , протекающей с меньшей скоростью, чем процесс его протонирования в диоксане. В ацетонитриле выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании FcCH_2OH не меньше, чем в диоксане [9], однако он не склонен к редокс-изомерии вследствие неспецифической сольватации [10]. Но его образование приводит к снижению текущей концентрации МК и, как

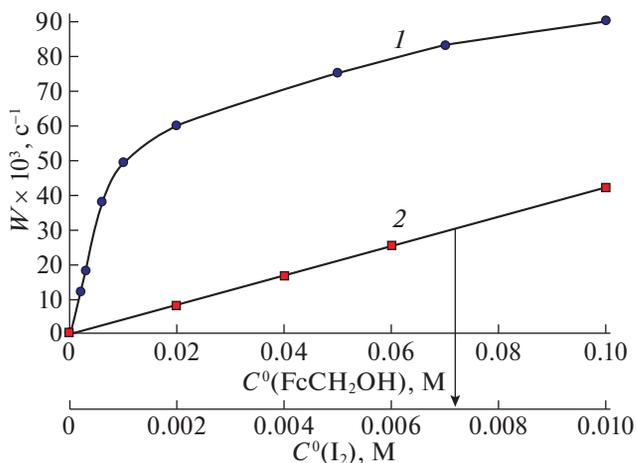


Рис. 1. Влияние концентрации FcCH_2OH (1) и I_2 (2) на скорость окисления МК в ацетонитриле; $C_{\text{I}_2}^0$ (1) = 0.001 М, $C_{\text{МК}}^0$ (2) = 0.002 М, $T = 23^\circ\text{C}$.

следствие, к падению скорости реакции с I_2 (рис. 3). В пользу этого свидетельствуют и приведенные на рис. 3 зависимости скорости образования катиона ферроцена $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ при взаимодействии FcCH_2OH с I_2 от концентрации последнего в присутствии HClO_4 в ацетонитриле и диоксане. В первом из этих растворителей, несмотря на его высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 36.5$) значение $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ существенно ниже, чем во втором ($\epsilon = 2$), причем зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{I}_2]_0)$ в ацетонитриле выходит из начала координат, а в диоксане — из некоторой точки на координате скоростей, которая характеризует скорость редокс-изомерии катиона FcC^+H_2 в условиях проведения реакции, иллюстрируя тем самым, наряду с приведенными выше данными, влияние процесса протонирования МК на скорость его окисления йодом.

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации кислоты в указанных растворителях, приведенная на рис. 4, указывает на то, что при небольших значениях последней, она описывается уравнением:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+} + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0, \quad (3)$$

где W_{Fc^+} — скорость реакции в отсутствие кислоты, которое при постоянстве концентрации МК и I_2 принимает вид:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+} + a[\text{H}^+]_0. \quad (4)$$

В диоксане $W_{\text{Fc}^+} \approx 0$, в этаноле и ацетонитриле $W_{\text{Fc}^+} > 0$, что находит свое отражение в характере

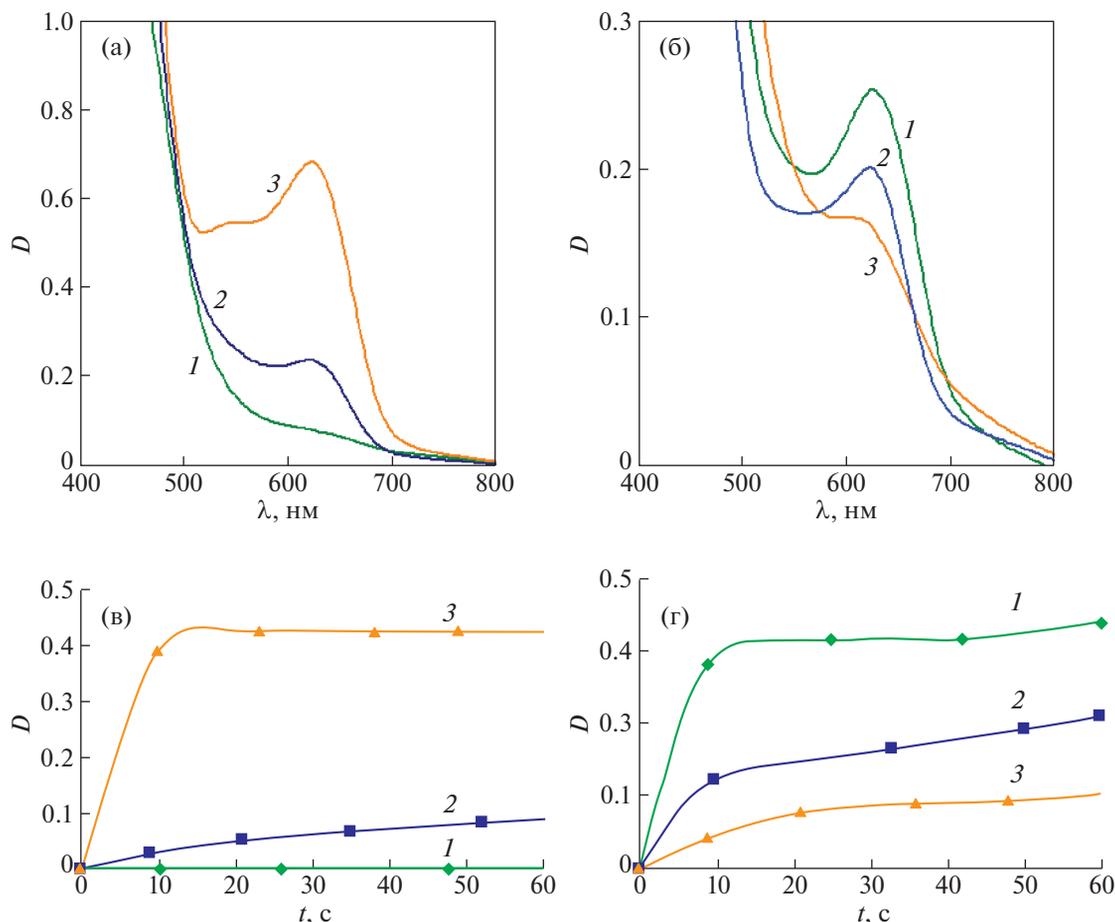


Рис. 2. Электронные спектры и кинетические кривые образования катиона ферроценя при окислении FcCH_2OH йодом в отсутствие HClO_4 (а) и в ее присутствии (б) в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3); $C_{\text{МК}}^0 = 0.002 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0 = 0.1 \text{ M}$.

зависимостей $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ в этих растворителях.

При больших концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+\text{max}}$, что указывает на протекание реакции через стадию образования комплекса $\text{FcCH}_2\text{OH}\cdot\text{I}_2\text{H}^+$.

Как уже отмечалось выше, влияние процесса протонирования FcCH_2OH на его окисление *n*-хиноном наиболее наглядно проявляется в экстремальном характере зависимости $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, полученной в диоксане в условиях, когда $[\text{МК}]_0 \gg [\text{HX}]_0$ (рис. 5, кривая 1 [12]). В этой связи логично исследовать, как процесс протонирования МК влияет на его окисление йодом в тех же условиях. Полученный результат (рис. 5, кривая 2) свидетельствует о том, что зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, при использовании I_2 в каче-

стве окислителя не является экстремальной, обнаруживая четкую тенденцию к увеличению скорости накопления катиона ферроценя с ростом концентрации МК. Наблюдаемое различие в характере приведенных зависимостей обусловлено различием в свойствах используемых окислителей – при избытке концентрации МК по сравнению с концентрацией кислоты последняя полностью расходуется на его протонирование до карбокатиона, в результате чего *n*-хинон теряет свои окислительные свойства, в то время как I_2 способен окислять МК и в отсутствие HX . Образовавшийся при протонировании МК карбокатион FcC^+H_2 в этих условиях не способен к редокс-изомерии [12] вследствие его стабилизации за счет координации с материнским соединением.

При избытке кислоты по сравнению с МК, последний протонируется с образованием карбокатиона FcC^+H_2 , который в диоксане изомеризуется в катион ферроценя. Однако образование

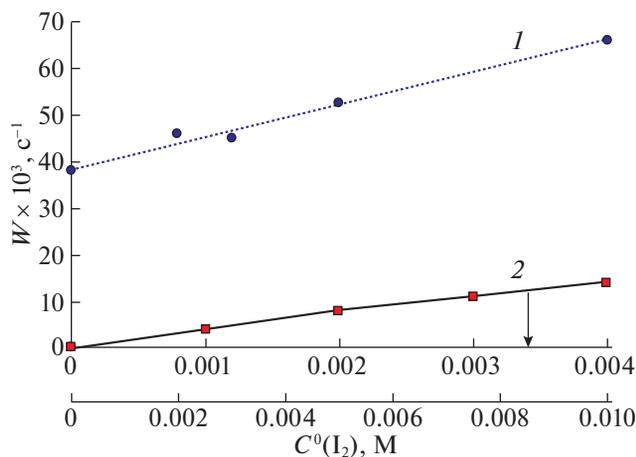


Рис. 3. Влияние концентрации I_2 на скорость окисления $FcCH_2OH$ в присутствии $HClO_4$ в диоксане (1) и ацетонитриле (2); $C_{MK}^0(1) = 0.01 M$, $C_{MK}^0(2) = 0.002 M$, $C_{HClO_4}^0(1,2) = 0.1 M$.

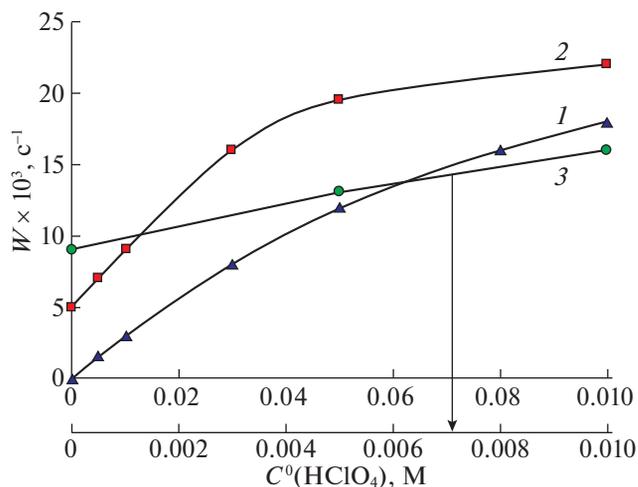


Рис. 4. Влияние концентрации $HClO_4$ на скорость окисления $FcCH_2OH$ йодом в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3); $C_{MK}^0 = 0.002 M$, $C_{I_2}^0 = 0.004 M$.

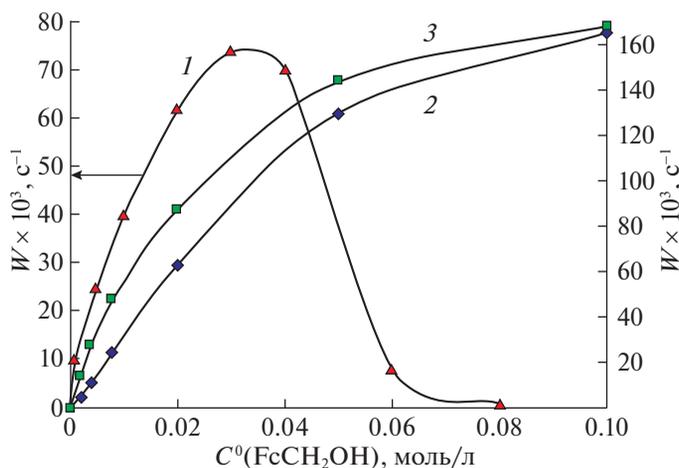


Рис. 5. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации ферроценилметанола при его окислении *p*-хиноном (1) и йодом (2, 3) в диоксане; $C_{HClO_4}^0(1,2) = 0.001 M$, $C_{HClO_4}^0(3) = 0.1 M$, $C_{ПХ}^0 = 0.005 M$, $C_{I_2}^0 = 0.004 M$.

аниона Γ^- при окислении $FcCH_2OH$ йодом (чему способствуют высокие концентрации МК и НХ) приводит к нейтрализации $FcCH_2OH$, что снижает выход катиона ферроцена при его редокс-изомерии и, как следствие, уменьшает вклад процесса протонирования МК в общую скорость накопления катиона ферроцена $W_{Fc^+H^+}$. Зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([MK]_0)$, полученная в этих условиях (рис. 5, кривая 3), характеризуется закономерной тенденцией к увеличению скорости накопления катиона ферроцена с ростом концентрации МК, как и зависимость (2), и близким с ней значением

этой скорости при больших концентрациях $FcCH_2OH$ за счет равенства концентраций I_2 , которые при избытке МК и определяют эти значения. В указанных условиях продуктом окисления МК скорее всего является не трийодид ферроцена, а его йодид, что подробно обсуждалось в работе [6]. При небольших концентрациях $FcCH_2OH$ скорость реакции $W_{Fc^+H^+}$ (3), заметно выше скорости $W_{Fc^+H^+}$ (2).

На основании приведенных выше результатов исследований и установленных ранее механизмов окисления ферроцена йодом и протонирова-

ния FcCH_2OH можно предложить следующую схему окисления данного МК йодом в кислой среде (безотносительно природы используемого растворителя, что позволяет сделать ее кинетический анализ более полным):

Схема 2

1. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2$ (KK_1),
2. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+$ (KK_2),
3. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_3} \text{FcCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \xrightarrow{k_4} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- + \text{I}^\bullet$,
5. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- + \text{I}^\bullet + \text{H}^+$,
6. $\text{FcCH}_2^+ \xrightarrow{k_6} \text{FcCH}_2^\bullet \rightarrow \frac{1}{2}(\text{FcCH}_2)_2$,
7. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{I}^\bullet \xrightarrow{k_7} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^-$,
8. $\text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- \xrightarrow{k_8} \text{FcCH}_2\text{I}$,
9. $\text{I}^- + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_9} \text{I}_3^-$.

Здесь $\text{H}^+ = \text{HX}$. Схема 2 справедлива при любом соотношении начальных концентраций HX и МК. Принимается, что конечным продуктом окисления FcCH_2OH йодом при его избытке относительно МК является триодид ферроцена, как и при окислении ферроцена.

В соответствии со схемой 2, образование катиона ферроцена происходит в результате протонирования FcCH_2OH и его окисления йодом, общая скорость которого $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ равна

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 + W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = k_6[\text{FcCH}_2^+] + k_4[KK_1] + k_5[KK_2] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] =$$

$$= k_6[\text{FcCH}_2^+] + k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2] + k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet]. \quad (5)$$

Конечный вид уравнения (5) зависит от соотношения начальных концентраций реагентов, влияющего на баланс их концентраций. При множестве вариантов этих соотношений, рассмотрим два из них, которые имеют принципиальное значение.

Вариант 1

$$[\text{MK}]_0 \gg [\text{HX}]_0, \quad [\text{I}_2]_0 = \text{const} > [\text{HX}]_0,$$

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2^+] + [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] = (6)$$

$$= [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2^+] + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+],$$

концентрацию FcCH_2^+ найдем из условия стационарности:

$$\frac{d[\text{FcCH}_2^+]}{dt} = k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+] - k_{-3}[\text{FcCH}_2^+][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{FcCH}_2^+] - k_8[\text{FcCH}_2^+][\text{I}^-] = 0. \quad (7)$$

Тогда

$$[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}. \quad (8)$$

Подставляя выражение (8) в соотношение (6), найдем текущую концентрацию H^+ и далее скорость реакции для каждого из маршрутов:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]_0}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}}. \quad (9)$$

Отсюда

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = k_6[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_6k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]} = \frac{k_6k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{(k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-])} \times \frac{1}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}} \quad (10)$$

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2] + k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] = 2k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{2k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}}. \quad (11)$$

Коэффициент “2” в уравнении (11) появляется за счет учета реакции FcCH_2OH с атомом йода

(схема 2, реакция 7), концентрация которого принималась стационарной. Уравнения (10) и (11) свидетельствуют о том, что каждый из процессов протонирования и окисления МК оказывает существенное влияние на скорость протекания другого, что обусловлено их конкуренцией за кислоту при ее недостатке, притом, что I_2 способен

окислять $FcCH_2OH$ и без участия кислоты, хотя и с меньшей скоростью, и это служит подтверждением приведенных выше экспериментальных данных.

Общая скорость накопления катиона ферроцена будет равна

$$W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+H^+}^1 + W_{Fc^+H^+}^2 = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-])} \times$$

$$\times \frac{1}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2OH]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]} +$$

$$+ 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2OH]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]}}$$
(12)

Уравнение (12) описывает зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([FcCH_2OH]_0)$ в диоксане. При низких концентрациях МК оно преобразуется в уравнение (в котором второе слагаемое не учитывается):

$$W_{Fc^+H^+} = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-])} + 2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0,$$
(13)

свидетельствующее о первом порядке процесса по концентрации $FcCH_2OH$. При больших концентрациях $FcCH_2OH$ значение $[H^+] \rightarrow 0$, и образование катиона ферроцена будет происходить только по реакции МК с I_2 без участия кислоты:

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0$$
(14)

Это должно проявиться в уменьшении углового коэффициента с ростом концентрации МК, что в действительности наблюдается на кривой 2 рис. 5.

В этаноле и ацетонитриле $W_{Fc^+H^+}^1 = 0$ и $W_{Fc^+H^+}^2 = W_{Fc^+H^+}^1$, при этом в ацетонитриле скорость реак-

ции будет описываться, как и в диоксане, уравнением (14), в этаноле — следующим уравнением:

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0}$$
(15)

Вариант 2

$$[HX]_0 > [МК]_0 > [I_2]_0.$$

Для расчета скорости суммарного процесса используется то же самое уравнение (5). Выражения для стационарных концентраций $FcCH_2OH$ и I^+ остаются также неизменными. Текущая концентрация I_2 находится из выражения:

$$[I_2]_0 = [I_2] + K K_1 + K K_2 + I_3^- =$$

$$= [I_2] + K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2] +$$

$$+ K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2] [H^+]_0 + K_9 [I_2] [I^-],$$
(16)

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + K_1 [FcCH_2OH]_0 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0 + K_9 [I^-]},$$
(17)

что, с учетом изложенного выше, приводит к следующим уравнениям для $W_{Fc^+H^+}^1$ и $W_{Fc^+H^+}^2$:

$$W_{Fc^+H^+}^1 = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]},$$
(18)

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = \frac{2(k_4K_1 + k_5K_1K_2[\text{H}^+]_0)[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0 + K_9[\Gamma^-]} \quad (19)$$

При небольших концентрациях I_2 последним слагаемым в знаменателе уравнения (19) можно пренебречь.

Полученные уравнения показывают, что при достаточно больших концентрациях кислоты процессы окисления и протонирования МК протекают независимо друг от друга, если сравнивать эти уравнения с уравнениями (10) и (11), полученными в условиях, когда $[\text{МК}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$.

В этаноле и ацетонитриле $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 0$. Уравнение (19) справедливо для всех используемых растворителей. Логично, что аналогичное уравнение описывает скорость окисления ферроцена йодом в идентичных условиях. При больших концентрациях кислоты уравнение (19) преобразуется в уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.1} = 2k_5[\text{I}_2]_0 = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.1\text{max}} \quad (20)$$

При малых концентрациях FcCH_2OH оно преобразуется в уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.2} = \frac{2(k_4 + k_5K_2[\text{H}^+]_0)[\text{I}_2]_0}{1 + K_2[\text{H}^+]_0}, \quad (21)$$

которое упрощается до уравнения (20), если концентрация НХ велика.

В заключение подчеркнем, что полученные данные свидетельствуют о характерных особенностях окисления FcCH_2OH йодом как в сравнении с окислением ферроцена этим же окислителем, так и в сравнении с его окислением *n*-хиноном, способным проявлять свойства окислителя только в присутствии сильных кислот. Этот вывод можно распространить и на окисление ферроцена с другими функциональными группами, протонирование которых также приводит к образованию ферроценилкарбениевых ионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fomin V., Shirokov A., Kochetkova K. Oxidation of Derivants of Ferrocene by Molecular Oxygen and Peroxides. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 361 p.
2. Фомин В.М., Галкина М.С., Ключевский К.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1644 <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100104>
3. Савицкий А.В., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 119.
4. Salman H.M.A., Mahmoud M.R., Abou-El-Wafa M.H.M. // Inorg. Chem. Comm. 2004. № 7. P. 1209. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.07.023>
5. Logan S.R., Welsh M.R. // Z. Phys. Chem. 1986. V. 148. № 2. P. 215. <https://doi.org/10.1524/zpch.1986.148.2.215>
6. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010095>
7. Rinehart K.L.Jr., Michejda C.J., Kittle P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3162. <https://doi.org/10.1021/ja01521a082>
8. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. 544 с.
9. Фомин В.М., Широков А.Е. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 89. Вып. 5. С. 1782; <https://doi.org/10.1134/S1070363209050119>
10. Фомин В.М., Кочеткова К.С., Ключевский К.В. // Там же 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805.
11. Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090071>
12. Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 7. С. 1078. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2107012X>
13. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 61.
14. Несмеянов А.Н., Кочеткова Н.С., Материкина Р.Б., Палицын Н.П. и др. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 378.
15. Check C.E., Faust T.O., Baily Y.M. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 34. P. 8111 (DOI:) (all data). <https://doi.org/10.1021/jp0119451>

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.124

**СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**© 2022 г. А. Л. Кустов^{a,b,*}, С. Ф. Дунаев^b, Т. Салми^c^a Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия^c Университет Або Академи, Турку, Финляндия

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Исследованы каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе палладия и неблагородного металла — серебра или меди — в селективном гидрировании пиридина и его производных с образованием пиперидина и его производных. Установлено, что эффект увеличения активности биметаллических наночастиц связан с малым размером частиц (2–3 нм) по сравнению с монометаллическим палладиевым катализатором; конверсия пиридина достигает 99% при селективности по пиперидину 99% в мягких условиях (60°C, давление H₂ 70 атм).

DOI: 10.31857/S0044453722100132

Разработка эффективных каталитических систем для переработки сырья, содержащего азотистые гетероциклические соединения, в частности, катализаторов и способа переработки пиридина и его производных в ценные продукты — гидрированные гетероциклические соединения имеет важное практическое значение [1–4]. Пиперидин как продукт гидрирования пиридина и его производные востребованы в производстве лекарств и других ценных продуктов, а также в последнее время — в качестве соединений для получения ионных жидкостей и материалов для хранения водорода [5–8]. Пиридин и его производные — доступные соединения, получаемые при переработке каменного угля и нефтепродуктов, например, циклизацией ацетиленовых соединений в присутствии аммиака.

Катализаторами гидрирования ненасыщенных соединений служат благородные металлы, нанесенные на носители с развитой удельной поверхностью [9–29]. Для гидрирования пиридина и его производных используют гомогенные катализаторы и металлокомплексы на основе благородных металлов, однако, их существенный недостаток — трудность отделения от реакционной среды (продукта) и невозможность повторного использования. Известен способ гидрирования пиридина и его производных с использованием катализаторов, содержащих наночастицы кобальта, это единственный пример использования неблагородных металлов в каталитическом гид-

рировании пиридина и его производных [30]. Недостаток указанного способа — недостаточно высокая стабильность катализатора, который теряет свою активность в нескольких последовательных циклах вследствие спекания и укрупнения наночастиц кобальта.

Гетерогенно-каталитическое гидрирование пиридина и его производных преимущественно проводится с использованием катализаторов на основе благородных металлов [31]. Например, в работе [32] описаны катализаторы на основе рутения (2.5 мас. %) на мезопористом углеродном носителе, допированном азотом, которые исследованы в гидрировании хинолина при 40°C и 10 атм H₂. Частота оборотов для этого катализатора (ТОФ) составила 71.0 ч⁻¹. Rh- и Ru-катализаторы показали высокую активность лишь при содержании благородного металла не ниже 10 мас. % [33].

Большое число различных моно-, би- и триметаллических катализаторов (более 70 систем) на оксидных носителях были испытаны в гидрировании пиридина и хинолина [34].

Наночастицы родия размером ~1.5 нм, нанесенные на оксид алюминия, также активны в гидрировании пиридина [35]. Pd/C-, Pt/C- и Rh/C-катализаторы с высоким содержанием металлов были изучены в гидрировании пиридинов водородом, выделяющимся через мембрану при in-situ электролизе воды (30–80 атм, 60–80°C) [36, 37]. Однако, производительность системы была очень низкой, поскольку скорость гидрирования опре-

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования пиридина в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd, Pd–Ag и Pd–Cu, нанесенные на оксид алюминия (60°C, давление H₂ 70 атм)

Катализатор	Конверсия пиридина, %	Селективность по пиперидину, %
1%Pd/Al ₂ O ₃ (образец сравнения)	85	87
0.5%Pd–1%Ag/Al ₂ O ₃	99	99
0.5%Pd–1%Cu/Al ₂ O ₃	97	99

делялась скоростью доставки водорода к катализатору, который был размещен на поверхности картриджа. Наиболее эффективен способ гидрирования пиридинов с использованием палладиевых катализаторов на углеродных носителях, свойства которых изучены в гидрировании арилпиридинов различного строения [38]. Максимальная селективность по фенилпиперидину в гидрировании фенилпиридина составила 96% при конверсии последнего 87%.

Следует отметить, что большинство известных катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений, в том числе перечисленные выше катализаторы, легко отравляются соединениями азота [39] и очень дороги, поскольку содержат значительные количества дорогостоящих металлов (от 2 до 10 мас. %).

Известно, что использование гибридных или композитных материалов дает эффект синергизма [40–49]. Эффекты синергизма наблюдаются в том числе для биметаллических систем, что позволяет в ряде случаев достичь лучшей дисперсности активного металла и улучшить активность в каталитических процессах. Так, применение биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы палладия и второго металла (медь, серебро), нанесенные на оксид алюминия, позволяет проводить процесс более эффективно.

Цель настоящей работы – создание эффективного катализатора для гидрирования пиридина и его производных, позволяющего повысить селективность процесса при сохранении высокой конверсии гетероциклического соединения, а также удешевить проведение процесса за счет снижения стоимости каталитической системы и повысить стабильность катализатора в последовательных циклах гидрирования пиридина и его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали γ -оксид алюминия с удельной поверхностью 180 м²/г (Рязанский НПЗ). Медь или серебро

(1 мас. %) наносили на оксид алюминия, предварительно высушенный на воздухе при 100°C в течение 2 ч методом пропитки водным раствором нитрата меди или серебра с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч в токе воздуха и восстановления в токе водорода при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl₂ с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C. Селективное гидрирование пиридина и его производных проводили в изотермическом режиме во встряхивающем реакторе при 60°C на катализаторах, содержащих наночастицы Pd (катализатор сравнения), Pd–Ag и Pd–Cu, нанесенных на оксид алюминия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для достижения поставленной задачи предложен катализатор для гидрирования пиридина и его производных, содержащий биметаллические наночастицы палладия-меди или палладия-серебра со средним размером 2–3 нм на носителе – оксиде алюминия. Содержание палладия составляет 0.5 мас. %, т.е. в 2–10 раз ниже, чем в известных из литературы системах. Следует отметить, что в литературе и патентах отсутствуют примеры, иллюстрирующие применение биметаллических наночастиц, нанесенных на оксид алюминия, для гидрирования пиридина и его производных.

Синтезированные биметаллические катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, характеризуются более высокой активностью в селективном гидрировании пиридина и его производных молекулярным водородом по сравнению с монометаллическим катализатором, нанесенным на оксид алюминия (табл. 1). Металлические частицы палладия ответственны за активацию пиридина и его производных и активацию водорода. Таким образом, частицы Pd–Cu и Pd–Ag проявляют синергетический эффект при селективном гидрировании пиридина и его производных.

Максимальная активность в жидкофазном гидрировании пиридина и его производных (60°C, давление H₂ 70 атм) наблюдалась для катализатора с размером нанесенных биметаллических наночастиц 2–3 нм. Эта взаимосвязь объяснена наличием низкокоординированных атомов палладия, которые служат активными центрами для активации водорода и адсорбции гетероциклического соединения. Более высокая активность катализаторов, модифицированных серебром и медью, объясняется также более высокой дисперсностью и малым размером частиц палладия, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии: размеры частиц 2–3 нм для модифицированных ката-

Таблица 2. Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования гетероциклических соединений в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd–Ag, нанесенные на оксид алюминия (60°C, давление H₂ 70 атм)

Гетероциклическое соединение	Конверсия гетероциклического соединения, %	Селективность по полностью гидрированному соединению, %
2-Гидроксиэтилпиридин	98	97
2,4-Лутидин	99	99
2-Метилхинолин	99	99
1-Пирролидиноциклопентен-2	98	98
n-Изопропилиндол	97	96
Индол	99	99

лизаторов и 5–10 нм для немодифицированных катализаторов.

Было исследовано гидрирование других гетероциклических соединений, в том числе 2-гидроксиэтилпиридина, 2,4-лутидина, 2-метилхинолина, 1-пирролидиноциклопентена-2, n-изопропилиндола и индола на катализаторе 0,5%Pd–1%Ag/Al₂O₃. Полученные данные, представленные в табл. 2, также продемонстрировали высокую эффективность биметаллического катализатора, сравнимую с его активностью в гидрировании пиридина (табл. 1).

Таким образом, разработан эффективный катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных на основе биметаллических наночастиц палладия, нанесенных на оксид алюминия, содержащий предварительно сформированные наночастицы меди или серебра на носителе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-978).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
2. *Zeolites and Zeolite-like Materials*, Ed. by *B.F. Sels, L.M. Kustov*. Elsevier, 2016. P. 1–459.
3. *Kustov L.M., Beletskaya I.P.* // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2004. V. 48 (6). P. 3.
4. *Shesterkina A.A., Kustov L.M., Strelakova A.A. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10 (10). P. 3160.
5. *Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84 (8). P. 875.
6. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 169. P. 94.
7. *Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33 (11). P. 2721.
8. *Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S. et al.* // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
9. *Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2003. V. 198 (1–2). P. 377.
10. *Tarasov A.L., Isaeva V.I., Tkachenko O.P. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 176. P. 101.
11. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // J. Petroleum Sci. Eng. 2019. V. 180. P. 773.
12. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019 (26). P. 4159.
13. *Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al.* // Topics Catal. 2009. V. 52 (4). P. 344.
14. *Redina E., Greish A., Novikov R. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 491. P. 170.
15. *Bykov A., Matveeva V., Sulman M. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
16. *Shesterkina A.A., Kirichenko O.A., Kozlova L.M. et al.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26(3). P. 228.
17. *Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
18. *Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
19. *Isaeva V.I., Eliseev O.L., Kazantsev R.V. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45 (30). P. 12006.
20. *Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
21. *Tursunov O., Kustov L., and Kustov A.* // Oil and Gas Sci. Technol. 2017. V. 72 (5). P. 30.
22. *Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z.* // J. Taiwan Inst. Chem. Engineers. 2017. V. 78. P. 416.
23. *Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4 (2). P. 387.
24. *Tokarev A.V., Murzina E.V., Mikkola J.-P. et al.* // Chem. Eng. J. 2007. V. 134 (1–3). P. 153.
25. *Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3 (14). P. 7469.
26. *Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2007. V. 278 (1–2). P. 112.
27. *Kustov L.M., Sachtler W.M.H.* // J. Molec. Catal. 1992. V. 71 (2). P. 233.
28. *Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.
29. *Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. et al.* // Catal. Lett. 2006. V. 112 (3–4). P. 155.
30. *Chen F., Li W., Sahoo B. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57 (44). P. 14488.
31. *Kokane R., Corre Y., Kemnitz E. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 19572.
32. *Yu X., Nie R., Zhang H. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 256. P. 10.
33. *Hattori T., Ida T., Tsubone A. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015 (11). P. 2492.
34. *Beckers N.A., Huynh S., Zhang X. et al.* // ACS Catal. 2012. V. 2 (8). P. 1524.

35. *Buil M.L., Esteruelas M.A., Niembro S. et al.* // *Organometallics* 2010. V. 29 (19). P. 4375.
36. *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2009. V. 15 (28). P. 6953.
37. *Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. V. 9. P. 1327.
38. *Barwinski B., Migowski P., Gallou F. et al.* // *J. Flow Chem.* 2017. V. 7 (2). P. 41.
39. *Kirichenko O.A., Redina E.A., Davshan N.A. et al.* // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2013. V. 134–135. P. 123.
40. *Kustov L.M.* // *Russ. J. Phys. Chem A* 2015. V. 89 (11). P. 2006.
41. *Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82 (6). P. 567.
42. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. et al.* // *Environment Int.* 2011. V. 37(6). P. 1053.
43. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // *Catal. Lett.* 2008. V. 120 (1–2). P. 8.
44. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5 (20). P. 4718–4723.
45. *Kumar N., Masloboischikova O.V., Kustov L.M. et al.* // *Ultrasonics Sonochem.* 2007. V. 14 (2). P. 122.
46. *Ivanov A.V., Kustov L.M.* // *Russ. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva).* 2000. V. 44 (2). P. 21.
47. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2000. V. 199 (2). P. 257.
48. *Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* 1993. V. 89 (9). P. 1393.
49. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al.* // *J. Molec. Catal.* 1991. V. 70 (1). P. 111.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.352.2

ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТОВ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ПРОЦЕССАХ
ЗАМЕРЗАНИЯ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ДАННЫМ ЯМР
НА ПРОТОНАХ И ЯДРАХ ^{23}Na © 2022 г. Н. А. Мельниченко^а, В. Г. Савченко^а, А. С. Абрамов^{а,*}^аДальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*e-mail: abramov.as@dyfu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 12.04.2022 г.

Принята к публикации 15.04.2022 г.

Приведены результаты изучения температурных зависимостей интегральной интенсивности сигналов ЯМР и времени релаксации T_1 на протонах и ядрах натрия в смешанных водных растворах хлорида натрия с добавлением солей CaCl_2 , KCl , MgCl_2 и MgSO_4 различных концентраций. Показаны проявления гидратации ионов в процессах замерзания смешанных растворов: эвтектическая точка NaCl не смещается в присутствии других солей, время релаксации T_1 на протонах испытывает резкий скачок в области эвтектической точки NaCl , а на ядрах натрия происходит только незначительное изменение T_1 .

DOI: 10.31857/S0044453722100223

В химических технологиях часто приходится иметь дело со сложными растворами строго определенного химического состава, содержащими несколько растворенных веществ. В справочной литературе обычно приводятся данные о свойствах растворов индивидуальных соединений. Многие природные объекты, например, морская вода, являются многокомпонентными водными растворами, которые содержат практически всю таблицу элементов Менделеева.

Процессы замерзания сложных растворов важны не только для химических технологий при получении различных охлаждающих смесей, но и для изучения различных факторов, связанных со взаимным влиянием отдельных компонентов охлаждаемых смесей. Температуру замерзания в смешанных водных растворах можно рассчитать по эмпирическим соотношениям, приведенным в справочной литературе [1], в том числе и в известных монографиях и учебных пособиях (например, [2]). Кривые ликвидуса позволяют приближенно оценить положение эвтектической точки в растворах солей. Однако до настоящего времени проявления эффектов гидратации ионов в процессах замерзания в смешанных водных растворах остаются недостаточно изученными. Результаты исследований структуры смешанных водных растворов и динамики молекулярных движений при положительных температурах приведены в [3, 4] и в недавних работах, например, [5].

Известно, что интегральная интенсивность линий поглощения в спектрах ЯМР на протонах и других ядрах пропорциональна количеству резонирующих ядер (протонов или ядер натрия) вещества, а время спин-решоточной релаксации T_1 определяется молекулярной подвижностью [3, 4], в замороженных водных растворах оно пропорционально количеству жидкой фазы, т.е. воды, так как сигналы от твердой фазы в обычной методике ЯМР не регистрируются из большой разницы (на 5–6 порядков) в ширине спектральных линий.

Выбор хлорида натрия в качестве основной соли обусловлен тем, что ее водный раствор достаточно хорошо изучен методом ЯМР на протонах, на ядрах натрия и хлора, а также другими методами. Как известно, при диссоциации этой соли в структуре раствора появляются два иона разного знака гидратации: положительной – для ионов натрия и отрицательной – для ионов хлора (по терминологии О.Я. Самойлова) с частичной компенсацией их воздействия на структуру раствора.

Цель данной работы – установление закономерностей влияния гидратации ионов в процессах замерзания в смешанных водных растворах электролитов с ионами разной силы гидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения интегральной интенсивности и времени релаксации T_1 на протонах и ядрах

натрия проводили на ЯМР-спектрометре BRUKER-400 на резонансной частоте для протонов 400 МГц в температурных пределах от комнатной до -50°C с шагом 5 К. При записи спектров использовали импульсные последовательности 1D с 30° импульсами на ядрах ^1H (zg30), и с 90° импульсами на ядрах ^{23}Na (zg). Для определения времени релаксации T_1 использовали импульсную последовательность с восстановлением инверсии (tlir).

Калибровку температурной шкалы (термопары) проводили на основе измерений разности значений химических сдвигов (Δ) сигналов ОН и CH_3 -групп метанола (4% раствор в CD_3OD) в диапазоне 210–300 К, с расчетом температуры по формуле $T = (3.86 - \Delta)/0.00782$. Стабилизацию температуры обеспечивали в пределах 0.2 К.

Погрешность измерения интенсивности сигналов ЯМР и времени релаксации на протонах соответствовала паспортной и не превышала 2%. Температурную поправку на увеличение намагниченности ядер с понижением температуры учитывали с помощью заранее определенного коэффициента. Растворы готовили из солей марки “ос.ч.”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости интегральных интенсивностей сигналов ЯМР на протонах и ядрах ^{23}Na полумолярного водного раствора хлорида натрия с добавлением в него солей KCl , CaCl_2 , MgCl_2 и MgSO_4 в концентрациях 0.5 и 0.2 моль/л. На температурных зависимостях интегральной интенсивности сигналов на обоих ядрах наблюдались ярко выраженные изменения в виде “ступенек”, соответствующих резкому изменению количества жидкой фазы (воды) при замерзании раствора. Происхождение первой из них на протонах обусловлено замерзанием растворителя и соответствующим уменьшением количества жидкой фазы, а последующей ступеньки — образованием кристаллогидрата с выделением тепла кристаллизации и выпадением его в осадок. При охлаждении раствора сначала вымерзает пресная часть растворителя, т.е. чистая вода. Раствор становится более концентрированным. При достижении эвтектической температуры той или иной соли из концентрированного раствора частично выпадают ее кристаллогидраты. Это происходит на фоне понижения температуры и уменьшения объема жидкой фазы в ячейках льда и повышения ее концентрации. При дальнейшем понижении температуры процесс повторяется с образованием следующего кристаллогидрата из ионов высококонцентрированного раствора. Подобные процессы наблюдаются и в рассоле морского льда [6].

Температурные зависимости интенсивности сигналов представлены в линейных и логарифмических координатах для демонстрации изменений в случаях небольшой интенсивности сигналов поглощения.

Как видно из приведенных данных на протонах, температура замерзания в смешанных водных растворах, в соответствии с законом Рауля, понижается с повышением суммарной концентрации солей в растворе, что является вполне естественным. Об этом свидетельствует резкое уменьшение интегральной интенсивности сигналов как на протонах, так и на ядрах натрия, связанное с выпадением в осадок кристаллогидрата $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при ~ 252 К. Однако положение второй ступеньки на кривой температурной зависимости на протонах практически совпадает с расположением ступенек на температурной шкале сигналов ЯМР на ядрах натрия при более низких температурах (~ 233 К). По-видимому, при таких температурах вблизи этой точки происходит усиленное падение концентрации ионов натрия в рассоле, содержащемся в ячейках льда.

На температурных зависимостях интегральной интенсивности сигналов ^1H ЯМР раствора NaCl с добавленными хлоридами кальция и магния можно наблюдать примерно одинаковые изменения относительной интенсивности (I/I_0) вблизи эвтектической точки NaCl . Однако в случае добавления KCl в раствор NaCl первая ступенька понижалась на ~ 10 К. Влияние сульфата магния проявлялось в повышении ступеньки относительно оси абсцисс и в более пологой форме ниже 240 К. По-видимому, такой характер зависимости при добавлении MgSO_4 обусловлен тем, что эта соль может выпадать в осадок в виде нескольких форм кристаллогидратов с количеством молекул воды от 7 до 12, в том числе с образованием кристаллогидратов с участием ионов натрия.

На рис. 2 приведены температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 на протонах и ядрах ^{23}Na в смешанных водных растворах хлорида натрия с солями кальция, калия и магния.

Важная особенность релаксационного поведения — скачкообразный рост времени релаксации T_1 на протонах вблизи эвтектической точки NaCl , при дальнейшем понижении температуры значение T_1 начинает падать. Увеличение времени релаксации обусловлено большей подвижностью молекул воды вследствие тепловых эффектов образования кристаллогидрата $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и снижения концентрации рассола. Как известно, указанные два фактора (повышение температуры и снижение концентрации раствора) приводят к увеличению времени релаксации T_1 протонов в водных растворах электролитов [3, 4]. Пониже-

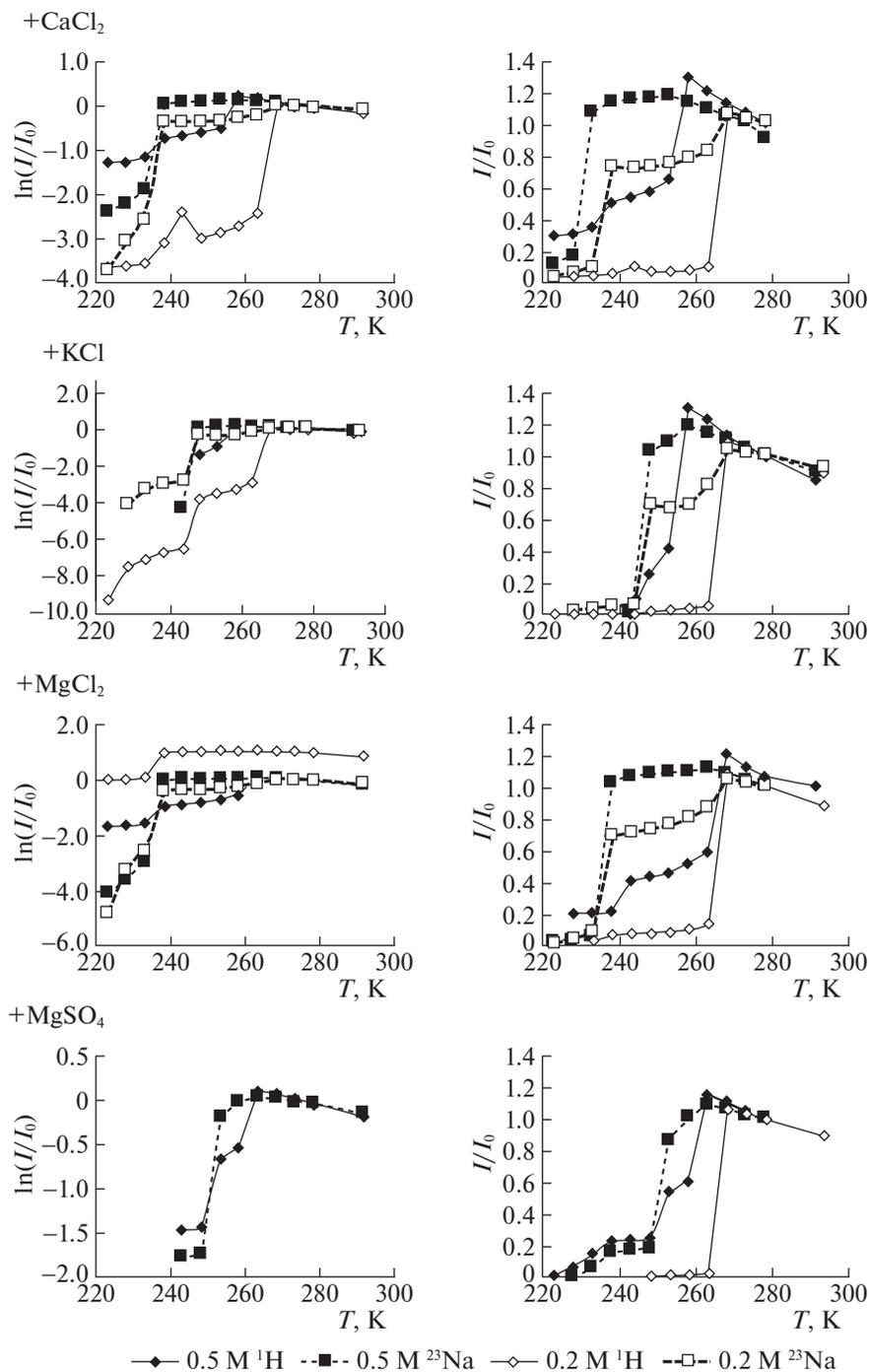


Рис. 1. Температурные зависимости интегральной интенсивности сигналов ЯМР на протонах и ядрах ^{23}Na в полумолярных водных растворах NaCl при добавлении 0.5 и 0.2 М растворов солей KCl , CaCl_2 , MgCl_2 и MgSO_4 .

ние температуры ниже точки эвтектики сопровождается объемным концентрированием оставшейся части рассола и уменьшением T_1 .

Гидратация ионов заметно влияет на температурные зависимости T_1 . Ее влияние проявляется в ширине пиков. Наиболее узкий пик наблюдался при добавлении соли KCl с ее отрицательно гид-

ратированными ионами. Широкий пик был отмечен при добавлении сульфата MgSO_4 , гидратные оболочки которого прочно связывали молекулы воды. Однако влияние добавления хлоридов кальция и магния в 0.5 М раствор NaCl оказалось сопоставимым, подобно их влиянию на подвижность молекул воды при положительных темпера-

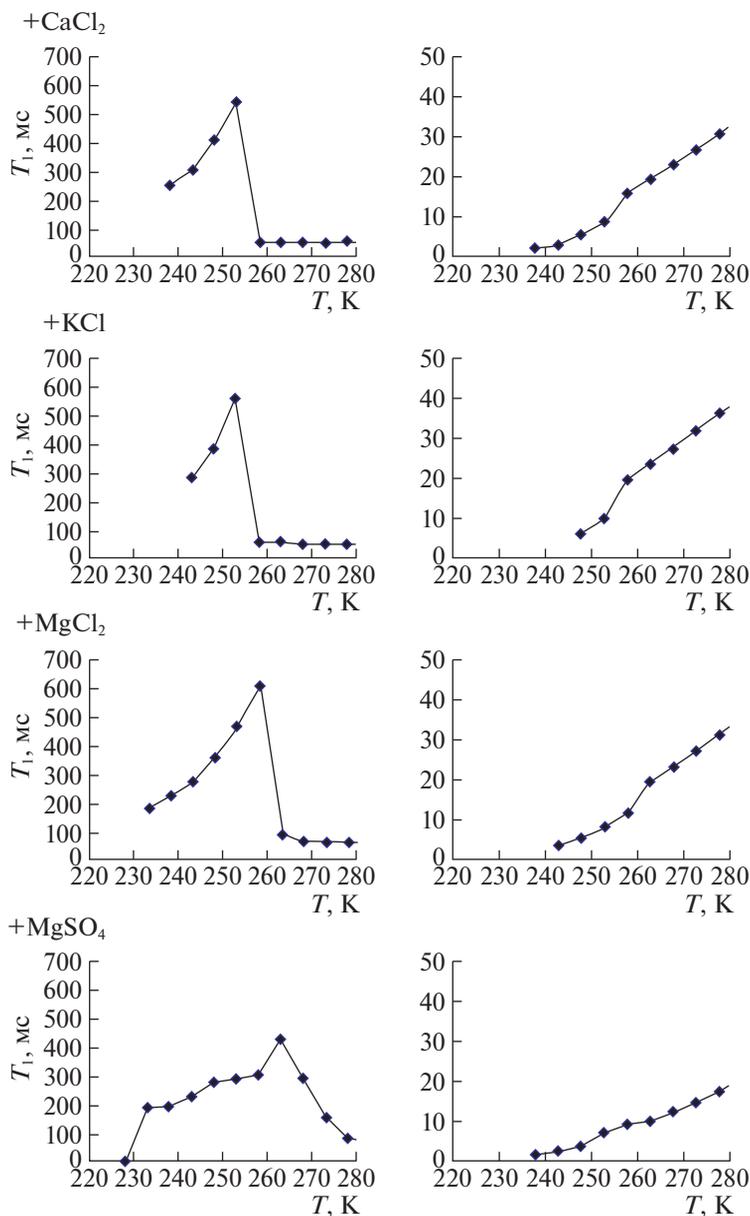


Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 в 0.5 М растворе NaCl при добавлении 0.5 М растворов солей KCl, CaCl₂, MgCl₂ и MgSO₄ (слева – на ¹H, справа – на ²³Na).

турах. Время релаксации T_1 на ядрах натрия пропорционально вращательной подвижности релаксирующих ядер, которая изменялась в небольших пределах в отличие от трансляционной подвижности. Этим можно объяснить незначительное изменение T_1 на ядрах натрия вблизи эвтектической точки NaCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия в пяти томах. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 184–191.
2. Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
3. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2004, 3-е изд. 85 с.
4. Мельниченко Н.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1032.
5. Banauskaitė V., Pestova O., Matveev V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 22895.
6. Melnichenko N.A., Slobodyuk A.V. // J. Glaciol. 2013. V. 59. № 216. P. 711.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.4;544.15:544.174.3;544.162.5

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ САТЕЛЛИТЫ И ЗАТОРМОЖЕННОЕ
ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ В 2-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНЕ© 2022 г. М. Г. Файзуллин^{a,*}, Р. В. Галеев^a

^aИнститут физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*e-mail: fayzullinmg@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 02.02.2022 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методом микроволновой спектроскопии проведено исследование микроволнового вращательно-го спектра молекулы 2-метилтетрагидрофурана в трех возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения. Определены вращательные постоянные и компоненты дипольного момента молекулы в этих состояниях. На основе этих данных и результатов квантово-химических расчетов сделана попытка определения формы потенциальной кривой заторможенного псевдовращения молекулы.

Ключевые слова: 2-метилтетрагидрофуран, псевдовращение, колебательные сателлиты, микроволновый спектр

DOI: 10.31857/S0044453722090084

В работах [1, 2] проведено исследование микроволнового спектра 2-метилтетрагидрофурана (2MeTHF) в основном колебательном состоянии. Определены вращательные постоянные, константы центробежного искажения и компоненты дипольного момента. В [2] экспериментально определена r_s -структура кольца молекулы и установлено, что по модели псевдовращения Кремера–Попла [3] данная структура описывается амплитудой сморщивания (ruckering amplitude) $q = 0.40$ и фазовым углом псевдовращения $\varphi = 27.5^\circ$. В обеих работах в спектре обнаружен лишь один стабильный конформер молекулы.

Настоящая работа является продолжением [1, 2] по изучению микроволнового спектра 2MeTHF. Возбужденные колебательные состояния проявляются в микроволновом спектре как менее интенсивные спектральные линии, сопровождающие линии основного колебательного состояния. Из-за такого поведения их называют колебательными сателлитами. Поскольку псевдовращение — это колебание большой амплитуды и самое низкое по частоте среди всех колебательных мод, псевдовращательные сателлиты будут наиболее интенсивными в спектре пятичленного цикла. Нам удалось обнаружить спектры трех возбужденных состояний псевдовращения молекулы, определить вращательные постоянные в этих состояниях и измерить компоненты дипольного

момента. На основании этих данных и результатов квантово-химических расчетов сделана попытка определения потенциальной функции заторможенного псевдовращения 2MeTHF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификация колебательных сателлитов проводилась методом радиочастотного-микроволнового двойного резонанса. Результаты приведены в табл. 1. Точность измерения частот спектральных линий не хуже $\sigma = 0.05$ МГц. Все линии в табл. 1, для которых разность между экспериментальными и вычисленными частотами превышает 3σ , не учитываются при определении вращательных постоянных. Они обозначены звездочкой.

Обнаруженные вращательные переходы относятся к двум спектральным ветвям ${}^aR(0,1)$ и ${}^bQ(1,-1)$, кроме перехода $4(0.4) \leftarrow 3(1.3)$, который принадлежит ветви ${}^bR(-1,1)$. Интенсивность наблюдаемых сателлитов визуально меньше интенсивности основного колебательного состояния всего в 2–3 раза. Ожидалось проявление более высоких возбужденных состояний в микроволновом спектре молекулы, однако их обнаружить не удалось.

Таблица 1. Набор идентифицированных в спектре вращательных переходов с частотой f (МГц) для состояний $\nu = 0-3$ заторможенного псевдовращения, Δf – разность между экспериментальной и вычисленной частотами (МГц)

Переход	$\nu = 0$		$\nu = 1$		$\nu = 2$		$\nu = 3$	
	f	Δf						
3 (1,2) \leftarrow 2 (1,1)	17764.12	0.07	–	–	17871.94	0.05	17731.72	0.15
3 (0,3) \leftarrow 2 (0,2)	16173.28*	0.24	16228.67*	0.23	16279.95*	0.23	16129.28	0.15
4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	19161.60	0.09	19274.37	–0.01	19375.70	–0.05	–	–
5 (4,1) \leftarrow 4 (4,0)	28036.91	–0.06	28139.22	0.11	28232.22	0.09	27973.56	–0.13
5 (4,2) \leftarrow 4 (4,1)	28029.08	0.07	28130.89	0.01	28223.73	0.05	27965.73	0.13
5 (5,0) \leftarrow 5 (4,1)	34006.36	0.08	33552.15	–0.10	33163.26*	–0.36	34137.73	0.04
5 (5,1) \leftarrow 5 (4,2)	34015.18	–0.00	33561.18*	–0.26	33172.48*	–0.58	34146.68	–0.04
5 (2,4) \leftarrow 5 (1,5)	17756.28	0.00	17596.94	0.01	17457.28	0.00	17843.32	0.05
6 (4,2) \leftarrow 5 (4,1)	33751.01	–0.07	33874.97	–0.04	33987.58	–0.15	33676.14	–0.07
6 (4,3) \leftarrow 5 (4,2)	33715.88	–0.03	33838.65	–0.05	33950.50	0.03	33640.44	–0.08
6 (5,1) \leftarrow 6 (4,2)	33874.06	0.12	33418.11	–0.07	33028.04	–0.14	34003.96	–0.06
6 (5,2) \leftarrow 6 (4,3)	33917.21	–0.06	33462.84	–0.07	33073.78*	–0.30	34048.02	0.04
7 (5,2) \leftarrow 7 (4,3)	33632.59	0.08	33173.12	0.05	32780.19	0.09	33760.04	0.00
7 (5,3) \leftarrow 7 (4,4)	33785.25	–0.06	33330.72	0.06	32941.65	–0.04	33914.99	–0.03
8 (5,3) \leftarrow 8 (4,4)	33204.93	–0.03	32738.46*	0.27	32339.83*	0.51	33327.91	0.14
8 (5,4) \leftarrow 8 (4,5)	33637.85	–0.13	33184.39	0.12	32796.26	0.07	33766.76	–0.11

* Переходы, не участвующие в подгонке методом наименьших квадратов.

Для всех наблюдаемых вращательных переходов два более интенсивных сателлита располагаются с одной стороны частотной шкалы, а третий сателлит – с другой стороны относительно основного колебательного состояния (табл. 1). Мы предположили, что все три сателлита относятся к состояниям $\nu = 1-3$ заторможенного псевдовращения.

Для определения электрического дипольного момента молекулы измерены сдвиги Δf штарковских компонент M нескольких вращательных переходов при разных напряжениях V генератора Штарка (табл. 2), $\delta\Delta f$ – разница между наблюдаемым и вычисленным значением частоты компоненты. По экспериментальным значениям сдвигов штарковских компонент определены компоненты дипольного момента относительно главных осей инерции молекулы. Найденные значения μ_a , μ_b , μ_c и стандартное отклонение подгонки методом наименьших квадратов σ_μ приведены в табл. 3. Там же приведены вращательные постоянные A , B , C и среднеквадратичное отклонение подгонки методом наименьших квадратов σ_{ABC} .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полученных экспериментальных данных недостаточно для определения кривой заторможенного псевдовращения. Поэтому были привлечены методы квантовой химии: MP2, B3LYP и B3PW91 с базисными наборами 6-311++G(d,p), cc-pVXZ ($X = D, T, Q$) и aug-cc-pVXZ ($X = D, T$), реализованными в пакете программ Firefly [4].

Потенциальные функции псевдовращения и параметры молекулы в возбужденных состояниях определялись следующим образом. На начальном этапе проводилась геометрическая оптимизация 10 согнутых конформеров молекулы. У них во время оптимизации 4 атома кольца принудительно удерживались в одной плоскости. Каждому оптимизированному конформеру с энергией E ставился в соответствие угол псевдовращения ϕ по модели Кремера–Попла [3]. В координатах (E , ϕ) получалось 10 точек. Далее визуально выделялись точки минимумов и максимумов, и производилась их геометрическая оптимизация без каких-либо ограничений. Найденные таким обра-

Таблица 2. Результаты измерения эффекта Штарка

Переход	V , МГц	M	Δf_s , В	$\delta \Delta f$, В	Переход	V , МГц	M	Δf_s , В	$\delta \Delta f$, В
$\nu = 1$									
4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	600	0	-2.27	0.00	5 (2,4) \leftarrow 5 (1,5)	600	2	-5.20	-0.04
	970	0	-5.90	-0.01		250	3	-1.86	0.03
	600	1	-3.98	-0.06		280	3	-2.35	0.02
	460	2	-5.19	-0.01		300	3	-2.67	0.05
	520	2	-6.54	0.08		400	3	-4.82	-0.02
5 (2,4) \leftarrow 5 (1,5)	320	3	-4.87	-0.05	250	4	-3.13	0.13	
	250	2	-0.92	0.00	300	4	-4.65	0.02	
	280	2	-1.11	0.03	250	5	-5.10	-0.10	
	300	2	-1.21	0.10	280	5	-6.28	-0.03	
	400	2	-2.20	0.12	300	5	-7.22	-0.07	
500	2	-3.51	0.09						
$\nu = 2$									
3 (1,2) \leftarrow 2 (1,1)	280	1	-1.26	0.04	4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	440	2	-3.95	0.04
	450	1	-3.29	-0.01		480	2	-4.63	0.13
	550	1	-4.88	-0.01		570	2	-6.83	-0.11
	130	2	-1.56	0.02		240	3	-2.24	-0.02
	180	2	-2.90	0.09		280	3	-3.08	-0.05
4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	570	0	-1.89	0.03	5 (2,4) \leftarrow 5 (1,5)	320	3	-3.95	0.02
	600	0	-2.15	-0.01		390	2	-1.88	-0.07
	660	0	-2.61	-0.02		500	2	-2.92	0.05
	820	0	-4.09	-0.08		600	2	-4.13	0.13
	440	1	-1.85	0.00		390	3	-3.75	-0.07
	500	1	-2.38	0.03		440	3	-4.65	0.03
	570	1	-3.16	-0.03		500	3	-5.98	0.04
	660	1	-4.24	-0.02		390	4	-6.25	0.03
	380	2	-2.89	0.08		315	5	-6.42	-0.13
$\nu = 3$									
3 (1,2) \leftarrow 2 (1,1)	350	1	-1.58	0.06	4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	900	0	-5.43	0.00
	450	1	-2.60	0.01		440	1	-4.02	0.15
	230	2	-4.10	-0.08		520	1	-5.87	-0.09
3 (0,3) \leftarrow 2 (0,2)	370	1	3.25	0.13	5 (2,4) \leftarrow 5 (1,5)	300	2	-3.49	-0.04
	420	1	4.10	0.04		440	2	-7.27	0.04
	220	2	4.55	-0.10		240	3	-4.83	0.00
	250	2	5.98	-0.06		260	3	-5.58	0.07
4 (0,4) \leftarrow 3 (1,3)	700	0	-3.31	0.03	150	5	-5.28	-0.11	
	760	0	-3.94	-0.03					

зом минимумы и переходные состояния добавлялись к десяти согнутым конформерам. Затем производилась интерполяция всех полученных точек кривой

$$V(\varphi) = c_0 + \sum_{k=1}^6 c_k \cos(k\varphi) + \sum_{k=1}^6 s_k \sin(k\varphi). \quad (1)$$

Гамильтониан, описывающий псевдовращение, имеет вид:

$$H = -F_0 \frac{d^2}{d\varphi^2} + V(\varphi), \quad (2)$$

где $F_0 = 1.80 \text{ см}^{-1}$ [5] – псевдовращательная постоянная, а $V(\varphi)$ описывается (1). Матричные эле-

Таблица 3. Экспериментальные вращательные постоянные и компоненты дипольного момента 2MeTHF в состояниях $\nu = 0-3$ заторможенного псевдовращения

Параметр	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$
A , МГц	6583.1478(46)	6542.9250(50)	6509.0553(65)	6591.4300(60)
B , МГц	3174.3122(51)	3183.5223(53)	3191.7919(61)	3170.3495(66)
C , МГц	2376.3120(61)	2386.9533(62)	2396.8391(74)	2367.0839(79)
σ_{ABC} , МГц	0.082	0.081	0.096	0.105
μ_a , D	0.558(2) [1]	0.548(12)	0.5106(81)	0.413(33)
μ_b , D	1.446(3) [1]	1.4106(72)	1.4394(51)	1.3404(54)
μ_c , D	0.286(6) [1]	0.30663(60)	0.27706(49)	0.5081(16)
σ_μ , D	0.075	0.068	0.066	0.081

[1].

менты гамильтониана в представлении свободно-го волчка с волновыми функциями $\Psi = e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$ ($m, m' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 50$):

$$H_{m',m} = (c_0 + F_0 m^2) \delta_{m',m} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^6 c_n \delta_{n,|m'-m|} + \frac{i}{2} \sum_{n=1}^6 s_n (\delta_{n,m-m'} - \delta_{n,m'-m}), \quad (3)$$

где δ – символ Кронекера. Собственные значения и собственные волновые функций гамильтониана

на (2) находились путем диагонализации (3). Используя найденные волновые функции, можно для каждого возбужденного состояния определить средние значения параметров молекулы. В нашем случае это вращательные постоянные и компоненты дипольного момента. Сравнивая их с соответствующими экспериментальными значениями, можно подобрать квантово-химический метод, дающий наиболее близкие к эксперименту результаты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены результаты сравнения квантово-химических и экспериментальных данных. Базисные наборы записаны в сокращенном виде: 6-311 = 6-311++G(d,p), (aug-)cc-pVXZ = (a)VXZ (X = D, T, Q). Показан угол ϕ_{\min} , соответствующий глобальному минимуму на потенциальной кривой. Экспериментальное значение $\phi_{\min} = 27.5^\circ$ [2]. Σ_{ABC} и Σ_μ – это суммарное относительное отклонение теоретических от экспериментальных значений соответственно для вращательных постоянных и для компонент дипольного момента. Относительное отклонение считается как $(|\text{obs} - \text{calc}|/\text{obs}) \times 100\%$. Здесь obs – экспериментальное, calc – теоретическое значение величины. Суммируя все отклонения по всем вращательным постоянным или по всем компонентам дипольного момента для $\nu = 0-3$, получаем Σ_{ABC} и Σ_μ . Если сложить две последние величины, получим общее отклонение Σ . Чем меньше Σ , тем меньше разница между экспериментом и теорией.

Как следует из табл. 4, наиболее близкие к эксперименту значения вращательных постоянных получаются при расчете методами V3LYP и V3PW91 с базисным набором Даннинга aug-cc-pVDZ. Дипольные моменты и общее описание лучше всего дают V3LYP/cc-pVTZ и V3LYP/cc-pVQZ. Величины Σ_μ и Σ для них наименьшие среди всех рассмотренных методов. Потенциальные

Таблица 4. Результаты сравнения квантово-химических и экспериментальных данных

Метод	ϕ_{\min}	Σ_{ABC} , %	Σ_μ , %	Σ , %
MP2/6-311	32.6°	48.94	332.16	381.09
MP2/VDZ	84.8°	92.74	268.48	361.21
MP2/VTZ	21.0°	65.37	228.26	293.64
MP2/VQZ	8.9°	49.81	302.53	352.34
MP2/aVDZ	73.2°	86.27	318.68	404.95
MP2/aVTZ	4.4°	50.42	314.34	364.76
V3PW91/6-311	10.1°	50.8	221.56	272.36
V3PW91/VDZ	84.1°	80.62	233.31	313.93
V3PW91/VTZ	8.8°	52.92	188.42	241.34
V3PW91/VQZ	7.9°	47.17	170.31	217.49
V3PW91/aVDZ	7.2°	40.62	195.57	236.19
V3PW91/aVTZ	7.8°	46.04	191.17	237.21
V3LYP/6-311	9.7°	41.21	222.7	263.91
V3LYP/VDZ	85.0°	73.51	211.65	285.16
V3LYP/VTZ	9.8°	48.69	156.6	205.3
V3LYP/VQZ	7.9°	43	164.04	207.04
V3LYP/aVDZ	6.5°	34.29	185.73	220.02
V3LYP/aVTZ	8.1°	42.05	168.3	210.35

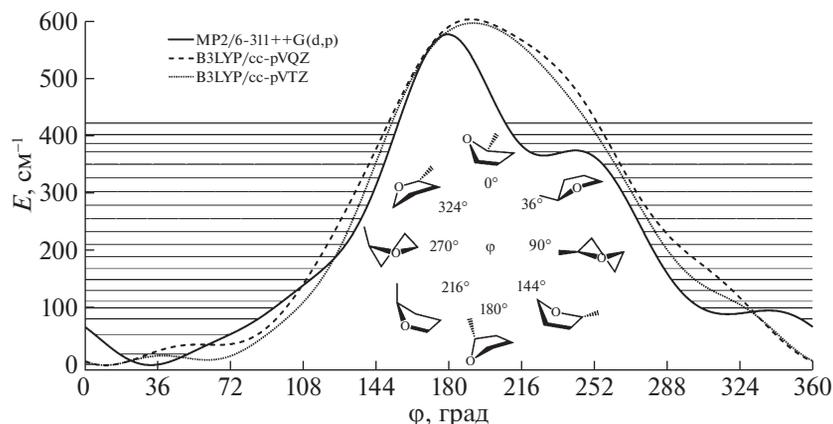


Рис. 1. Потенциальные кривые заторможенного псевдо вращения и восемь конформаций 2MeTHF при различных углах φ . Для кривой MP2/6-311++G(d,p) показаны первые 20 возбужденных уровней псевдо вращения.

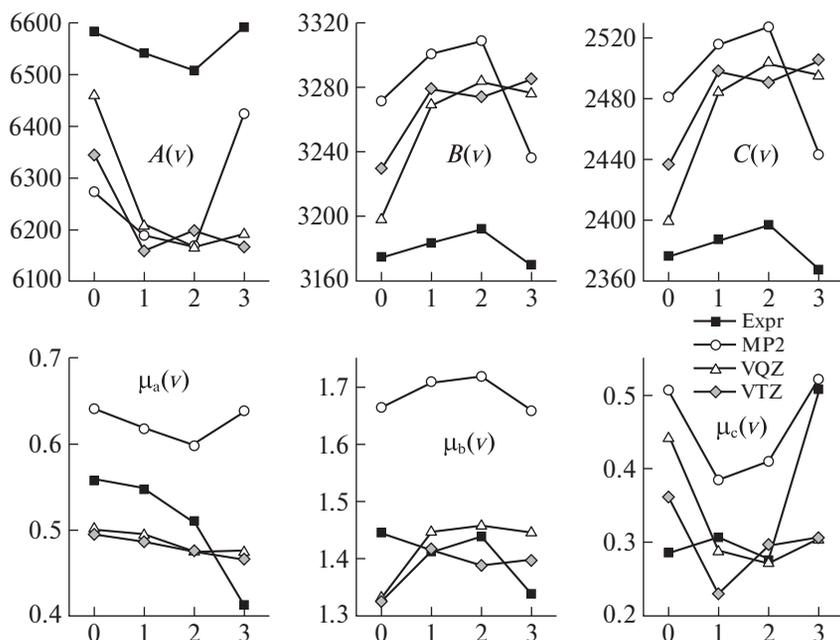


Рис. 2. Зависимости вращательных постоянных (МГц) и компонент дипольного момента (Дебай) от номера псевдо-вращательного уровня; Expr – эксперимент; MP2 – MP2/6-311++G(d,p); VXZ – B3LYP/cc-pVXZ ($X = D, T$).

кривые изображены на рис. 1. Кроме них также показаны результаты расчетов MP2/6-311++G(d,p). Данный метод использовался авторами работы [2] поскольку он хорошо воспроизводит экспериментальные вращательные постоянные ряда гетероциклов. Для экономии места результаты других методов не показаны.

Из рис. 2 видно, что B3LYP/cc-pVTZ и B3LYP/cc-pVQZ дают довольно близкие к эксперименту значения компонент дипольного момента, но картину их поведения с ростом номера колебательного состояния воссоздают лишь частично. Про B3LYP/cc-pVQZ можно также сказать, что он

хорошо воспроизводит характер поведения вращательных постоянных. MP2/6-311++G(d,p) дает сильно отличающиеся от эксперимента абсолютные значения вращательных постоянных и компонент дипольного момента. Но при этом он достаточно хорошо воспроизводит картину изменений вращательных постоянных с ростом v . С компонентами дипольного момента дела у него обстоит несколько хуже.

Положение глобального минимума φ_{\min} для B3LYP/cc-pVTZ описывается величиной 9.8° , для B3LYP/cc-pVQZ – 7.9° , для MP2/6-311++G(d,p) – 32.6° . Экспериментальное значение 27.5° . Отме-

тим, среди всех использованных в статье методов, MP2/6-311++G(d,p) дает наиболее близкое к эксперименту значение φ_{\min} . Учитывая, что последний также хорошо воспроизводит и поведение вращательных постоянных, приходим к заключению: реальная потенциальная кривая в области низких энергий ($<100-150 \text{ см}^{-1}$) ведет себя, вероятно, так же как и кривая MP2/6-311++G(d,p). Сказать, что происходит в области более высоких энергий, есть ли там локальный минимум с $\varphi = 226.6^\circ$ ($\nu = 16$) или кривая плавно спадает в диапазоне $190^\circ-360^\circ$ невозможно на основании имеющихся данных.

Остальные 15 методов в целом дают результаты хуже, чем три обсуждаемых выше. Это может быть следствием применения одномерного приближения. Необходимым условием для псевдовращения служит наличие двух внеплоскостных колебаний, в которых участвуют атомы кольца [6]. В полярных координатах q и φ это будет радиальное колебание и заторможенное псевдовращение. Радиальное колебание возникает, когда меняется амплитуда сморщивания кольца q , а фазовый угол псевдовращения φ остается постоянным. В заторможенном псевдовращении меняется φ , а q постоянно. Именно это приближение используется в данной работе. В общем случае оба колебания связаны между собой. Рассматривать их раздельно можно, если барьер, тормозящий псевдовращение, намного меньше барьера планарности. Чем ближе эти барьеры, тем менее применимо

одномерное приближение. По расчетам MP2/сс-pVQZ барьер псевдовращения равен 506 см^{-1} , а энергия плоского конформера 1617 см^{-1} . То есть, разница всего в 3 раза. И еще одно. При расчете квантово-химических потенциальных кривых указанным выше способом, амплитуда сморщивания q плавно меняется при изменении фазового угла φ . Например для B3LYP/сс-pVQZ величина q меняется в диапазоне от 0.325 до 0.364 Å. Таким образом, для описания псевдовращения в 2MeTHF, возможно, более подходящим будет двумерное приближение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Мамлеев А.Х. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0044453717110061>
2. Van V., Stahl W., Nguyen H.V.L. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1123. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.078>
3. Cremer D., Pople J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354. <https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
4. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
5. Durig J.R., Kizer K.L., Karriker J.M. // J. Raman Spectrosc. 1973. V. 1. P. 17. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250010103>
6. Harris D.O., Engerholm G.G., Tolman C.A. et al. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2438. <https://doi.org/10.1063/1.1671400>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:678.7

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С СЕРОЙ И N-ЦИКЛОГЕКСИЛ-2
БЕНЗТИАЗОЛИЛСУЛЬФЕНАМИДОМ© 2022 г. М. Е. Соловьев^{a,*}, В. В. Власов^a^a Ярославский государственный технический университет, 150023, Ярославль, Россия

*e-mail: soloviev56@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** проведены расчеты изменения полной электронной энергии при реакциях инициирования и сшивания при серной вулканизации изопренового каучука с использованием ускорителя N-циклогексил-2 бензтиазолилсульфенамида в присутствии кислорода воздуха. Проанализировано влияние числа атомов серы на активность радикалов сульфидирующего комплекса, возникающих при акцептировании серой радикалов, образующихся при распаде ускорителя.

Ключевые слова: вулканизация, квантово-химические расчеты, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453722100302

В процессе вулканизации эластомеров линейный полимер — каучук превращается в сетчатый — резину в результате реакций вулканизации под действием определенных химических агентов. Среди различных методов вулканизации наиболее старым и распространенным в промышленности является вулканизация серой [1], предложенная Чарльзом Гудьиром (Charles Goodyear) в США и независимо от него Томасом Хенкоком (Thomas Hancock) в Англии в 1841–1842 г. Скорость вулканизации элементарной серой достаточно мала, и до открытия органических ускорителей вулканизации процесс вулканизации автомобильных шин длился при 140°C более 4 ч. Ситуация кардинально изменилась с открытием в 1906 г. органических ускорителей. С тех пор режимы вулканизации резин постоянно сокращались и сейчас время вулканизации шин массового ассортимента составляет несколько десятков минут, а время вулканизации тонкостенных резиновых изделий не превышает нескольких минут. Среди десятков типов ускорителей, применяемых для вулканизации карбоцепных каучуков в настоящее время, сульфенамидные ускорители, к числу которых относится рассматриваемый в настоящей работе N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид, являются одними из наиболее широко распространенных. Помимо ускорителей в состав серной вулканизирующей группы могут входить также активаторы: оксиды металлов и их соли и жирные кислоты.

Несмотря на более чем 180-летнюю историю серной вулканизации, до сих пор многие вопросы ее механизма остаются не до конца изученными, что неоднократно отмечалось различными авторами [2–5]. В силу сложности и большого количества реакций, протекающих при серной вулканизации каучуков в присутствии органических ускорителей и активаторов, вплоть до настоящего времени, для моделирования ее кинетики все еще используются эмпирические уравнения, отражающие лишь вид зависимости сдвигового момента вулканизуемой смеси от времени, измеряемой на виброреометре [6–9], и не учитывающие баланса по отдельным компонентам вулканизирующей группы. Вместе с тем, по мере накопления экспериментальных данных, полученных с применением современных физико-химических методов анализа, появилась возможность применения методов формальной кинетики химических реакций для описания кинетики серной вулканизации. Первоначально в таких моделях выделялись лишь некоторые обобщенные стадии реакции без выделения отдельных реагирующих веществ [10]. Однако в 2003 г. в работе Гоша (Ghosh P.) с соавторами была предложена кинетическая модель, в которой строго учитывался материальный баланс по всем химическим соединениям, участвующим в реакции. В настоящее время подходы, основанные на методах формальной кинетики химических реакций, вызывают наибольший интерес [11–15]. В этой связи приобретают актуальность

исследования детального механизма отдельных стадий реакций, в том числе с применением вычислительных методов физической химии. Примеры таких расчетов, выполненных с применением полуэмпирического квантово-химического метода PM3, приведены в работах [11, 16].

Сера, имея сходную с кислородом электронную структуру внешней электронной оболочки, проявляет, аналогично кислороду, способность к акцептированию свободных радикалов. В связи с этим следует ожидать определенной конкурентности кислорода и серы в радикальных реакциях, протекающих при серной вулканизации, поскольку на практике вулканизация производится в присутствии кислорода воздуха. Вместе с тем при рассмотрении вулканизации эти вопросы обычно не затрагиваются.

В настоящей статье мы рассматриваем только радикальные реакции, которые протекают при вулканизации без использования в качестве активаторов оксидов или солей металлов и жирных кислот, поскольку в этом случае реакции имеют гетерогенный характер, и использованный в работе подход является недостаточным для моделирования данной ситуации.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В настоящей статье реакции, протекающие при взаимодействии серы с ускорителем и каучуком, моделировались методом функционала плотности [17, 18] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке, Ли, Янга и Парра (Becke, Lee, Yang & Parr) [19, 20] на уровне теории DFT B3LYP/6-311G** с открытыми оболочками (метод ODFT). Вычисления проводились с использованием программных комплексов NWChem [21] и ORCA [22].

Ранее использованный в настоящей работе тип функционала применялся для моделирования реакций окисления углеводородов в работах [23–25]. При этом наблюдалась хорошая корреляция между кинетическими параметрами окисления и изменениями термодинамических функций в результате реакций, рассчитанных данным квантово-химическим методом. В этой связи предполагалось, что и при моделировании радикальных реакций серной вулканизации можно ожидать адекватных результатов. Хотя, разумеется, данный функционал, являясь одним из наиболее популярных, уступает по точности дважды гибридным функционалам и ряду других [26]. Выбор его в существенной степени был ограничен доступными компьютерными ресурсами, поскольку помимо расчетов по оптимизации геометрии проводилось также молекулярно-динамическое моделирование в квантово-классическом приближении для того, чтобы оце-

нить устойчивость исследуемых молекулярных структур.

При проведении расчетов проводилась оптимизация геометрии молекулярных моделей. Поиск конформаций с минимальной энергией осуществлялся квазиньютоновским методом BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [27–30]. Оптимизация производилась в системе внутренних координат молекулы в формате Z-матрицы. Критерием окончания поиска являлось достижение среднеквадратичной нормы градиента (RMS Gradient) полной электронной энергии молекулярной системы значения 0.00001 атомных единиц (Eh/bohr). Поскольку градиентный поиск не является достаточным для нахождения экстремума, оптимизация производилась из нескольких разных стартовых конформаций молекулы. Кроме того, при вычислении термодинамических функций производилась проверка наличия экстремума на основании вибрационного анализа [31] – по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе в точке предполагаемого экстремума.

В конформации с минимальной энергией рассчитывались термодинамические функции (энтальпия и свободная энергия Гиббса) как сумма полной электронной энергии DFT в описанном выше приближении и термодинамической составляющей в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор” при температуре реакции, вычисленной по стандартной методике на основе вибрационного анализа в состоянии идеального газа [32]. Свободные энергии реакций вычисляли как разности соответствующих величин для продуктов реакций и реагентов при температуре реакции.

В процессе молекулярно-динамического моделирования энергия и градиент на каждом шаге интегрирования классического уравнения движения вычислялась тем же квантово-химическим методом DFT B3LYP/6-311G**. Начальное распределение скоростей отвечало Максвелл-Больцмановскому распределению, для поддержания температуры использовался термостат [33], параметр релаксации составлял 100 шагов интегрирования по времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отличие от кислорода, который распространен в природе в виде двухатомной молекулы, основное состояние которой представляет собой триплет, то есть бирадикал, сера распространена в природе в форме восьмичленных колец, которые образуют в твердом состоянии при комнатной температуре орторомбическую кристаллическую решетку. Для двухатомной молекулы серы S₂ основным состоянием, так же как и для моле-

кулы кислорода, является триплет. Согласно расчету, разница в энергии между основным триплетным состоянием и возбужденным синглетным для молекулы S_2 составила -94.6 кДж/моль. Однако природная сера диамагнитна, то есть восьмичленные кольца находятся в синглетном состоянии. Представляло интерес оценить влияние размеров кольца на энергию перехода из синглетного в триплетное состояние, которое сопровождается разрывом кольца с образованием цепочки атомов. На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости энергии разрыва связей молекул серы из состояния с мультиплетностью $m = 1$ в состояние с мультиплетностью $m = 3$ от числа атомов n в молекуле. За исключением $n = 4$ для всех молекул основным состоянием является синглет и форма молекул в виде деформированного кольца, так что атомы, чередуясь, располагаются по разные стороны от средней плоскости. Из всех изученных колец выпадает структура с числом атомов, равным четырем, для которой энергия разрыва отрицательна, то есть ее основным состоянием является триплет. Анализ показал, что в триплетном состоянии после оптимизации геометрии четырехатомная цепочка распадается на две, практически параллельно расположенные, двухатомные молекулы. Таким образом, единственной структурой с триплетным основным состоянием является молекула S_2 .

Как видно из рисунка, восьмичленное кольцо является наиболее устойчивым, что согласуется с тем, что в природе сера имеет именно эту структуру. Энергия разрыва связи восьмичленного кольца, полученная в данном расчете, существенно меньше энергии серной связи в органических сульфидах [34]. Помимо длины серной цепочки, это объясняется тем, что в данном случае появляется дополнительный выигрыш за счет разности энергий синглетного и триплетного состояний. Сера обладает интересным свойством спонтанной полимеризации при температуре выше 432 К, которое имеет все черты фазового перехода. При полимеризации происходит разрыв восьмичленных колец и образование цепных молекул с высокой степенью полимеризации. Вычисленная из термодинамических данных энтальпия разрыва связи при переходе кольца—линейная цепь составляет по экспериментальным данным [35] менее 146 кДж/моль, что согласуется с настоящим расчетом.

Обсуждая вопрос о механизме разрыва кольца можно отметить, что этот процесс, возможно, происходит через промежуточную стадию синглетного бирадикала. Однако используемый в работе уровень теории не позволяет корректно описать данный механизм. Для этого необходимы более ресурсоемкие методы, например, мно-

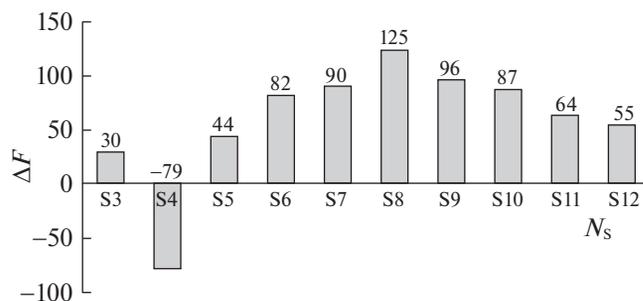


Рис. 1. Зависимость энергии разрыва связей молекул серы из состояния с мультиплетностью $m = 1$ в состояние с мультиплетностью $m = 3$ от числа атомов в молекуле.

годетерминантные методы. Хотя по спиновому запрету реакция разрыва колец протекать не должна, но на практике из-за того, что разница в энергиях основного синглетного состояния (кольцо) и триплетного (бирадикал, цепочка) не слишком большая, эта реакция происходит, о чем свидетельствует собственно образование поперечных связей при вулканизации чистой серой. Кроме того, описанное выше явление термополимеризации серы было бы невозможно без синглет-триплетной конверсии. Процессы триплет-синглетной конверсии протекают при свето-иницированной полимеризации [36, 37], с ними связаны магнитные эффекты при окислении непереходных соединений [38]. Так что, в данном случае мы просто рассматриваем начальную и конечную стадии процесса, которые, вполне возможно, протекают через стадию образования синглетного радикала, но детальное рассмотрение этого процесса выходит за рамки статьи.

Разница в энергии открытых и закрытых циклов с разным числом атомов, хотя и имеет косвенное отношение к механизму вулканизации, но дает полезную дополнительную информацию. Дело в том, что при вулканизации, помимо образования поперечных связей, имеет место циклическое присоединение серы, причем для некоторых вариантов технологии (получение эбонитов) эти реакции являются основными. Поэтому на основании данных рис. 1 можно сделать вывод о том, что преимущественное число атомов серы в цикле должно варьироваться от 6 до 10.

Возвращаясь к вулканизации, на основании полученных результатов возникает вопрос, что может быть инициатором вулканизации в отсутствии ускорителя? Молекулярный кислород может инициировать радикально-цепное окисление углеводородов по би- или тримолекулярной реакции [39], поскольку сам в основном состоянии является бирадикалом и, поэтому, не нарушая спинового запрета, может, например, отрывать водород от углеводорода. В случае серы, восьми-

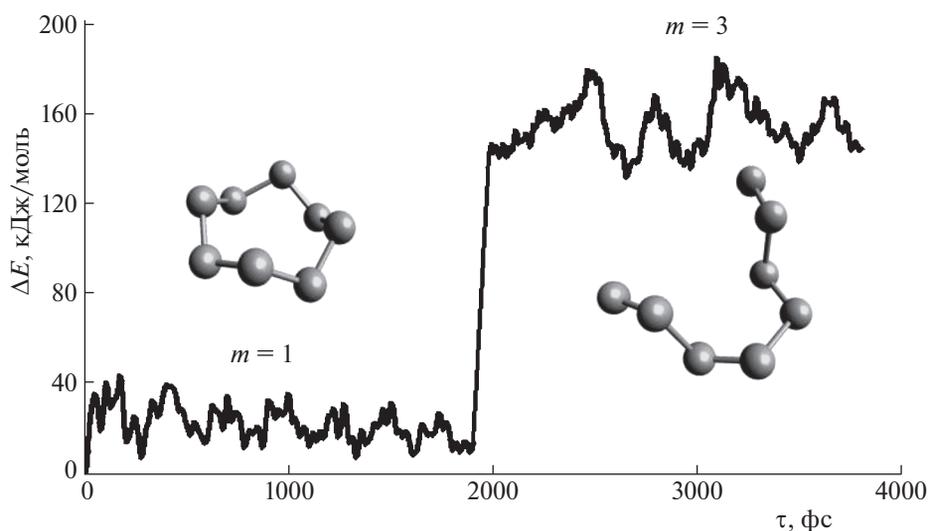


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии молекулы S_8 от времени молекулярно-динамического моделирования при $T = 433$ К.

членное кольцо которой в основном состоянии является синглетом, такая реакция приводила бы к нарушению спинового запрета. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что восьмичленное кольцо при температурах вулканизации является устойчивым и без изменения спинового состояния не распадается в цепочку или на более мелкие фрагменты. Даже, если в качестве стартовой конфигурации выбрать разорванное кольцо, то после оптимизации геометрии оно восстанавливается. В то же время, если в процессе молекулярно-динамического моделирования изменить мультиплетность системы, то за достаточно короткое время происходит самопроизвольный разрыв цепочки. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость потенциальной энергии молекулы S_8 в процессе молекулярно-динамического моделирования при $T = 433$ К. В качестве стартовой конфигурации было выбрано оптимизированное по геометрии кольцо с мультиплетностью $m = 1$. Видно, что, несмотря на флуктуации, конфигурация кольца сохраняется достаточно длительное время, превышающее время колебательной релаксации системы. В момент времени интегрирования, равный 1750 фс, параметры системы были изменены путем установки мультиплетности $m = 3$. При этом, как видно, за достаточно короткое время произошел самопроизвольный разрыв кольца, и далее динамика модели отвечала флуктуациям разорванной цепи. Таким образом, причиной термополимеризации серы, а также вулканизации в отсутствие инициаторов являются, по-видимому, синглет-триплетные переходы, приводящие к разрыву серных колец.

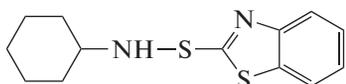
При вулканизации на воздухе в отсутствие органических ускорителей инициатором могут являться органические пероксиды, образующиеся при окислении каучука. Чистые пероксиды используются в технологической практике в качестве ускорителей серной вулканизации и при этом являются одним из наиболее активных типов ускорителей. При окислении каучука кислородом происходит накопление гидропероксидов, которые, распадаясь, инициируют вулканизацию серой. Согласно расчету, изменение энергии при реакции образования гидропероксида полиизопрена составило -55.6 кДж/моль. Однако скорость данной реакции, протекающей по радикально-цепному механизму, в отсутствие инициаторов достаточно мала, поскольку автоиницирование имеет достаточно высокую энергию активации [39], поэтому концентрация пероксидов и гидропероксидов при автоокислении каучука возрастает достаточно медленно, и скорость вулканизации серой без ускорителей невысока. Если же пероксиды или гидропероксиды включить в состав резиновой смеси в нужном количестве, то скорость вулканизации резко возрастает. Наиболее активными при распаде гидропероксидов являются гидропероксильные радикалы OH^* . Изменение энергии при реакции



по данным расчета составило $\Delta E = -110$ кДж/моль. То есть сера является акцептором радикалов и может участвовать в реакциях передачи цепи.

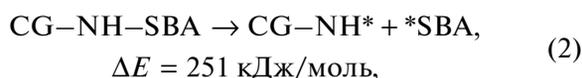
Перейдем к рассмотрению реакций, протекающих в присутствии сульфенамидного ускорите-

ля. Ускоритель N-циклогексил-2 бензтиазолил-сульфенамид :



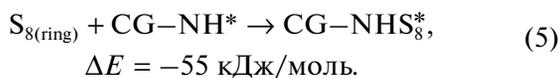
в дальнейшем для удобства будем обозначать как CG–NH–SBA. С точки зрения радикально-цепного механизма реакции вулканизации данный ускоритель представляет собой радикально-цепной инициатор. Вместе с тем, поскольку в технологической практике все радикально-цепные инициаторы принято называть ускорителями вулканизации, мы также будем использовать этот термин. В качестве модели каучука при вычислениях использовали *цис*-3-метилгекс-3-ен ((Z)-3-Methyl-3-hexene). Для него использовалось обозначение RH, подразумевая под символом “Н” водород у альфа-углеродного атома к двойной связи.

Первым этапом иницирования является распад ускорителя на радикалы, который может протекать по двум направлениям. Первое направление связано с образованием бензтиазолильного и циклогексилзаминного радикалов, второе направление связано с отрывом водорода от атома азота сульфенамидного ускорителя



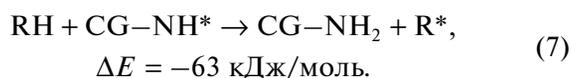
Сравнение энергий этих реакций показывает, что наиболее вероятной является реакция распада ускорителя на два радикала, что подтверждается направлением реакции, наблюдающимся на практике.

Образовавшиеся после распада ускорителя радикалы могут разрывать кольцо $S_{8(\text{ring})}$ по реакции, аналогичной (1)



Из сравнения изменений энергий этих реакций с изменением энергии при реакции (1) можно сделать вывод, что фрагменты сульфенамидного ускорителя являются не такими активными инициаторами по сравнению с гидропероксидным радикалом, причем наименее активным является циклогексилзаминный радикал. Данный результат согласуется с известным из технологической практики фактом, что гидропероксиды являются более активными ускорителями серной вулканизации по сравнению с сульфенамидами.

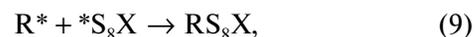
Помимо взаимодействия с серой радикалы ускорителя дегидрируют каучук по реакциям



Как видим, в данной реакции циклогексилзаминный радикал является более активным. Можно было бы ожидать взаимодействия образовавшихся в результате этих реакций углеродцентрированных радикалов с серой аналогично реакциям (1), (4), (5)



Но изменение энергии в этой реакции оказывается положительным: $\Delta E = 85 \text{ кДж/моль}$. Это объясняется тем, что аллильные радикалы являются менее активными по сравнению с алкильными из-за делокализации неспаренного электрона, и их энергии оказывается недостаточно для разрыва серного кольца. Из этого следует, что основными источниками образования персульфидных подвесок, регистрируемых в эксперименте, являются реакции рекомбинации



где X – один из остатков, иницирующих распад серного кольца.

Полисульфидные связи относительно непрочные, так что в результате обменных реакций число атомов серы в персульфидных подвесках и, соответственно, в серных поперечных связях не равно строго восьми, а варьируется. В табл. 1 приведены значения ΔE при реакциях вида



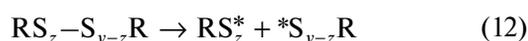
для различного числа атомов серы у в радикалах $* S_y \text{X}$ и разных типов остатков X. Как видно, наименьшее значение ΔE характерно для небольших чисел атомов серы, причем радикалы, где X соответствует каучуку, распадаются наиболее легко. В результате в системе будут появляться бирадикалы серы с различным числом атомов, которые могут взаимодействовать друг с другом и присоединяться к радикалам каучука и ускорителя. Иными словами, будут накапливаться продукты вида AS_zB , с различным числом атомов серы z и разным типом остатков A, B, которыми, в том числе, могут являться молекулы каучука, т.е. будет происходить реакция сшивания.

Прочность поперечных связей зависит от их сульфидности. При изменении числа атомов серы в поперечной связи изменяется потенциальная энергия разрыва связи, но при этом также может изменяться их динамическая подвижность. В табл. 2 приведены данные, иллюстрирующие

Таблица 1. Влияние числа атомов серы y и типа радикала на изменение энергии (ΔE , кДж/моль) при реакции (10) с выделением бирадикала серы $*S_{8-y}^*$

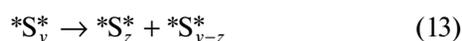
Тип радикала	1	2	3	4	5	6	7
$*S_yH$	234	128	127	188	245	240	430
$*S_ySBA$	126	123	126	96	166	179	309
$CGNHS_y^*$	123	124	116	98	163	76	228
RS_y^*	42	-19	-10	13	78	62	297

зависимость изменения энергии при реакции разрыва сшивки по разным связям с различным числом атомов



от числа атомов серы y в поперечной связи.

Как видно, наименьшей энергией разрыва связи обладают полисульфидные связи RS_2-S_2R и RS_2-S_3R . Этот результат согласуется также с тем, что в реакциях распада бирадикалов



отрыв радикалов с двумя атомами серы требует наименьшей энергии, что связано с тем, как отмечено выше, что для двухатомной молекулы серы основным состоянием является триплет.

Степень динамической подвижности поперечной связи можно оценить по величине коэффициента вариации ее длины при молекулярно-динамическом моделировании. Такие данные приведены на рис. 3, где показана зависимость коэффициента вариации расстояния между атомами углерода двух молекул изопрена, между которыми образована серная поперечная связь от числа атомов серы в связи. Несмотря на статистические флуктуации, видно, что с увеличением

числа атомов серы в поперечной связи ее подвижность изменяется не монотонно. Наибольшей подвижностью обладают связи с числом атомов серы, равным четырем. Далее, с увеличением числа атомов серы в поперечной связи имеется тенденция к уменьшению подвижности. Это объясняется тем, что при большой длине связи атомы серы начинают формировать собственную, более жесткую структуру путем складывания серной цепочки, подобно тому, как показано на рис. 2 после разрыва кольца.

Заканчивая рассмотрение реакций серной вулканизации, протекающих при иницировании N-циклогексил-2 бензтиазолилсульфенамидом, отметим, что обсуждение различных вариантов реакций основывалось, главным образом, на изменении электронной энергии реагентов, а вклады в изменение свободной энергии, связанные с изменением колебательно-вращательных составляющих внутренней энергии и энтропией не учитывались. Это было обусловлено тем, что используемая в настоящее время теория для вычисления таких вкладов основана на приближении молекулы “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” в состоянии идеального газа. Для реакции вулканизации, протекающей в конденсированном состоянии с реагентами, имеющими большое число внутренних вращательных степеней свободы и, кроме того, имеющих склонность к образованию ассоциатов, такая теория является заведомо неприменимой. В то же время квантово-химический расчет электронной составляющей не связан с такими приближениями и является вполне адекватным. Реакция распада инициатора (2), лимитирующая протекание всего процесса, характеризуется сильным положительным значением изменения электронной энергии. Расчет изменения свободной энергии в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” дает для этой реакции поправку -75.2 кДж/моль при температуре 298.15 К и

Таблица 2. Изменения энергии (ΔE , кДж/моль) при реакциях (11), (12) для различного числа атомов серы, образующих сшивку и различных типов разрываемых связей

Число атомов серы	Разрываемая связь				
	$R-S_yR$	$RS-S_{y-1}R$	$RS_2-S_{y-2}R$	$RS_3-S_{y-3}R$	$RS_4-S_{y-4}R$
1	180				
2	150	213			
3	155	151			
4	205	164	98		
5	198	201	98		
6	293	212	152	115	
7	361	295	151	157	
8	299	374	245	167	210

–108.4 кДж/моль при температуре 448 К, которая выше обычно применяемой температуры вулканизации 416–433 К. То есть согласно этой оценки изменение свободной энергии реакции будет даже при высокой температуре иметь достаточно большое положительное значение. Это означает, что формально реакция (2) в данных условиях термодинамически невозможна. Однако на самом деле она протекает, поскольку в действительности является лишь первой стадией радикально-цепного процесса, последующие стадии которого (4)–(7), (9) характеризуются отрицательными значениями ΔE , так что весь процесс вулканизации, как известно, достаточно сильно экзотермический. Для описания этого процесса необходимо кинетическое рассмотрение, что выходит за рамки настоящей работы. Вместе с тем, сравнительный анализ изменений электронной энергии отдельных реакций, проведенный в настоящей работе, позволяет из большого числа возможных реакций выбрать наиболее вероятные и построить приемлемую в вычислительном отношении формальную кинетическую схему.

Таким образом, в настоящей работе с использованием квантово-химического метода функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** исследованы реакции, протекающие при серной вулканизации изопренового каучука с ускорителем N-циклогексил-2 бензтиазолилсульфенамидом.

Показано, что в отсутствие ускорителя вулканизация может инициироваться кислородом воздуха. В результате расчета зависимости энергии разрыва серного кольца от числа атомов в нем установлено, что наиболее устойчивыми являются восьмичленные кольца серы, что согласуется с тем фактом, что именно такая форма является наиболее распространенной в природе.

Установлено, что при инициировании вулканизации ускорителем, наиболее активными в реакции дегидрирования каучука являются циклогексиламинные радикалы, образующиеся при распаде ускорителя. В то же время в реакции с серным циклом эти радикалы уступают в активности бензтиазолильным.

Показано, что основной реакцией образования персульфидных подвесок, участвующих в образовании поперечных связей, является реакция рекомбинации углеводородных и пертильных радикалов, образующихся при атаке серного кольца радикалами, возникающими при распаде ускорителя.

В результате исследования зависимости прочности поперечных полисульфидных связей от числа атомов серы, образующих связь, выявлено, что наиболее вероятными продуктами распада будут радикалы, содержащие два атома серы. Следствием этого будет преобладание попереч-

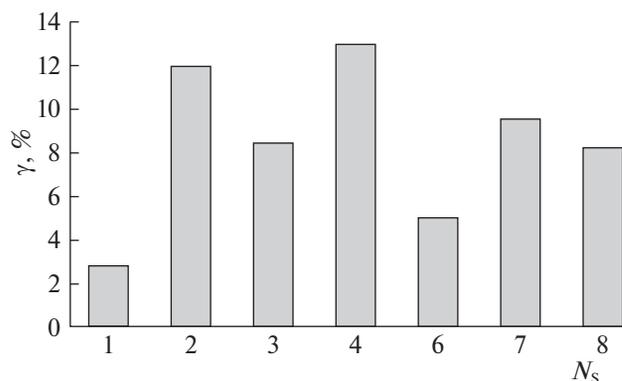


Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации (γ) длины серной поперечной связи от числа атомов серы (N_s) в ней при молекулярно-динамическом моделировании при $T = 373$ К.

ных связей, содержащих четыре атома серы при их рекомбинации.

Выполненные в настоящей работе расчеты позволяют при составлении кинетической схемы вулканизации и расчете кинетики выбрать именно те реакции, которые согласно данному расчету являются более вероятными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coran A.Y.* Vulcanization // The science and technology of rubber / Ed. by *Mark J.E., Erman B., Roland C.M.*, 4th ed. Academic Press: Elsevier, 2013. P. 337.
2. *Scheele W., Lorenz O., Dummer W.* // Rubber Chemistry and Technology. 1956. V. 29 (1) P. 1. <https://doi.org/10.5254/1.3542510>
3. *Saville B., Watson A.A.* // Ibid. 1967. V. 40 (1). P. 100. <https://doi.org/10.5254/1.3539039>
4. *Nieuwenhuizen P.J., Reedijk J., van Duin M., McGill W.J.* // Ibid. 1997. V. 70 (3). P. 368. <https://doi.org/10.5254/1.3538436>
5. *Ghosh P., Katare S., Patkar P. et al.* // Rubber Chemistry and Technology. 2003. V. 76 (3). P. 592. <https://doi.org/10.5254/1.3547762>
6. *Wang P., Qian H., Yu H.* // J. of Applied Polymer Science 2003. V. 88. P. 680. <https://doi.org/10.1002/app.11632>
7. *Khang T.H., Ariff Z.M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. P. 1545. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1937-3>
8. *Fathurrohman M.I., Maspanger D.R., Sutrisno S.* // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 2015. V. 10 (2). P. 104. <http://brec.undip.ac.id>.
9. *Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M.* // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 9194–9208. <https://doi.org/10.1039/c8sm01953c>
10. *Ding R., Leonov A.I.* // J. of Applied Polymer Science. 1996. V. 61. P. 455. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960718\)61:3<455::AID-APP8>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3<455::AID-APP8>3.0.CO;2-H).

11. *Likozar B., Krajnc M.* // *Ibid.* 2007. V. 103. P. 293.
<https://doi.org/10.1002/app.25284>
12. *Маркелов В.Г., Соловьев М.Е.* // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. № 4. С. 95.
13. *Zhao F., Wu C., Shi X.* // *J. of Macromolecular Science, Part B: Physics.* 2011. V. 50: 2. P. 398.
<https://doi.org/10.1080/00222341003772282>
14. *Leroy E., Soud A., Deterre R.* // *Polymer Testing.* 2013. V. 32. P. 575.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.003>
15. *Milani G., Milani F.* // *J. Math. Chem.* 2017. V. 55. P. 552.
<https://doi.org/10.1007/s10910-016-0695-7>
16. *Маркелов В.Г., Раухваргер А.Б., Соловьев М.Е.* // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 5. С. 119.
17. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. 3B. P. B864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
18. *Kohn W., Sham L.J.* // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. 4A. P. A1133.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
19. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.462066>
20. *Miehlich B., Savin A., Preuss H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. № 3. P. 200. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
21. *Valiev M. et al.* // *Comput. Phys. Commun.* 2010. V. 181. № 9. P. 1477.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018>
22. *Neese F.* // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 8. e1327.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
23. *Pliss E.M., Soloviev M.E., Tikhonov I.V. et al.* // *Rus. J. of Phys. Chem. B.* 2016 V. 10. № 3. P. 417.
<https://doi.org/10.1134/S1990793116030052>
24. *Solov'ev M.E., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel' G.N.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 3. С. 470.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419030191>
25. *Soloviev M., Moskalenko I., Pliss E.* // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2019. V. 127. № 2. P. 561.
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01613-w>
26. *Goerigk L., Mehta N.* // *Australian J. of Chem.* 2019. V. 72 (8). P. 563.
<https://doi.org/10.1071/CH19023>
27. *Broyden C.G.* // *J. of the Institute of Mathematics and Its Applications,* 1970. V. 6. P. 76.
<https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76>
28. *Fletcher R.* // *Computer J.* 1970. V. 13 (3). P. 317.
<https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>
29. *Goldfarb D.* // *Mathematics of Computation.* 1970. V. 24 (109). P. 23.
<https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>
30. *Shanno D.F.* // *Ibid.* 1970. V. 24 (111). P. 647.
<https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>
31. *Mueller M.* *Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation.* New York (NY): Kluwer Academic. 2002.
<https://doi.org/10.1063/1.1535013>
32. *Levine I.A.* *Quantum Chemistry.* 5-th ed / I.A. Levine. New Jersey, Upper Sadle River: Prentice-Hall, 2000. 740 p.
33. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* // *J. Chem Phys.* 2007. V. 126. P. 014101.
<https://doi.org/10.1063/1.2408420>
34. *Degirmenci I., Coote M.L.* // *J. Phys. Chem. A* 2016. 120. 37. P. 7398–7403.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08223>
35. *Fairbrother F., Gee G., Merrall G.T.* // *J. of Polymer Science.* 1955. V. 26. P. 459.
<https://doi.org/10.1002/pol.1955.120168231>
36. *Khudyakov I.V., Arsu N., Jockusch S., Turro J.* *Magnetic and Spin Effects in the Photoinitiation of Polymerization. Designed Monomers and Polymers.* 2003. V. 6. P. 91.
<https://doi.org/10.1163/156855503321127565>
37. *Rintoul I.* *Kinetic Control of Aqueous Polymerization Using Radicals Generated in Different Spin States. Processes.* *Open Access Chem. Biolog. Proc. Eng. J.* 2017. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/pr5020015>
38. *Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.009>
39. *Denisov E.T., Afanas'ev I.V.* *Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology.* 2005. Boca Raton: CRC Press. 992 p.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.2

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В “КРАСНОЙ”
И “ФИОЛЕТОВОЙ” СИСТЕМАХ РАДИКАЛА CN© 2022 г. В. А. Терашкевич^{а,*}, Е. А. Пазюк^а^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*e-mail: terversik@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Предложена неадиабатическая модель, учитывающая в явном виде спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействия между тремя электронными состояниями ($B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+$) радикала CN. Прямая спектроскопическая задача решена в рамках метода связанных колебательных каналов с использованием эмпирических функций потенциальной энергии изолированных электронных состояний и ab initio функций матричных элементов неадиабатического взаимодействия. Проведен анализ мультикомпонентной структуры волновых функций локально возмущенных ровибронных уровней энергии. Сделан вывод, что представленный подход позволяет описать спектральные свойства как локально, так и регулярно возмущенных ровибронных состояний на одном уровне точности.

Ключевые слова: радикал CN, неадиабатические взаимодействия, “красная” и “фиолетовая” системы

DOI: 10.31857/S0044453722100314

Радикал CN — одна из наиболее важных и давно исследуемых астрофизических частиц. Спектр CN наблюдался в солнечной и звездной атмосферах [1], в околозвездных оболочках [2, 3], в межзвездной среде [4, 5], в кометах [6, 7], в интегральном свете галактик [8]. Присутствие CN в астрономических объектах делает его ключевым зондом для определения содержания углерода и азота, отношения изотопного состава $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, для исследования процессов звездообразования [8, 9] и происхождения галактик [10].

В спектрах CN самыми интенсивными и хорошо изученными являются переходы между основным и первыми двумя возбужденными электронными состояниями: $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, получившие названия “красная” и “фиолетовая” системы, соответственно. Частоты и интенсивности ровибронных переходов этих систем необходимы для полной идентификации двух изотопологов (^{12}C и ^{13}C) в спектрах углеродных звезд, богатых молекулярными линиями CN. Получению этой информации посвящены многочисленные исследования $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, например, [11–14]. Однако, представление экспериментальной информации в традиционной форме молекулярных постоянных затрудняет наличие многочисленных локальных возмущений [15], вызванных внутримолекулярными взаимодействиями. Внутримолекулярные взаимодействия (или так называемые “возмущения”) неизбежно приводят

к искажению как регулярной энергетической структуры уровней, так и узловой структуры соответствующих волновых функций [16]. Наиболее точное решение как прямой, так и обратной спектроскопической задачи в случае “возмущенных” молекулярных состояний базируется на построении системы связанных радиальных уравнений Шредингера, возникающих в рамках квантово-механического моделирования неадиабатического взаимодействия электронных состояний. Внутримолекулярные возмущения, учет которых необходим для расчета характеристик молекулярных состояний, определяются конкретным способом разбиения полного гамильтониана молекулы, а число связанных радиальных (колебательных) уравнений определяется числом явно рассматриваемых электронных состояний. Основное преимущество метода связанных колебательных каналов (метод СКК) заключается в том, что его точность не зависит ни от силы, ни от вида внутримолекулярного взаимодействия. Это принципиально позволяет описать свойства всех связанных, квазисвязанных и континуальных ровибронных состояний молекулярной системы в рамках единой физической модели. Кроме того, такой подход позволяет не только описывать, но и, что особенно важно, прогнозировать характеристики ровибронных состояний. Для практической реализации метода СКК необходимо знать кривые потенциальной энергии электронных со-

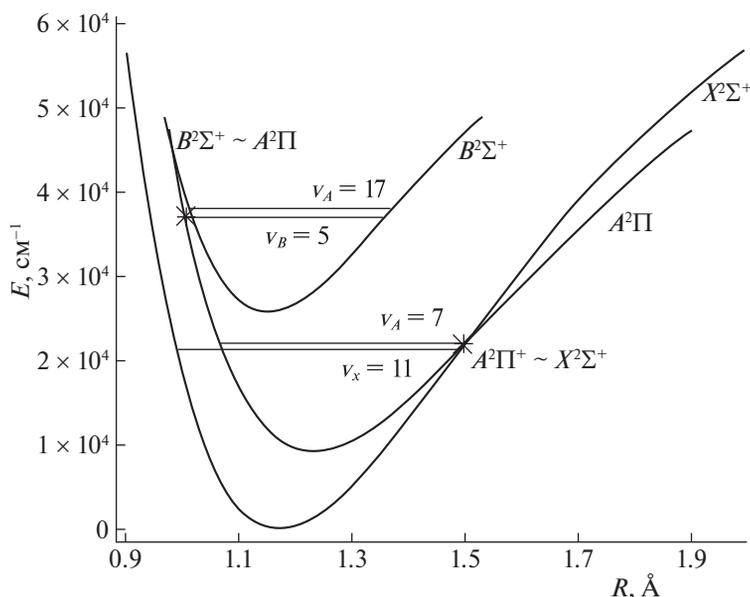


Рис. 1. РКР-потенциалы первых трех электронных состояний радикала CN [21]. Линиями отмечены наиболее возмущенные колебательные уровни энергии взаимодействующих состояний $A^2\Pi \sim X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi$.

стояний и электронные матричные элементы (МЭ) неадиабатического взаимодействия в широком интервале межъядерных расстояний, что достижимо только в рамках квантово-химических расчетов высокого уровня. В настоящей работе предложена модель, учитывающая в явном виде спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействия между тремя электронными состояниями ($B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+$) и позволяющая рассчитать энергии как регулярных, так и возмущенных ровибронных уровней с одинаковой точностью.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ $B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim X^2\Sigma^+$

Из-за неизбежного усечения размерности колебательной задачи реализация метода СКК реалистична только при ограниченном числе явно учитываемых каналов, что делает его идеальным для рассмотрения небольшого числа локально взаимодействующих между собой близлежащих электронных состояний, как в случае состояний $B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+$ радикала CN (см. рис. 1). Как видно из рис. 1, рассматриваемые в работе возбужденные электронные состояния $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ являются “вложенными” по отношению к основному электронному состоянию $X^2\Sigma^+$.

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что в рассматриваемых системах наблюдается большое число локальных возмущений между ровибронными уровнями: $A^2\Pi (v = 7) \sim X^2\Sigma^+ (v = 11)$ при $J = 12.5$ и 27.5 и $A^2\Pi (v = 5, 6) \sim X^2\Sigma^+ (v = 9, 10)$ при высоких значениях

J [17]; $B^2\Sigma^+ (v = 0) \sim X^2\Sigma^+ (v = 14)$ при $J = 29.5$ [17]; $B^2\Sigma^+ (v = 5) \sim A^2\Pi_{1/2} (v = 17)$ в интервале $J \in [8.5 - 12.5]$ [12]; $B^2\Sigma^+ (v = 10, 11, 14, 15) \sim A^2\Pi_{1/2} (v = 24, 26, 30, 31)$ [18, 19].

Для взаимодействующих электронных состояний $B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+$ неадиабатические значения энергий и мультикомпонентные волновые функции ровибронных уровней с учетом e/f -четности [20] могут быть получены путем решения системы четырех радиальных уравнений:

$$\left(\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + \mathbf{V}^{e/f}(R, \mu, J) - \mathbf{I} E_{CC}^{e/f} \right) \Phi(R) = 0, \quad (1)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица, μ – приведенная масса радикала, J – вращательное квантовое число. Φ – матрица мультикомпонентных волновых функций неадиабатических состояний, число компонент которых (ϕ_i) соответствует числу взаимодействующих состояний, а $P_i = \langle \phi_i | \phi_i \rangle$ определяет долю i -состояния в возмущенном ровибронном уровне. Здесь $i \in [X^2\Sigma^+, A^2\Pi_{1/2}, A^2\Pi_{3/2}, B^2\Sigma^+]$. $E_{CC}^{e/f}$ – энергии ровибронных уровней e/f -четности, $\mathbf{V}^{e/f}(R, \mu, J)$ – матрица потенциальной энергии, диагональные элементы которой представляют собой функции потенциальной энергии изолированных электронных состояний, а недиагональные – функции неадиабатического взаимодействия между ними. Диагональные матричные элементы представляют собой R -зависимые функции:

$$V_X^{e/f} = U_X + B(Y^2 \mp Y), \quad (2)$$

$$V_{A_{1/2}}^{e/f} = U_A - \frac{A_{SO}}{2} + BY^2, \quad (3)$$

$$V_{A_{3/2}}^{e/f} = U_A + \frac{A_{SO}}{2} + B(Y^2 - 2), \quad (4)$$

$$V_B^{e/f} = U_B + B(Y^2 \mp Y). \quad (5)$$

Здесь $Y = J + 1/2$; $B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot U_X$, U_A , U_B – потенциалы изолированных электронных состояний, соответствующие “а”-случаю связи по Гунду [20], а A_{SO} – функция спин-орбитального взаимодействия для $A^2\Pi$ -состояния.

Недиагональные МЭ:

$$V_{A_{1/2}-A_{3/2}}^{e/f} = -B(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (6)$$

$$V_{A_{1/2}-X}^{e/f} = V_{A-X}^{SO} + BL_{A-X}(1 \mp Y), \quad (7)$$

$$V_{A_{3/2}-X}^{e/f} = -BL_{A-X}(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (8)$$

$$V_{B-A_{1/2}}^{e/f} = V_{B-A}^{SO} + BL_{B-A}(1 \mp Y), \quad (9)$$

$$V_{B-A_{3/2}}^{e/f} = -BL_{B-A}(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (10)$$

здесь V_{A-X}^{SO} и V_{B-A}^{SO} – функции спин-орбитального взаимодействия состояния $A^2\Pi$ с электронными состояниями Σ^+ -симметрии: $X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$, соответственно; L_{A-X} и L_{B-A} – функции электронно-вращательного взаимодействия состояния $A^2\Pi$ с электронными состояниями $X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$. В выражениях для МЭ верхний знак отвечает уровням энергии “e”-четности, нижний – “f”-четности. В качестве параметров модели были выбраны эмпирические РКР-потенциалы, полученные в работе [21] и неэмпирические функции неадиабатических взаимодействий, рассчитанные нами ранее [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергии ровибронных уровней и вклады от каждого электронного состояния в результирующую волновую функцию, полученные при решении системы уравнений (уравнение (1)) позволяют оценить степень смешения соответствующих состояний и понять нерегулярный характер положения частот переходов в наблюдаемых спектрах. В табл. 1 представлены результаты анализа мультикомпонентных волновых функций для некоторых, наиболее возмущенных, ровибронных уровней. Из данных табл. 1 видно, что значения вращательных квантовых чисел, для которых наблюдается максимальное смешение состояний $^2\Pi \sim ^2\Sigma^+$, различается как для уровней e- и f-четности, так и для двух компонент электронного состояния $A^2\Pi$, что определяется J-зависимостью соответствующих МЭ (уравнения (2)–(10)). Для

ровибронных уровней энергии $A^2\Pi_{3/2}$ ($v = 6$), возмущенного состоянием $X^2\Sigma^+$ ($v = 10$), наибольшее смешение наблюдается при значениях вращательного квантового числа $J \in [44-46]$ (доля состояния $^2\Sigma^+$ достигает $\sim 30\%$), в то время как для f-компоненты при указанных значениях J доля состояния $^2\Sigma^+$ составляет не более 0.1%. Ровибронные уровни компоненты $A^2\Pi_{1/2}$ имеют максимальное смешение при значениях $J = 63, 64$. Изменение значений J по сравнению с компонентой $^2\Pi_{3/2}$ связаны со значительным сдвигом энергии уровней, принадлежащих разным Ω -компонентам из-за величины спин-орбитального расщепления, которая составляет $\sim 52 \text{ см}^{-1}$.

Для взаимодействующих уровней $A^2\Pi_{1/2}$ ($v = 7$) $\sim X^2\Sigma^+$ ($v = 11$), в целом, наблюдаются аналогичные зависимости коэффициентов смешения. Отметим только, что для уровней энергии e-четности практически нет вклада электронного состояния $^2\Sigma^+$, в то время как для f-компоненты этот вклад превышает 40% (при $J = 27$).

В табл. 2 представлены коэффициенты смешения возмущенных ровибронных уровней $B^2\Sigma^+$ ($v = 5$) состояния. Максимальная степень влияния $A^2\Pi$ -состояния (коэффициенты смешения $\sim 37\%$) наблюдается для вращательных уровней $J = 14, 15$ (e-компонента). Для f-компоненты максимальная доля $^2\Pi$ -состояния составляет 20% ($J = 10$). Для компоненты e-четности колебательного уровня $v = 10$ состояния $B^2\Sigma^+$ наблюдается слабое, и практически независимое от J, взаимодействие с $A^2\Pi$ -состоянием (коэффициенты смешения для состояний $A^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Pi_{3/2}$ имеют сопоставимые значения, не превышающие 5%). Другая ситуация наблюдается для f-уровней, когда при $J = 10$ возникает резкое локальное возмущение, связанное, прежде всего, с влиянием компоненты $^2\Pi_{3/2}$.

Адекватность предложенной неадиабатической модели может быть оценена путем сопоставления разностей между экспериментальными и рассчитанными энергиями в рамках метода СКК (Δ_1) и в приближении изолированных состояний (Δ_2) на основании молекулярных постоянных [21]. Экспериментальные значения энергий ровибронных состояний были взяты из работы [15], в которой проведена статистическая обработка более 40 000 частот наблюдаемых переходов. На рис. 2 представлены данные для наиболее возмущенных ровибронных уровней энергии $A^2\Pi$ ($v = 6, 7$), взаимодействующих с электронным состоянием $X^2\Sigma^+$ ($v = 10, 11$). Отметим, что для отклонения Δ_2 наблюдается резкое изменение величины, которая в области локальных взаимодействий увеличивается на порядок. Функции Δ_1 имеют плавный характер зависимости от J и при-

Таблица 1. Коэффициенты смешения волновых функций (P , %) для наиболее возмущенных ровибронных уровней электронного состояния $A^2\Pi$

<i>e</i> -Уровни				<i>f</i> -Уровни			
$J + 1/2$	$P(X^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$	$J+1/2$	$P(X^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$
$A^2\Pi_{3/2} (v = 6) \sim X^2\Sigma^+ (v = 10)$							
44	23.5	23.4	53.1	31	16.4	20.8	62.8
45	30.3	24.0	45.7	32	18.3	22.8	58.9
46	8.6	30.9	60.6	33	3.5	26.7	69.8
$A^2\Pi_{1/2} (v = 6) \sim X^2\Sigma^+ (v = 10)$							
63	12.8	54.0	33.2	43	2.8	66.8	30.4
64	4.2	59.6	36.2	44	13.0	59.8	27.2
$A^2\Pi_{3/2} (v = 7) \sim X^2\Sigma^+ (v = 11)$							
24	13.1	16.9	70.0	12	4.5	7.9	87.6
25	32.1	12.8	55.1	13	19.2	6.6	74.2
26	34.6	17.2	48.2	14	26.0	10.6	63.4
27	14.2	21.8	64.0	15	6.2	12.9	80.8
28	6.7	23.8	69.5				
$A^2\Pi_{1/2} (v = 7) \sim X^2\Sigma^+ (v = 11)$							
24	0.3	78.6	21.1	24	4.4	75.9	19.7
25	0.3	77.8	21.9	25	7.8	72.7	19.5
26	0.3	77.1	22.6	26	16.9	65.3	17.9
27	0.4	76.3	23.3	27	42.9	45.0	12.1
28	0.4	75.7	24.0	28	22.8	57.5	19.7
29	0.4	75.0	24.6	29	8.5	68.1	23.3

Таблица 2. Коэффициенты смешения волновых функций (P , %) некоторых наиболее возмущенных ровибронных уровней электронного состояния $B^2\Sigma^+$

<i>e</i> -Уровни				<i>f</i> -Уровни			
$J + 1/2$	$P(B^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$	$J+1/2$	$P(B^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$
$B^2\Sigma^+ (v = 5) \sim A^2\Pi (v = 17)$							
12	95.8	2.0	2.2	8	99.8	0.0	0.2
13	91.3	5.9	2.8	9	99.6	0.3	0.1
14	63.2	31.6	5.2	10	80.0	18.0	2.0
15	81.6	17.7	0.7	11	99.1	0.6	0.3
$B^2\Sigma^+ (v = 10) \sim A^2\Pi (v = 24)$							
12	96.8	1.0	2.2	9	92.2	0.4	7.4
13	95.9	1.2	2.9	10	63.9	2.2	33.9
14	95.2	1.4	3.4	11	76.6	6.4	17.0
15	95.1	1.4	3.5	12	85.7	8.7	5.6
16	96.0	1.2	2.8				
17	97.4	0.9	1.7				

мерно одинаковую величину во всем интервале изменений вращательного квантового числа. Однако абсолютные значения Δ_1 заметно превышают ошибку эксперимента, которая составляет $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$. Для моделирования спектральных свойств на экспериментальном уровне точности

необходимо проводить итерационное решение прямой и обратной задач для оптимизации параметров матрицы потенциальной энергии.

Дальнейшее расширение экстраполяционных возможностей модели может быть достигнуто с помощью учета регулярных взаимодействий с бо-

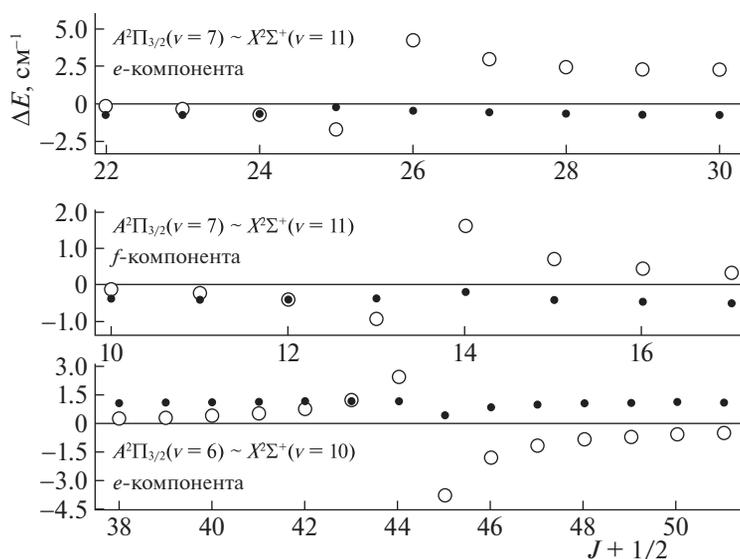


Рис. 2. Разности между экспериментальными значениями энергий ровибронных уровней ($E_{\text{эксп}}$ [15]) и рассчитанными в рамках метода ССК ($E_{\text{ССК}}$) и в приближении изолированных электронных состояний ($E_{\text{адиаб}}$ [21]): $\Delta_1 = E_{\text{эксп}} - E_{\text{ССК}}$ (закрашенные символы) и $\Delta_2 = E_{\text{эксп}} - E_{\text{адиаб}}$ (прозрачные символы). Результаты представлены для наиболее возмущенных уровней $A^2\Pi$ ($v = 6, 7$) состояния.

лее высоколежащими дублетными и квартетными состояниями в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов. Тем не менее, представленная спектроскопическая модель достаточна для описания локальных возмущений в системе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lambert D.L., Brown J.A., Hinkle J.A., Johnson H.R. // *Astrophys. J.* 1984. V. 284. P. 223.
- Wootten A., Lichten S.M., Sahai R., Wannier P.G. // *Ibid.* 1982. V. 257. P. 151.
- Wiedemann G.R., Deming D., Jennings D.E. et al. // *Ibid.* 1991. V. 382. P. 321.
- Turner B.E., Gammon R.H. // *Ibid.* 1975. V. 198. P. 71.
- Meyer D.M., Jura M. // *Ibid.* 1985. V. 297. P. 119.
- Johnson J.R., Fink U., Larson H.P. // *Ibid.* 1983. V. 270. P. 769.
- Fray N., Bénilan Y., Cottin H. et al. // *Planet. Space Sci.* 2005. V. 53. P. 1243.
- Riffel R., Pastoriza M.G. // *Astrophys. J.* 2007. V. 659. P. 103.
- Wang M., Henkel C., Chin Y.-N. // *Astron. Astrophys.* 2004. V. 422. P. 883.
- Banerji M., Viti S., Williams D.A. // *Astrophys. J.* 2009. V. 703. P. 2249.
- Ram R.S., Davis S.P., Wallace L. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 237. P. 225.
- Ram R.S., Wallace L., Bernath P.F. // *Ibid.* 2010. V. 263. P. 82.
- Ram R.S., Wallace L., Hinkle L., Bernath P.F. // *The Astrophysical Journal Supplement Series.* 2010. V. 188. P. 500.
- Ram R.S., Bernath P.F. // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 274. P. 22.
- Syme A.-M., McKemmish L.K. // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.* 2020. V. 499 (1). P. 25.
- Пазюк Е.А., Пуньшев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 1461.
- Kotlar A.J., Field R.J., Steinfeld J., Coxon J.A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. P. 86.
- Ozaki Y., Ito H., Suzuki K. et al. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 80. P. 85.
- Ito H., Kazama A., Kuchitsu K. // *J. Mol. Struct.* 1994. V. 324. P. 29.
- Lefebvre-Brion H., Field R.W. // *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition.* Academic Press, 2004.
- Brooke J.S.A., Ram R.S., Western C.M. et al. // *The Astrophysical Journal Supplement Series.* 2014. V. 210 (2). P. 23.
- Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // *J. Quant. Spectrosc. and Radiative Transfer.* 2021. V. 276. P. 107916.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.653 + 620.193.013

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В 1 М РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ,
НАСЫЩЕННОМ КИСЛОРОДОМ**

© 2022 г. Я. Г. Авдеев^{а,*}, Т. Э. Андреева^а^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

Коррозия низкоуглеродистой стали Ст3 в 1 М HCl, содержащей растворенный молекулярный кислород, изучена по массопотере образцов металла в условиях статической и динамической агрессивной среды, а также с использованием потенциометрического и вольтамперометрического методов с применением вращающегося дискового электрода. Показано, что наличие в растворе кислоты молекулярного кислорода, а также переход в его присутствии от статического к динамическому состоянию агрессивной среды ускоряет коррозию стали. Коррозия стали в этой среде включает реакцию анодной ионизации стали, протекающую в кинетической области, и две катодные парциальные реакции – выделение водорода и восстановления растворенного молекулярного кислорода, характеризующиеся соответственно кинетическим и диффузионным контролем. Моделирование влияния гидродинамического режима движения коррозионной среды на скорость катодного восстановления молекулярного O₂ на низкоуглеродистой стали с применением уравнения Левича и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными с большей вероятностью позволяет предполагать, что в потоке коррозионной среды оно преимущественно реализуется в соответствии со схемой: O₂ + 2H⁺ + 2e = H₂O₂. Оценены значения истинных кинетических токов катодной реакции для стального дискового электрода в 1 М HCl свободно аэрируемой воздухом и принудительно аэрируемой газообразным O₂. Установлен эффективный коэффициент диффузии растворенного молекулярного O₂ в 1 М HCl.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, соляная кислота, реакция восстановления кислорода

DOI: 10.31857/S0044453722100041

Растворы минеральных кислот, эксплуатируемые в промышленных условиях, контактируют с воздушной атмосферой, что приводит к их насыщению молекулярным кислородом. Наличие в растворах кислот дополнительного окислителя – кислорода меняет их агрессивность в отношении контактирующих с ними стальных конструкций, в результате его участия в коррозионном процессе. На практике, чаще всего, насыщению кислородом воздуха подвергаются растворы соляной кислоты, которые эксплуатируются не в статическом, а в динамическом состоянии.

В упрощенном виде коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых “не окислителей”) описывается суммарной реакцией:



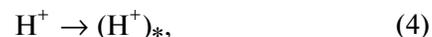
которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [1]: анодного растворения железа



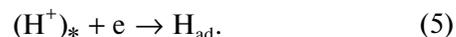
и катодного выделения водорода



Реакция (3) [1] включает доставку H⁺ из объема кислоты к поверхности металла ((H⁺)_{*} – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)



стадию переноса заряда (реакция Фольмера)



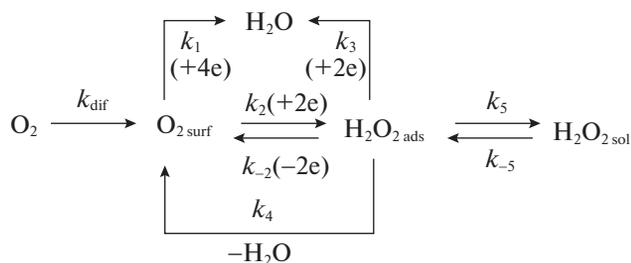
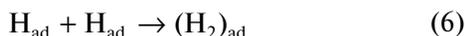
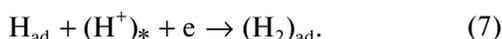


Рис. 1. Возможные реакции восстановления кислорода в кислой среде: k_{dif} – константа скорости диффузии кислорода из объема раствора к поверхности электрода, k_1 – константа скорости восстановления кислорода по четырехэлектронному пути, k_2 и k_3 – константы последовательных стадий восстановления кислорода с образованием промежуточной частицы, k_{-2} – константа скорости окисления пероксида водорода, k_4 – константа химического разложения пероксида водорода, k_5 (k_{-5}) – константа скорости десорбции (адсорбции) пероксида водорода на поверхности электрода.

Затем следует стадия химической (реакция Таффеля)



или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

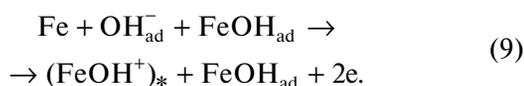


Совокупность стадий (5) и (6) называется механизмом Фольмера–Таффеля, а (5) и (7) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуется оба механизма [2].

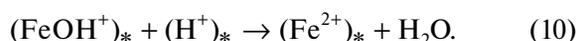
Наиболее ранний механизм анодной ионизации железа, предложенный Хойслером [1], предполагает, что в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными OH^- образуется соединение FeOH_{ad} :



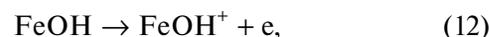
Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



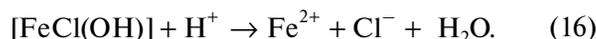
В свою очередь соединений FeOH^+ медленно распадается:



Позднее Бокрис [3] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



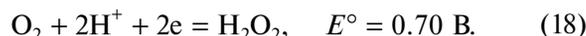
Для растворов соляной кислоты Чин и Нобэ [4] допускают участие в анодной реакции железа не только OH^- , но и хлорид-анионов:



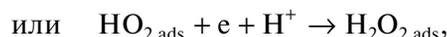
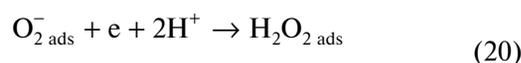
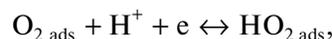
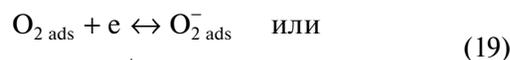
В растворах кислот, содержащих сильный окислитель – молекулярный кислород, термодинамически разрешены два дополнительных катодных парциальных процесса [5] с участием четырех



и двух электронов



На основании анализа кинетических данных Тарасевичем [6] предложена схема восстановления кислорода на металлах в кислых средах (рис. 1). Сходные схемы обсуждаются в работах [7–9]. Для инертного золотого электрода последовательное восстановление кислорода описывается следующим образом:



включая лимитирующие стадии (19) и (21) [6].

Обсуждаемые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа являются общепринятыми, а их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенного в кислотах молекулярного кислорода в коррозии низкоуглеродистых сталей в доступной нам литературе не рассматривается. Отметим, что в растворах минеральных кислот, насыщенных кислородом воздуха, для легированных хромом сталей возможен переход в пассивное состояние в результате ускорения восстанавливающимся молекулярным кислородом катодной реакции, но в солянокислых растворах этот эффект не наблюдается [1].

В связи с изложенным представляется важным установить особенности механизма коррозии

низкоуглеродистой стали в 1 М НСl, насыщенном молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали НСl (“х.ч.”) и дистиллированную воду. Газообразные водород и кислород получали электролизом водного 16% NaOH ($E = 2.3-2.6$ В) на стальных электродах в U-образном стеклянном электролизере. Водород от следовых количеств кислорода дополнительно очищали, пропуская его через кварцевую электропечь ($t = 400-600^\circ\text{C}$), заполненную платинированным асбестом.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в % по массе: С – 0.14–0.22, Р – 0.04, Si – 0.15–0.33, Mn – 0.40–0.65, S – 0.05, Cr – 0.3, Ni – 0.3, N – 0.008, Cu – 0.3, As – 0.08, остальное Fe) в 1 М НСl при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (≥ 4 на точку) размером 50 мм \times 20 мм \times 3.0 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (23)$$

Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, м², τ – длительность коррозионных испытаний, ч. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Исследования проводили в стеклянной циркуляционной ячейке с пропеллерной мешалкой при скорости потока коррозионной среды 0–2.5 м/с. Коррозионные среды в течение 2 ч до эксперимента и в ходе коррозионных испытаний образцов деаэрировали газообразным водородом ($p = 1$ атм) или принудительно аэрировали газообразным кислородом ($p = 1$ атм).

Влияние присутствия в кислоте растворенного кислорода и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь

$$\Delta k = k_{\text{O}_2} - k_0, \quad (24)$$

$$\Delta k = k_{\text{dyn}} - k_{\text{st}}, \quad (25)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{\text{O}_2} k_0^{-1},$$

$$\gamma^{-1} = k_{\text{dyn}} k_{\text{st}}^{-1},$$

где k_{O_2} и k_0 – скорости коррозии стали в принудительно аэрируемом кислородом и деаэрируемом растворах кислоты, а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии в динамической и статической средах.

Электрохимические измерения с помощью потенциостата П-5827М проводили на вращающемся дисковом электроде из стали Ст3 (460 об./мин) в деаэрированной водородом, сво-

бодно аэрируемой воздухом и принудительно аэрируемой кислородом 1 М НСl при $t = 25^\circ\text{C}$. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Исследования выполняли в герметичной электрохимической ячейке из стекла с вынесенным пространством для хлоридсеребряного и вспомогательного платинового (0.5 см²) электродов. Потенциометрические исследования выполняли по двухэлектродной схеме (рабочий стальной и хлоридсеребряный электроды). Вольтамперометрические исследования проводили по трехэлектродной схеме в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации рабочего электрода – 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. Влияние конвективного фактора на скорость катодной реакции стали осуществляли при $E = -0.30$ и -0.35 В для скорости вращения дискового электрода $n = 0, 460, 780, 1090, 1400$ об./мин.

Влияние наличия растворенного кислорода на электродные реакции стали оценивали по величинам коэффициента ускорения

$$\gamma^{-1} = i_{\text{O}_2} i_0^{-1}, \quad (26)$$

где i_0 и i_{O_2} – плотности токов в деаэрируемом и содержащем молекулярный кислород растворах кислоты.

Величины электродных потенциалов приводятся в статье по стандартной водородной шкале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коррозия низкоуглеродистой стали в деаэрированной водородом 1 М НСl протекает с относительно низкой скоростью, которая не зависит от гидродинамического режима среды (табл. 1). Напротив, наличие в коррозионной среде растворенного O_2 ($p = 1$ атм) существенно ускоряет коррозию стали. Приращения коррозионных потерь, за счет присутствия в агрессивной среде O_2 , составляет 2–20 г/(м² ч) в зависимости от скорости потока раствора кислоты. Значение Δk тем выше, чем быстрее поток жидкой среды. В потоке среды приращение коррозионных потерь, в результате присутствия окислителя, во всех случаях больше скорости коррозии в статических условиях. В 1 М НСl, насыщенном O_2 , коррозия стали растет с увеличением скорости потока агрессивной среды, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем. Показательно, что при самой высокой скорости потока (2.5 м/с) в деаэрированном растворе k стали составляет

Таблица 1. Скорость коррозии (k), приращение коррозионных потерь (Δk) и коэффициент ускорения коррозии (γ^{-1}) стали Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой водородом и аэрируемой кислородом, k и Δk в г/(м² ч). Продолжительность опытов – 2 ч, $t = 25^\circ\text{C}$, v – скорость потока раствора

v , м/с	Раствор деаэрированный Н ₂ (г)			Раствор аэрируемый О ₂ (г)			Δk^{**}	γ^{-1**}
	k	Δk^*	γ^{-1*}	k	Δk^*	γ^{-1*}		
0	3	–	–	5	–	–	2	1.7
0.5	3	0	1.0	12	7	2.4	9	4.0
1.0	3	0	1.0	19	14	3.8	16	6.3
1.5	3	0	1.0	21	16	4.2	18	7.0
2.0	3	0	1.0	23	18	4.6	20	7.7
2.5	3	0	1.0	23	18	4.6	20	7.7

* Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

** Изменение величины в результате присутствия в растворе О₂.

3 г/(м² ч), а в аэрируемом О₂ – 23 г/(м² ч), хотя содержание растворенного О₂ в коррозионной среде значительно ниже содержания в ней НСl.

Таким образом, показано существенное ускорение коррозии низкоуглеродистой стали в НСl растворенным О₂. Скорость коррозии стали в среде, аэрируемой О₂, зависит от интенсивности ее потока, что характерно для процесса с диффузионным контролем. Более детальную информацию о влиянии растворенного О₂ на коррозию сталей в растворах кислот позволяют получить электрохимические методы исследования коррозионной системы: потенциометрия и вольтамперометрия, а также изучение влияния гидродина-

мических параметров на электродные процессы с применением вращающегося дискового электрода.

Деаэрация газообразным Н₂ раствора 1 М НСl смещает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) в область более низких потенциалов (рис. 2), что, учитывая особенности химического состава коррозионной среды, может быть результатом замедления катодной реакции в результате удаления О₂, участвующего в ней. Напротив, при принудительной аэрации кислородом предварительно деаэрированной или свободно аэрированной 1 М НСl увеличивает E_{cor} стали, что является результатом роста содержания в агрессивной среде О₂, ускоряющего катодную реакцию. Важно, что как в деаэрируемом растворе НСl, так и в аэрируемых ($p_{\text{O}_2} = 0.2$ и 1 атм) растворах значения E_{cor} стали находятся в области активного растворения металла.

Характер поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали в 1 М НСl указывает на протекание коррозии металла в области активного растворения (рис. 3, табл. 2). В 1 М НСl наклон катодной поляризации стали (b_c) близок к теоретически предсказываемому значению 0.115 В, напротив анодная поляризация стали (b_a) выше теоретического значения 0.070 В [10]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования в ходе растворения металла на его поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально.

Присутствие в 1 М НСl растворенного О₂ смещает потенциал свободной коррозии стали в область более положительных потенциалов, что является результатом растрескивания этой добавкой катодного процесса. Это влияние тем сильнее, чем выше содержание О₂ в растворе. Растворенный О₂ практически не влияет на анодную реакцию, но можно говорить о положительном порядке катодной реакции по его концентрации. Начальный участок катодных ПК характе-

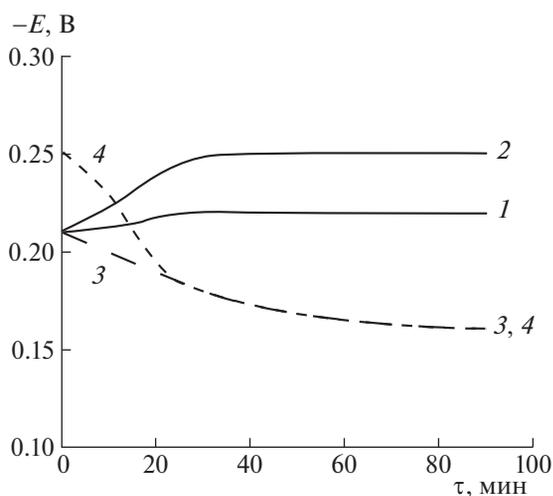


Рис. 2. Потенциалы коррозии стали Ст3 в свободно аэрируемой 1 М НСl (1) после включения деаэрации газообразным Н₂ (2) и аэрации газообразным О₂ (3). Линия 4 – потенциалы коррозии стали в деаэрированной 1 М НСl после включения аэрации газообразным О₂. $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$.

ризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

Присутствие в растворе HCl молекулярного O₂ практически не влияет на характер протекания анодной реакции. Она, как в его отсутствии, так и в присутствии реализуется в соответствии с уравнением (2). Напротив, характер катодных ПК указывает на участие O₂ в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот (pH < 2) катодная реакция, соответствующая уравнению (3), протекает в области кинетического контроля [11], что хорошо согласуется с характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии растворенного O₂ они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Вероятнее всего, наблюдаемый предельный ток обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей, присутствующих в исследуемой среде. Таких окислителей два – H⁺ и O₂, но концентрация первого в коррозионной среде на три порядка величины больше, чем для второго. В таком случае предельный ток должен быть результатом диффузионных ограничений в доставке молекул O₂ к поверхности стали. Подтвердить это предположение можно изучив влияние потока электролита на скорость катодной реакции. Традиционным решением такой экспериментальной задачи при выполнении электрохимических исследований является применение дискового электрода, изменяя частоту вращения которого регулируют скорость потока электролита вблизи металлического электрода [11].

Допустим, что в области катодных потенциалов на стали протекают две независимых реакции H⁺, описываемое уравнением (3) и восстановления O₂, описываемое уравнениями (17) или/и (18). Тогда катодный ток будет складываться из двух парциальных токов, разделение которых является сложной задачей. Однако в случае, когда одна из реакций (3) протекает в кинетической области, а другие (17) и (18) в диффузионной, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (27)$$

Таблица 2. Значения потенциалов коррозии (E_{cor}) стали Ст3 в 1 М HCl (25°C), тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотности катодного и анодного токов (i_c и i_a), коэффициенты ускорения катодной и анодной реакций (γ_c^{-1} и γ_a^{-1}) при $E = -0.30$ и -0.10 В соответственно

Условия эксперимента	$-E_{cor}$	b_c	i_c	γ_c^{-1}	b_a	i_a	γ_a^{-1}
Деаэрация H _{2(g)}	0.25	0.12	1.31	—	0.10	22.1	—
Свободная аэрация	0.22	i_{lim}	3.46	2.6	0.10	22.6	1.0
Аэрация O _{2(g)}	0.18	i_{lim}	8.46	6.5	0.10	22.6	1.0

Примечание. E в В, i в А/М², $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$, i_{lim} – предельный ток.

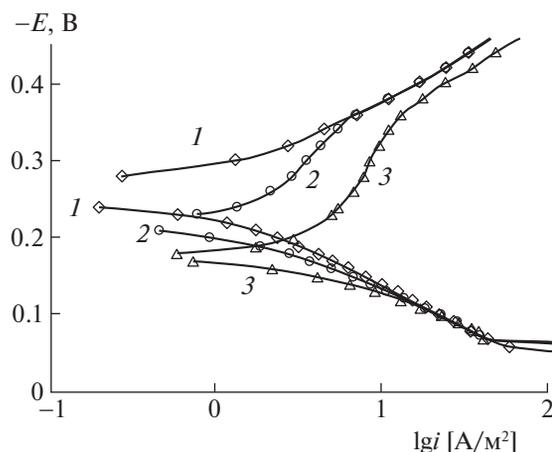


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в 1 М HCl деаэрируемой газообразным H₂ (1), свободно аэрируемой воздухом (2) и принудительно аэрируемой газообразным O₂ (3); $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$.

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n). Тогда выражение (27) принимает вид:

$$i_c = i_k + fn^{1/2}. \quad (28)$$

Действительно, в 1 М HCl в случае свободной аэрации воздухом и принудительной аэрации O₂ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид при разных катодных E (рис. 4, табл. 3). В растворе деаэрируемой кислоты отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что подтверждает кинетическую природу реакции (3). В присутствии молекулярного O₂ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствии. Это свидетельствует в пользу нашего предположения о независимости реакций восстановления H⁺ и O₂. Кроме этого ясно, что реакция (3) происходит в кинетической, а реакции (17) и/или (18) – в диффузионной области. Несмотря

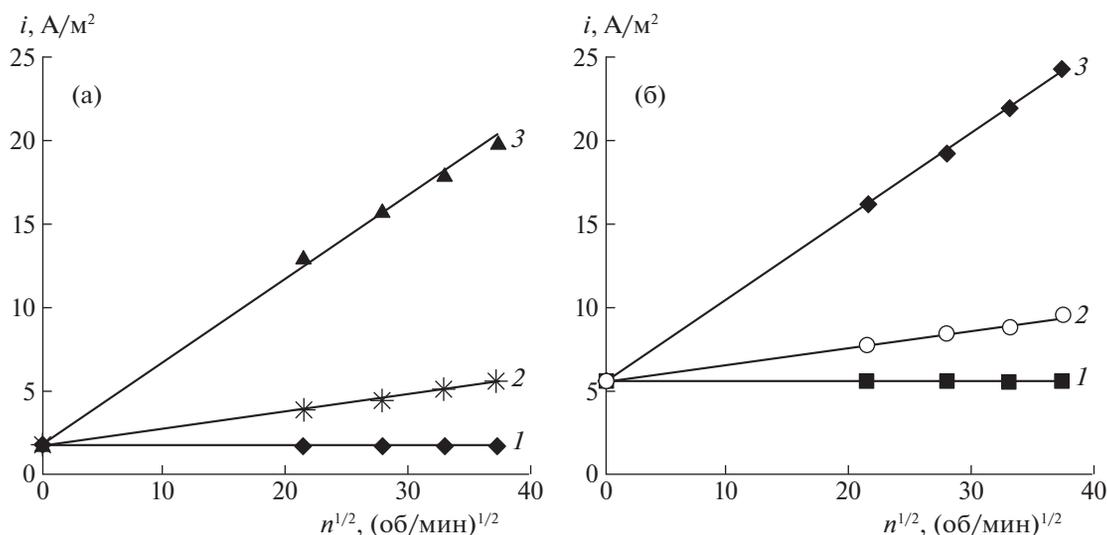


Рис. 4. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой газообразным H_2 (1), свободно аэрируемой воздухом (2) и принудительно аэрируемой газообразным O_2 (3). $E = -0.30$ (а) и -0.35 (б) В, $t = 25^\circ\text{C}$.

на более низкое содержание в растворах молекулярного O_2 , по сравнению с самой кислотой, даже при самой низкой частоте вращения электрода, в среде аэрируемой кислородом, $i_k < i_d$ (табл. 4). В свободно аэрируемом растворе при $E = -0.35$ В величина $i_k > i_d$, но при $E = -0.30$ В величина $i_k < i_d$. При E_{cor} , когда происходит коррозия стали, непосредственные измерения протекающих токов невозможно. Судя по приводимым выше данным при E_{cor} преобладание восстановления молекулярного O_2 над восстановлением H^+ , проявляется еще сильнее, что в целом будет определять суммарный процесс коррозии.

Представляется важным понять каким процессом обусловлен катодный диффузионный ток — реакцией (17) или/и (18). Решить эту задачу возможно сравнив экспериментальные значения i_d с величинами i_d , рассчитанными с применением уравнения Левича [11] для четырех и двух электронных реакций (17) и (18). Ранее такой подход использовался для уточнения маршрута восста-

новления O_2 на электроде с инкапсулированными Pt-наночастицами в 0.10 М HClO_4 [12], платине в 0.1 М HClO_4 [13] и меди в 0.1 М KNO_3 [14]. Диффузионный ток, обусловленный восстановлением молекулярного O_2 на стальном катоде при ламинарном течении жидкости, описывается уравнением Левича:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2}, \quad (29)$$

где z — число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, F — число Фарадея, C^* — концентрация молекулярного O_2 в глубине реактивной частицы, D — коэффициент диффузии электроактивной частицы, η — кинематическая вязкость жидкости, n — угловая скорость вращения диска. При расчете теоретических величин i_d с применением уравнения Левича (рис. 5) использовали значения η , $C(\text{O}_2)$ и D , взятые из различных литературных источников (табл. 5). Отсутствуют справочные данные по значению D молекулярного O_2 в 1 М НСl, поэтому при расчете i_d использо-

Таблица 3. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ и -0.35 В и эффективных коэффициентов диффузии молекул кислорода (D) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 1 М НСl

Условия эксперимента	$E = -0.30$ В			$E = -0.35$ В		
	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$
Деаэрация $\text{H}_{2(\text{r})}$	1.81	0	—	5.77	0	—
Свободная аэрация	1.81	0.10	1.1 ± 0.1	5.77	0.10	1.1 ± 0.1
Аэрация $\text{O}_{2(\text{r})}$	1.81	0.49		5.77	0.49	

Примечание. i_k в A/M^2 , f в $\text{A} \text{ мин}^{1/2}/(\text{M}^2 \text{ об.}^{1/2})$, D в $\text{мкм}^2/\text{с}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

вали величины его D в водной среде и $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (раствор с активной концентрацией кислоты, соответствующей 1 M HCl). Видно, что во всех случаях теоретические значения i_d выше экспериментальных. Это указывает на то, что для исследуемой системы в потоке агрессивной среды i_d должен быть обусловлен преимущественно реакцией (18). При этом, измеренные экспериментально токи оказываются ниже, рассчитанных для двухэлектронной реакции. Наблюдаемый эффект во многом связан с замедлением реакции восстановления O_2 в результате экранирования поверхности металла выделяющимся газообразным водородом. При этом область протекания реакции (18), рассчитанная для справочных значений $D(\text{O}_2)$, взятых для чистой воды, отстоит дальше от экспериментальных точек, чем теоретическая прямая, рассчитанная для значения $D(\text{O}_2)$, взятого для $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Полученный результат позволяет предположить, что в 1 M HCl значений $D(\text{O}_2)$ снижен по сравнению с чистой водой. Аналогичный эффект наблюдается не только в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, но и в 1 M NaCl (табл. 5).

В потоке коррозионной среды восстановление на стали молекулярного O_2 , протекающее по реакции (18), не является уникальным. С большой вероятностью можно говорить о реализации такого процесса на электроде с инкапсулированными Pt-наночастицами в 0.10 M HClO_4 [12] и меди в 0.1 M KNO_3 [14]. На этих электродах показано, что повышенные скорости массопереноса молекулярного кислорода, достигаемое с помощью увеличения вращения дискового металлического

Таблица 4. Значения кинетического (i_k) и диффузионного (i_d) парциальных катодных токов стального дискового электрода в 1 M HCl

Условия эксперимента	$E = -0.30 \text{ В}$		$E = -0.35 \text{ В}$	
	i_k	i_d	i_k	i_d
Деаэрация $\text{H}_{2(\text{r})}$	1.81	0	5.77	0
Свободная аэрация	1.81	2.30	5.77	2.20
Аэрация $\text{O}_{2(\text{r})}$	1.81	11.2	5.77	10.6

Примечание. $n = 460 \text{ об./мин}$, i_k и i_d в A/M^2 , $t = 25^\circ\text{C}$.

электрода, приводит к переходу процесса от четырех электродной реакции к двухэлектронной. Отметим, что авторы [12] не считают наблюдаемый эффект следствием смены маршрута процесса от реакции (17) к реакции (18), но убедительного объяснения наблюдаемого явления они не приводят. Предполагается, что в результате высокой скорости движения агрессивной среды некоторые из молекул O_2 проходят с потоком жидкости мимо поверхности электрода не успевая восстановиться.

Как правило, исследование реакции восстановления O_2 в растворах минеральных кислот изучают на инертных металлах, где параллельной реакции восстановления протонов не происходит. В исследуемой нами системе реализуются оба процесса, что осложняет ее экспериментальное изучение и получение истинных кинетических параметров процесса. Наиболее "вредным" в этом отношении процессом является выделение

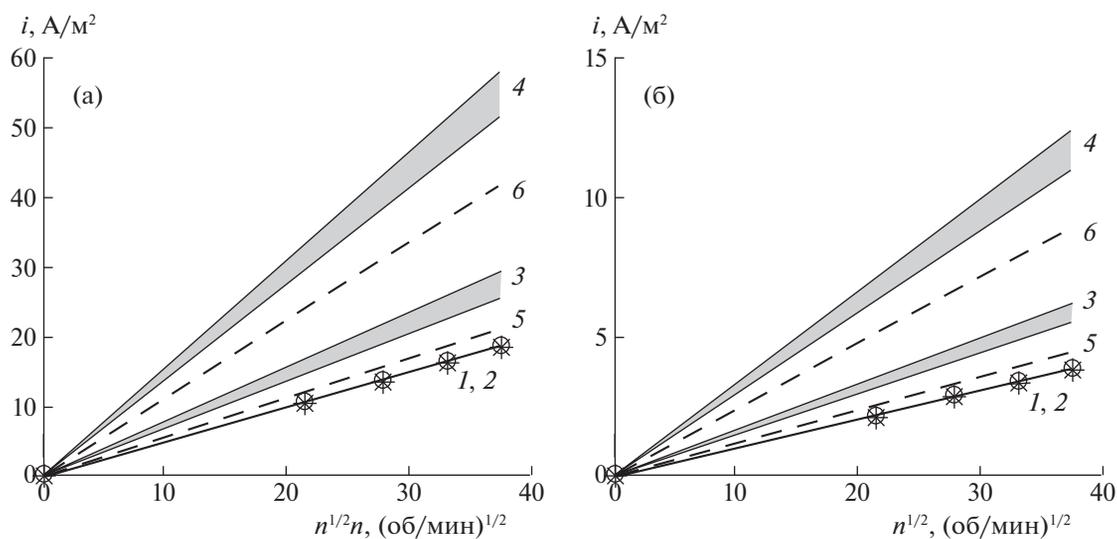


Рис. 5. Зависимости плотности диффузионного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 1 M HCl принудительно аэрируемой газообразным O_2 (а) и свободно аэрируемой воздухом (б); 1 и 2 – экспериментальные данные при $E = -0.30$ и -0.35 В , 3 – модель для двухэлектронной реакции (18), 4 – модель для четырехэлектронной реакции (17), 5 – модель для двухэлектронной реакции (18) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 6 – модель для четырехэлектронной реакции (17) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Значения вязкости раствора 1 М НСl (η), содержания кислорода в воде и 1 М НСl ($C(O_2)$) и коэффициента диффузии кислорода (D)

Условия эксперимента	η	$C(O_2)$		$D \times 10^{-3}$
		Вода	1 М НСl	
Свободная аэрация	0.0106 [15]	0.260 [16, 17]	0.247*	1.9–2.3 (вода) [16]
Аэрация $O_{2(г)}$		1.22 [16]	1.16*	1.4 (0.5 М H_2SO_4) [16] 1.75 (1 М NaCl) [19]

Примечание. η в $см^2/с$, C в мМ, D в $мкм^2/с$, $t = 25^\circ C$, звездочкой отмечены значения, рассчитанные на основании растворимости кислорода в воде с учетом поправочного коэффициента ($\varphi = 0.95$), взятого из работы [18].

на стальном электроде газообразного водорода который частично экранирует поверхность металла от агрессивной среды. Полученные нами данные позволяют рассчитать эффективные параметры системы, но предполагается, что их значения будут близки к истинным величинам.

Исходя из сказанного, возможно рассчитать эффективные значения $D(O_2)$ для 1 М НСl, определенные из данных по влиянию скорости вращения стального диска на величину катодного тока. В расчетах допускаем, что на стали восстановление O_2 протекает по реакции (18). Полученное эффективное значение $D(O_2)$, независимо от значения E стали, близко к 1.1×10^3 $мкм^2/с$ (табл. 3).

Другим подходом к получению сведений о влиянии конвективного фактора на скорость электродной реакции является анализ зависимо-

сти $1/i$ от $1/n^{0.5}$, которая описывается уравнением [11, 20–22]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_\infty} + K \frac{1}{n^{1/2}},$$

где i_∞ – величина истинного кинетического тока, K – коэффициент пропорциональности, зависящий от η и D . Экстраполяция линейной зависимости $1/i$ от $1/n^{0.5}$ к $n \rightarrow \infty$ (т.е. $1/n^{0.5} \rightarrow 0$) позволяет определить величину истинного кинетического тока, выражающую скорость реакции при неизменной прохождением электрического тока концентрации реагирующих веществ. Установление значений истинного кинетического тока используется как метод прямого определения величины константы скорости реакции. Поскольку в исследуемой системе деполяризаторами являются две частицы, решение такой задачи не представляется возможным. Несмотря на это, анализ влияния присутствия молекулярного O_2 на значения этой величины представляется важным (рис. 6, табл. 6). В 1 М НСl в отсутствие растворенного O_2 значения i_c соответствуют i_∞ , что характерно для процесса протекающего с кинетическим контролем. Напротив, при наличии в этих растворах молекулярного O_2 значения $i_c < i_\infty$. Чем больше содержание O_2 в растворе, тем выше наблюдаемые значения i_∞ . В растворах, содержащих O_2 , понижение величины E стального электрода увеличивает i_∞ , что в первую очередь является результатом роста интенсивности восстановления H^+ .

В статье нами рассмотрен случай непосредственного воздействия растворенного молекулярного O_2 на коррозию низкоуглеродистой стали в 1 М НСl, когда этот окислитель непосредственно участвует в катодном процессе. Кроме этого, возможен и другой опосредованный путь. Продуктом коррозии стали в кислой среде являются соли Fe(II). Со временем происходит накопление этого продукта в коррозионной среде. Растворенный в ней молекулярный O_2 способен окислять соли Fe(II), переводя их в соли Fe(III). Кинетические закономерности окисления солей Fe(II) в растворе кислоты растворенным O_2 обсуждаются в работах [23, 24]. В системе появляет-

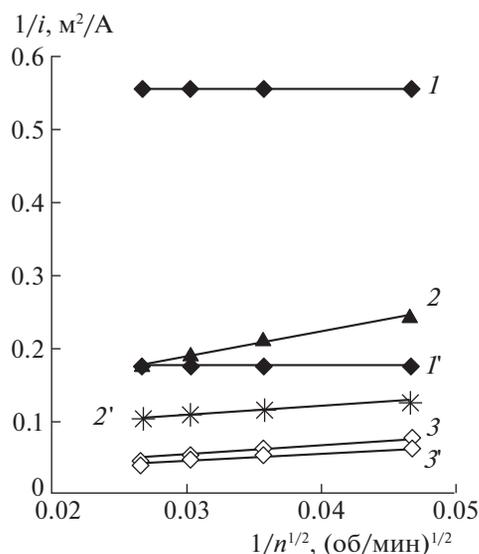


Рис. 6. Зависимости обратной плотности катодного тока от обратного квадратного корня из частоты вращения стального диска Ст3 в 1 М НСl деаэрируемой газообразным H_2 (1, 1'), свободно аэрируемой воздухом (2, 2') и принудительно аэрируемой газообразным O_2 (3, 3'); 1, 2, 3 – $E = -0.30$ В и 1', 2', 3' – $E = -0.35$ В, $t = 25^\circ C$.

Таблица 6. Эффективные значения истинных кинетических токов катодной реакции (i_{∞}) для стального дискового электрода в 1 М HCl

Условия эксперимента	$E = -0.30$ В	$E = -0.35$ В
Деаэрация $H_{2(r)}$	1.81	5.77
Свободная аэрация	11	13
Аэрация $O_{2(r)}$	65	67

Примечание. i в A/m^2 , $t = 25^{\circ}C$.

ся еще один окислитель, способный участвовать в коррозионном процессе. Особенности механизма коррозии сталей в кислотах, содержащих соли Fe(III), рассмотрены нами ранее [25, 26].

Таким образом, установлены причины ускорения коррозии низкоуглеродистой стали в 1 М HCl в присутствии молекулярного O_2 . Молекулярный O_2 , присутствуя в агрессивной среде, участвует в коррозионном процессе в качестве дополнительного окислителя. В этой системе коррозия складывается из трех парциальных реакций: анодной ионизации железа и катодного восстановления протонов, протекающих с кинетическим контролем, а также катодного восстановления O_2 , определяемого диффузионной кинетикой. Сходная картина коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот наблюдается при наличии в агрессивной среде такого окислителя, как соли Fe(III) [25, 26]. Полученный результат важен в теоретическом плане, поскольку расширяет наши представления об особенностях механизма коррозии стали в аэрируемых воздухом растворах минеральных кислот. Интересен он и с практической точки зрения, поскольку промышленно эксплуатируемые растворы кислот являются свободно аэрируемыми воздухом. В таких средах коррозия низкоуглеродистых сталей, особенно в случае динамических систем, будет протекать со значительной долей кислородной деполяризации. К сожалению, в работах по кислотной коррозии низкоуглеродистых сталей этот факт, как правило, игнорируется.

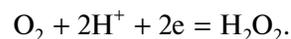
ВЫВОДЫ

1. Показано ускоряющее действие растворенного молекулярного O_2 на коррозию низкоуглеродистой стали в 1 М HCl. Эффект влияния растворенного O_2 на коррозию стали тем выше, чем больше скорость потока жидкой агрессивной среды, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

2. Коррозия низкоуглеродистой стали в 1 М HCl, содержащих растворенный O_2 , включает реакцию анодной ионизации металлического железа, протекающую в кинетической области. Катод-

ная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление молекулярного O_2 , характеризующееся диффузионным контролем.

3. Анализ влияния конвективного фактора на скорость катодного восстановления O_2 на низкоуглеродистой стали в 1 М HCl с применением уравнения Левича с большой вероятностью позволяет предполагать, что в потоке агрессивной среды оно преимущественно реализуется в соответствии со схемой:



4. Установлены некоторые кинетические параметры катодной реакции стали в 1 М HCl, содержащих молекулярный O_2 . Определено значение эффективного коэффициента диффузии растворенного молекулярного O_2 в 1 М HCl. Рассчитаны истинные токи катодной реакции на стальном электроде в растворе 1 М HCl, свободно аэрируемом воздухом и принудительно — газообразным O_2 .

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1965. С. 348.
3. *Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R.* // *Electrochim. Acta.* 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
4. *Chin R.J., Nobe K.* // *J. Electrochem. Soc.* 1972. V. 119. № 11. P. 1457. <https://doi.org/10.1149/1.2404023>
5. *Si F., Zhang Y., Yan L. et al.* // *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts.* Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>
6. *Андаралов В.М., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В.* // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 12. С. 1420. <https://doi.org/10.1134/S1023193511120020>
7. *Zhao Z., Shen P.K.* // *Electrochemical Oxygen Reduction.* Ed. P.K. Shen. Springer, Singapore. 2021. P. 11. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6077-8_2
8. *Vracar L.* // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry.* Eds. G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell. New York: Springer Science+Business Media, 2014. P. 1485.

9. *Jia Z., Yin G., Zhang J.* / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, J. Zhang, G. Yin. Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
10. *Avdeev Ya.G., Anfilov K.L., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 4. P. 1566.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-12>
11. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
12. *Dumitrescu I., Crooks R.M.* // PNAS. 2012. V. 109. № 29. P. 11493.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1201370109>
13. *Du C., Tan Q., Yin G., Zhang J.* / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved. 2014. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
14. *Colley A.L., Macpherson J.V., Unwin P.R.* // Electrochemistry Communications. 2008. V. 10. P. 1334.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.06.032>
15. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
16. *Xing W., Yin M., Lv Q. et al.* // Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Eds. W. Xing, J. Zhang, G. Yin. Elsevier B.V. All Rights Reserved. 2014. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X>
17. *Мельниченко Н.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1721.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408090239>
18. *Tromans D.* // Hydrometallurgy. 1998. V. 50. P. 279.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00060-7)
19. *Hung G.W., Dinius R.H.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. № 4. P. 449.
<https://doi.org/10.1021/je60055a001>
20. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.А.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 2. С. 315.
21. *Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 3. С. 530.
22. *Wang X., Li Z., Qu Y. et al.* // Chem. V. 5. P. 1486.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.002>
23. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 14. P. 3775.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606>
24. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ibid. 2017. V. 56. № 14. P. 3789.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641>
25. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 885.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
26. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Там же. 2022. Т. 96. № 2. С. 281.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081.6

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МФФК-3 И ПП-190
В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**© 2022 г. С. И. Лазарев^а, Ю. М. Головин^а, Д. Н. Коновалов^{а,*}, С. И. Котенев^а,
Э. Ю. Яновская^б, С. В. Ковалев^а^а Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет”, Тамбов, Россия^б Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова” Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 02.03.2022 г.

Представлены результаты эволюции структуры в полимерных пленках вида МФФК-3 и ПП-190 в процессе очистки водно-органических растворов. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламелярных кристаллитов, при этом рентгеновская степень кристалличности для пленки МФФК-3 уменьшилась на 22%, а для ПП-190 – на 9%. Приведены электронно-микроскопические исследования исходных и рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190 с применением электронного микроскопа JEOL JSM 6510 при увеличении от 140 до 7000. Из исходных и рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190 отмечается, что на поверхность активного слоя пленок сорбируются органические вещества, находящиеся в разделяемом растворе.

Ключевые слова: пленка, поверхность, структура, конформация, кристалличность, трансмембранное давление, органические вещества

DOI: 10.31857/S0044453722100144

В настоящее время исследования в области науки о материалах являются востребованными и актуальными, что подтверждается современными и многочисленными работами НИИ РАН, НИУ и образовательных организаций высшего образования. Создание новых и исследование уже имеющих материалов находит свое применение в различных отраслях промышленности, а, особенно, в области науки массопереноса в пористых телах. Это создание катализаторов, сорбентов, мембран (полупроницаемых, ионообменных) и т.д. Изучение свойств подобных материалов современными методами исследования (рентгенодифрактометрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия и др.) необходимо для оценки и прогнозирования их применения в различных массопереносных и гидродинамических процессах.

В работе [1] методом рентгеноструктурного анализа исследована надмолекулярная структура

высокомолекулярного крабового хитозана, который является перспективным в качестве исходного сырья для изготовления фильтрационных мембран различного функционального назначения. Установлено, что полимерная матрица такого хитозана включает кристаллические и аморфные области разной степени упорядоченности. Выявлены основные кристаллические рефлексы и аморфные гало, для которых рассчитаны размеры кристаллитов и аморфных структурных образований, а также межплоскостные расстояния. Обнаружено, что основной мотив кристаллических решеток хитозана хорошо сохраняется и в его аморфной части. Это свидетельствует о высокой степени корреляции надмолекулярных структур кристаллической и аморфной частей, а также об отсутствии в высокомолекулярном крабовом хитозане абсолютно неупорядоченных структурных областей.

В источнике [2] комплексно изучены параметры трековых мембран на основе полиэтилентерефталата на различных этапах их формирования. Использование рентгеноструктурного анализа показало изменения структуры полимера при его облучении, УФ-сенсibilизации и травлении.

В литературе [3] исследована возможность интенсификации разделения водомасляных эмульсий на основе масла марки “И-20А” с использованием ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран. Методами растекающейся капли, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа проведены исследования поверхностных и структурных характеристик ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран, обработанных в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде аргона и азота. Авторами работы [4] сделано предположение, что связанная и капиллярная вода в мембране не явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды сорбируются в кристаллические и аморфные области, образуя слой связанной воды не обладающей растворяющей способностью. Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны.

В статье [5] авторами отмечена возможность использования сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа структуры полимерных полупроницаемых нанофильтрационных мембран. Анализ результатов позволил сделать вывод, что метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полезен для определения конструкции активного слоя и опорного слоя нанофильтрационной полимерной мембраны. В этой работе отмечено, что энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS, EDX) представляет “усредненные” данные по обоим слоям нанофильтрационной мембраны. Для анализа ультрафильтрационных пористых мембран авторами работы [6] на основе методов сфокусированного ионного пучка и последовательной блочной сканирующей электронной микроскопии предложен новый алгоритм для оценки пористости и среднего размера пор в различных слоях, ортогональных и параллельных поверхности мембраны. Трехмерная реконструкция позволила дополнительно визуализировать взаимосвязь пор в разных частях мембраны. В работе [7] рассмотрены результаты применения нескольких методов микроскопии для получения поверхностных и объемных характеристик плоских мембран из полиэфирсульфона и полого волокна. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с обнаружением “в линзе” использовалась

для получения информации о размерах пор слоев мембраны в атомном масштабе. Интерферометрия белого света (WLI) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) с использованием разных масштабов показали, что шероховатость мембраны заметно увеличивается с увеличением масштаба наблюдения и что существует преемственность между различными размерами сканирования для определения среднеквадратичной шероховатости. Эллипсометрические измерения с высоким угловым разрешением использовались для получения характеристик каждой границы отсечки, и источник рассеяния был идентифицирован как исходящий от объема мембраны. В работе [8] с помощью сканирующей электронной микроскопии получены данные о влиянии различных композиций (поливиниловый спирт и крахмал) на пористую структуру полимерных мембран. В зависимости от содержания крахмала фиксируется образование микропор размером 1–10 мкм в полимерной мембране. В работе [9] предложено использование электронной микроскопии при исследовании морфологии ионных кластеров, образующихся в мембранах и влияющих на транспортные и электрические свойства.

Анализ результатов, представленных в работе [10] по колебательно-спектроскопическим исследованиям показал, что в основе взаимодействия в системе сорбент-сорбат происходит ионообменная сорбция по реакциям протонирования с присоединением противоиона водорода к карбоксильной группе аминокислоты и ионного обмена с вытеснением иона водорода в равновесный раствор. Протекание обменной сорбции за счет дополнительных межчастичных взаимодействий, характерных для ароматической аминокислоты фенилаланина, доказано выявленными эффектами ассоциации сорбата в фазе полимерного материала.

В статье [11] проведены экспериментальные исследования воздушно-сухих и водонасыщенных композиционных пленок вида УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Доказано влияние температуры на конформационные изменения структурных и теплофизических характеристик. В образцах УАМ-50, УАМ-100 на границе раздела фаз возникает межфазный слой, указывающий на гидратацию полярных групп ацетатцеллюлозы и полиамида. Установлено, что в водонасыщенных образцах исследуемых мембран происходит снижение кристалличности композиционных пленок. В источнике [12] методом термогравиметрии исследованы ацетатцеллюлозные пористые пленки МГА-80 и МГА-95. Доказано влияние трансмембранного давления и температуры на кинетические характеристики, что связано с процессом деструкции в активном слое и полимерной подложке исследуемых мембран. Исследование аце-

татцеллюлозных пористых пленок МГА-80 и МГА-95 при трансмембранном давлении и температурном воздействии показало, что при повышении температуры до 50°C проницаемость и удельный выходной поток по воде возрастает. Анализ зависимостей удельного выходного потока от температуры выявил, что при начальном росте температуры на 10°C удельный выходной поток по воде увеличивается на ~18%. Это обусловлено структурными изменениями в ацетатцеллюлозном слое.

Анализ литературных данных [1–12] показывает необходимость исследования влияния трансмембранного давления и водных растворов, содержащих органические вещества, на структурные превращения в пористых пленках наиболее информативными физическими методами, такими как рентгеновское рассеивание и электронная микроскопия. Это позволит объяснить и спрогнозировать механизм массопереноса веществ в поверхностном слое и поровом пространстве полимерных пористых пленок. Поэтому, целью данной работы являются рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования влияния конформационных превращений на структурные характеристики пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 в процессе очистки водно-органических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются исходные и рабочие образцы коммерческих пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 (производства ООО НПП “Технофильтр”) г. Владимир [13], а также смесь в равной пропорции метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды (водно-органический раствор).

Характеристики композитной пленки МФФК-3 состоящей из ПЭТФ (лавсана-дренажный слой) с поверхностным активным слоем из ПВДФ (поливинилиденфторит-фторопласт-2): средний диаметр пор – 0.45 мкм; производительность по этиловому спирту, при $P = 0.05$ МПа – не менее 7500 дм³/(м² ч); точка пузырька по этанолу – 56; рабочее давление – не менее 0.56 кгс/см²; максимальная температура – 353 К; диапазон рН – 1–13.

Характеристики ПП-190 гомогенной пленки, состоящей из изотактического полипропилена (в работе в основном использовали полипропилен марки РРG 1035-08) “Ставролен” (обозначается ПП), в котором содержатся термостабилизатор и стабилизатор процесса (антиоксиданты), а также антикоррозионная добавка: эффективность удержания частиц, не менее 98% – 3 мкм, не менее 95% – 2 мкм; начальная производительность по дистиллированной воде, при $P =$

$= 0.05$ МПа – не менее 400 см³/(см² мин); максимальный перепад давления – 0.5 МПа при 293 К, 0.2 МПа при 353 К; максимальная температура – 363 К; диапазон рН – 2–13.

Для эксперимента вырезались сухие исходные и рабочие образцы из микрофльтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190. Рабочие образцы пленок МФФК-3 и ПП-190 получены при микрофльтрационной очистке водно-органического раствора, содержащего эфирные масла, при комнатной температуре и транс-мембранном давлении от 0.15 до 0.5 МПа в течение 6 ч 45 мин (24300 с) [14].

Рассеяние рентгеновских лучей образцами анализировали на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу на “отражение”, используя CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм в интервале $2\theta = 5\text{--}45^\circ$.

Электронно-микроскопические исследования проводились с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 6510. Используемое оборудование было представлено центром коллективного пользования научным оборудованием “ТГУ им. Г.Р. Державина”.

На рис. 1, 2 представлены выборки электронных изображений исходных образцов микрофльтрационной мембраны МФФК-3 и подложки, предварительного фильтра ПП-190 (подложка отсутствует) при различном увеличении и многократной повторяемости эксперимента.

Рентгеновскую степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$) определяли способом Аггарвала–Тилля [15], сущность которого заключается в том, что на дифрактограмме полимерного материала разделяют отражения, связанные с кристаллической и аморфной фазами, а расчет производится по соотношению:

$$X_{\text{рск}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $S_{\text{кр}}$ – площадь кристаллических пиков, имп/(с град); $S_{\text{ам}}$ – площадь под кривой аморфной фазы, имп/(с град) (определяются по дифракционной кривой).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы пленок исходного и рабочего образцов мембраны МФФК-3 представлены на рис. 3а. Присутствие интенсивных рефлексов на рентгенограммах первого порядка при $2\theta = 17.7, 19.1, 22.7, 26.1^\circ$ указывает на наличие кристаллических фаз в образцах мембраны от различных кристаллографических плоскостей элементарной ячейки, а относительная интенсивность рефлексов свидетельствует о расположении кристаллитов по отношению рассеивающего луча

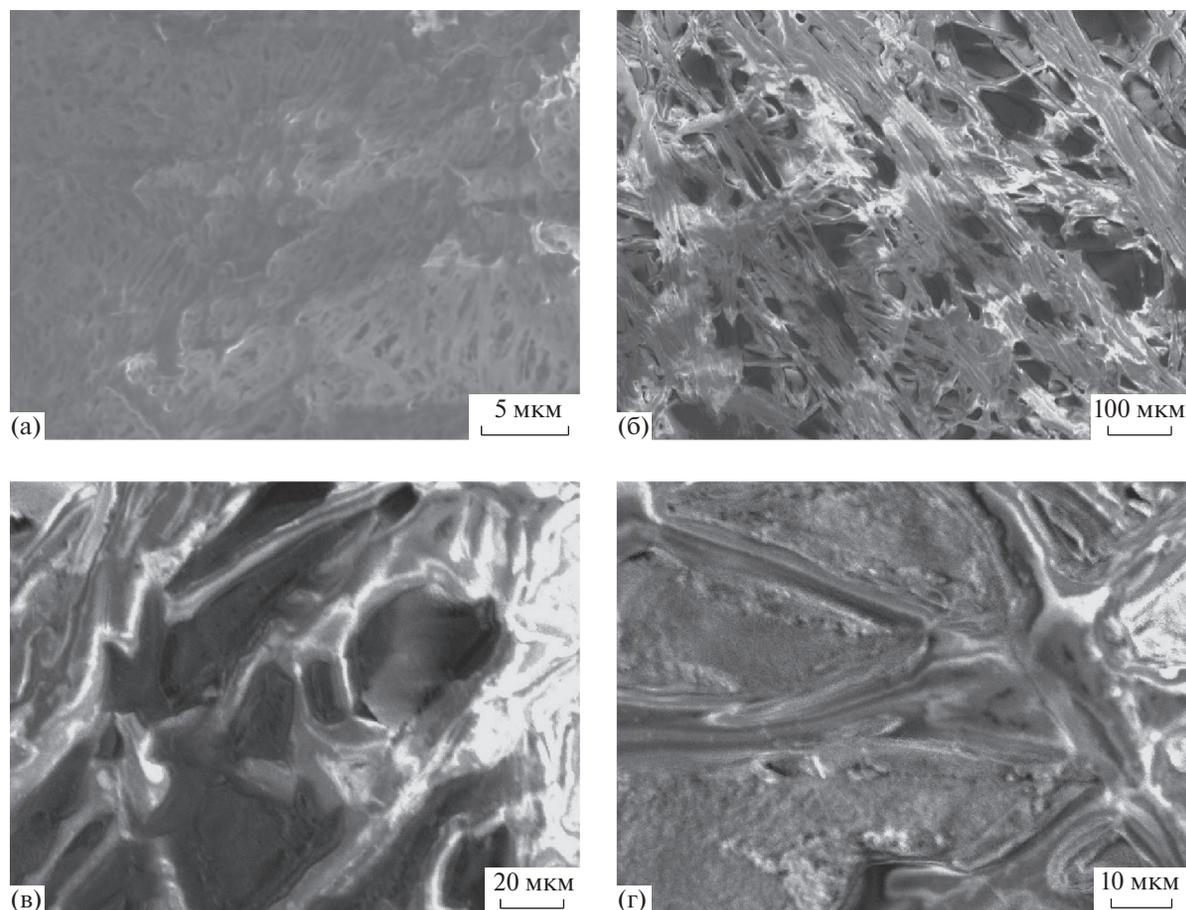


Рис. 1. Электронные изображения исходных образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 при увеличении 4000 (а) и подложки при увеличении 140 (б), 700 (в), 1300 (г).

и, конечно, относительно поверхности образца. Суммарная интенсивность под кривой рентгеновского рассеяния соответствует рассеянию от кристаллической и аморфной фаз.

Известно [13], что МФФК мембрана композитна и сформирована на основе сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) (ПВДФ) на полимерном каркасе из лавсана (ПЭТФ). Кристаллическая фаза ПВДФ сополимеров винилиденфторида+тетрафторэтилена характеризуется наличием трех основных полиморфных модификаций, α , β , γ [16], где α -фаза является стабильной и наиболее распространенной из кристаллических фаз. На рентгенограммах α -фаза проявляется характерными рефлексами при $2\theta = 17.66, 18.30$ и 19.90° от плоскостей (100), (020) и (110) соответственно и пиком при $2\theta = 26.70^\circ$, соответствующему дифракции от плоскости (021) [17]. Кристаллическая структура полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [18] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.45$ нм, $b = 0.59$ нм, $c = 10.7$ нм [19], идентифицируется дифракционными пиками при $2\theta \sim 17.7, 22.7, 26.1^\circ$ от кристаллографических плоскостей (010), (110), (100). Не-

обходимо отметить, что оси макромолекул ПВДФ и ПЭТФ в кристаллических ячейках располагаются параллельно кристаллографической оси c и плоскости поверхности пленки, что является критерием, определяющим особые свойства композитного материала мембраны, его кристалличности и термостойкости.

Сравнение экспериментальных рентгенограмм с данными авторов [17, 20] по рентгеноструктурному исследованию чистых ПВДФ и ПЭТФ полимеров позволяет допустить, что дифрактограмма от образцов МФФК мембраны представляет суперпозицию двух кристаллических фаз сополимеров, перекрывающих друг друга. Рефлексы от воздушно-сухого образца при $2\theta = 17.7, 19.1^\circ$ от соответствующих плоскостей (100), (110) ПВДФ маскируют рефлекс при $2\theta \sim 17.23^\circ$ от плоскости (010) ПЭТФ, а рефлексы при $2\theta \sim 22.7, 26.1^\circ$ от плоскостей (110), (100) ПЭТФ маскируют пик при $2\theta = 26.70^\circ$ от плоскости (021) ПВДФ.

На спектрограмме рабочего образца можно отметить падение общей пиковой интенсивности

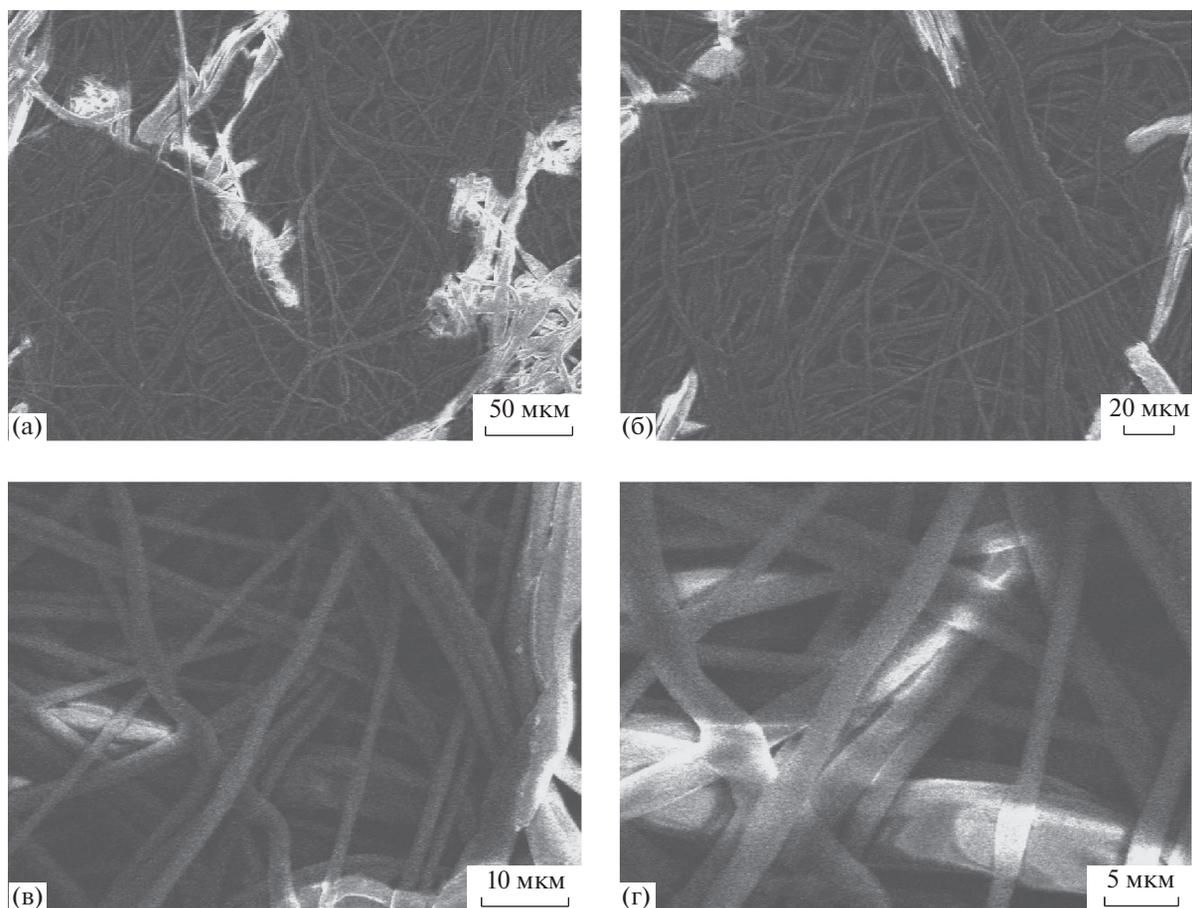


Рис. 2. Электронные изображения исходных образцов предварительного фильтра ПП-190 при увеличении 400 (а), 550 (б), 2000 (в), 3500 (г).

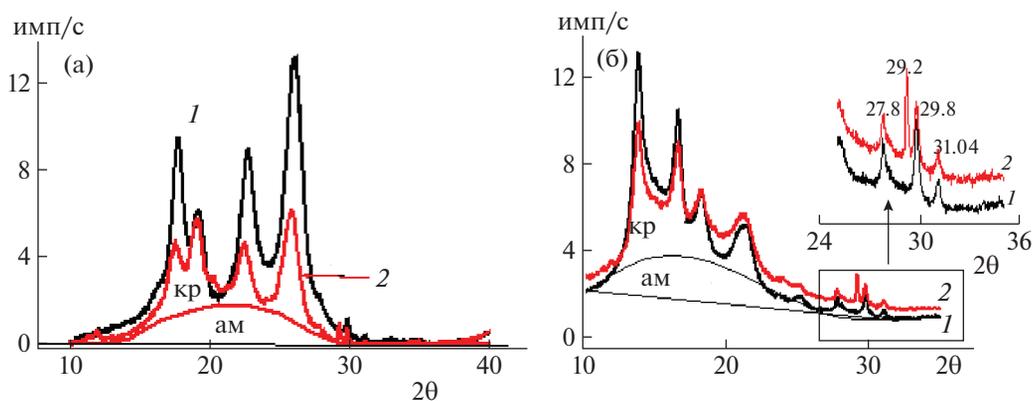


Рис. 3. Экспериментальные зависимости, полученные методом рентгеноструктурного анализа для пленок МФК-3 (а) и ПП-190 (б): 1 – исходная, 2 – рабочая.

рефлексов с увеличением диффузного гало, смещенного в область малых углов дифракции и увеличение интенсивности рефлекса при угле $2\theta \sim 19.1^\circ$ (рис. 3а). Подобные изменения, следуя формальной логике, свидетельствуют об эволю-

ции кристаллографической текстуры. Для анализа ориентации кристаллитов в композитной пленке МФК-3 был проведен сравнительный анализ нормированных пиковых интенсивностей по отношению к сумме пиковых интенсивностей

Таблица 1. Приведенные значения пиковых интенсивностей и рентгеновская степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$)

Пленка	Параметры	Кристаллографические параметры				$X_{\text{рск}}$, %
МФФК-3	Угл. дифрак. (град)	26.1	22.7	17.7	19.1	
	Кристалл. плоск.	(100)	(110)	(010)	(110)	
	Исход. ($I_{\text{отн}}$)	0.35	0.24	0.25	0.16	76
	Рабоч. ($I_{\text{отн}}$)	0.29	0.22	0.21	0.27	59
ПП-190	Угл. дифрак. (град)	21.3	18.3	16.6	14.3	
	Кристалл. плоск.	(111)	(130)	(040)	(110)	
	Исход. ($I_{\text{отн}}$)	0.32	0.44	0.78	1	47
	Рабоч. ($I_{\text{отн}}$)	0.5	0.62	0.92	1	43

четырёх основных рефлексов, зафиксированных на дифрактограмме – это рефлексы при углах – $2\theta \sim 17.7, 19.1, 22.7, 26.1^\circ$. Числовые значения микроструктурных параметров и рентгеновская степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$) сведены в таблице 1.

Из табличных данных следует, что отношение пиковых интенсивностей рабочего и исходного образцов мембраны МФФК-3 уменьшилось на ~20% для кристаллографических плоскостей (100), (010), (110). В то же время для дифракционного угла $2\theta \sim 19.1^\circ$ (110) это соотношение увеличилось на 40%. Следовательно, падение пиковых интенсивностей для кристаллографических плоскостей (100), (010), (110) практически на одинаковую величину указывает на уменьшение кристалличности пленки, а увеличение пиковой интенсивности при угле $2\theta \sim 19.1^\circ$ (110) свидетельствует о деформации кристаллитов ПВДФ, скорее всего, перпендикулярно кристаллографической оси c элементарной ячейки. Полученные данные свидетельствуют о влиянии трансмембранного давления на ориентацию макромолекул аморфной фазы преимущественно в плоскости пленки [21, 22]. Таким образом, можно утверждать, что трансмембранное давление инициирует в композитной пленке МФФК-3 конформацию кристаллитов в ПЭТФ относительно основной оси (c) полимерных молекул.

Полипропилен (ПП) (рис. 3б) является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Известно, что α -фаза является доминирующей кристаллической модификацией ПП.

На дифрактограммах видно, что как в исходном, так и в рабочем образцах полипропилена наблюдаются на фоне аморфного гало сравнительно узкие кристаллографические рефлексы с одинаковыми дифракционными углами $2\theta = 13.8, 16.6, 18.3, 21.3, 25.1, 27.8, 29.8^\circ$, которые соответ-

ствуют кристаллитам доминирующей моноклинной (α -фазы) изотактического ПП [23, 24]. Тем не менее, на рентгенограмме рабочего образца можно заметить некоторое перераспределение интенсивностей рефлексов и появление дифракционного пика при $2\theta = 29.2^\circ$, что, очевидно, указывает на переориентацию ламелярных кристаллитов. Следует подчеркнуть, что на интенсивность рефлексов в рентгеноструктурных исследованиях влияет ориентация кристалла. В общем случае, если a -, b - или c -оси кристаллов ориентируются перпендикулярно поверхности исследуемого образца, интенсивность отражения от плоскостей ($h00$), ($0k0$) или ($00l$) увеличивается.

Эволюцию молекулярной ориентации в образцах ПП-190 оценивали по приведенным пиковым интенсивностям рефлексов – при $2\theta = 13.8, 16.6, 18.3, 21.3^\circ$, соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами (110), (040), (130), (111) относительно самого интенсивного рефлекса $2\theta = 13.8^\circ$ (110), табл. 3. Анализ показал, что дифракционная картина для исходного образца (рис. 3б, кривая 1) характеризуется меньшей приведенной интенсивностью, чем для рабочего образца (рис. 3б, кривая 2) для $2\theta = 16.6^\circ$ от 0.78 до 0.92, для $2\theta = 18.3^\circ$ от 0.44 до 0.62 и для $2\theta = 21.3^\circ$ от 0.33 до 0.5 соответственно (таблице 1). Это свидетельствует о том, что в рабочем образце кристаллиты ПП в результате конформации ориентируются кристаллографической осью c предпочтительно перпендикулярно, а ламели почти параллельно плоскости мембраны. Подобный факт торсионной деформации ламелярных кристаллов происходит из-за ослабления или уменьшения числа “проходных” макромолекул аморфной фазы между кристаллическими областями. Как известно из работ ламелярный кристаллит не подвержен деформации, он может испытывать повороты вокруг основной оси полимерных молекул, находящихся в аморфной фазе, т.е. в межламелярном пространстве. Это представляется торсионным поворотом в фибриллярной структуре.

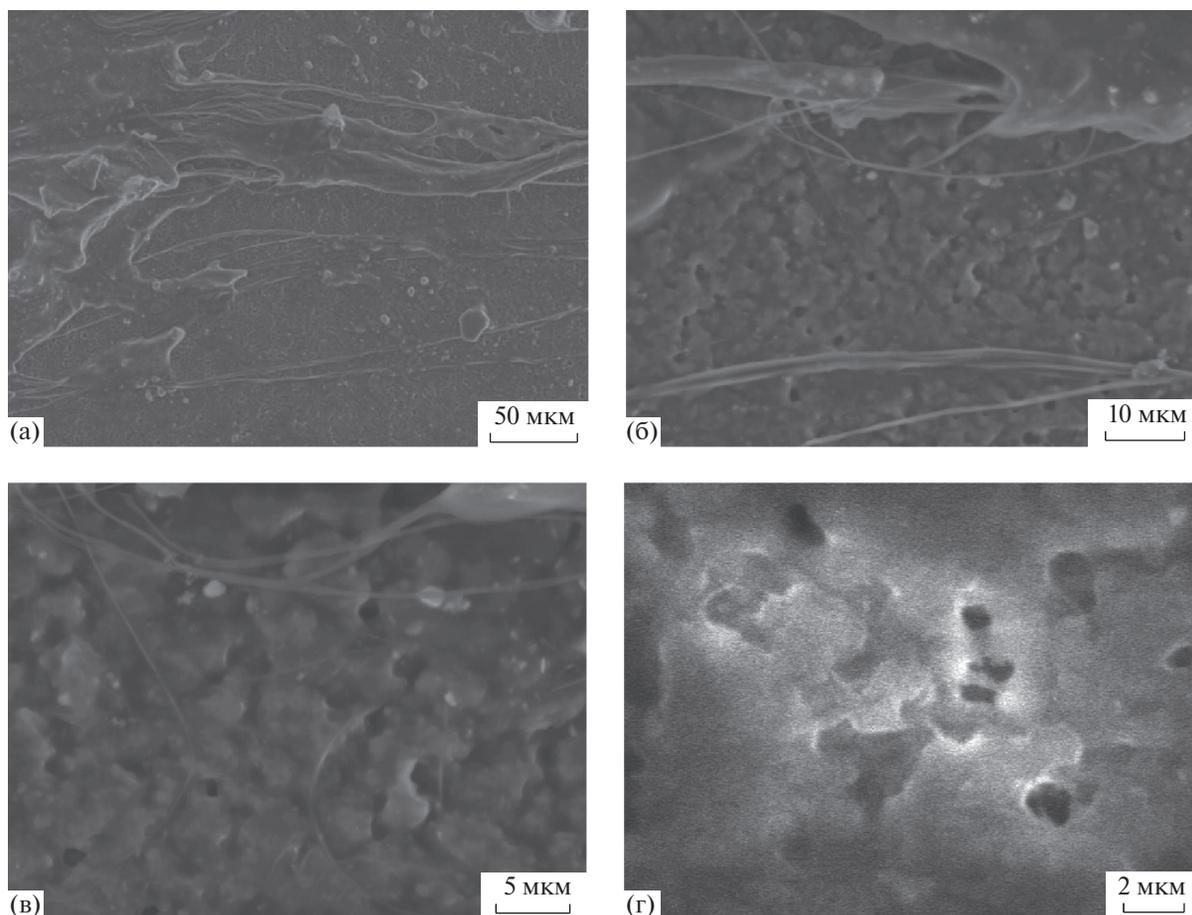


Рис. 4. Электронные изображения рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 при увеличении 370 (а), 1800 (б), 3500 (в), 7000 (г).

На рис. 4, 5 представлены электронные изображения рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190. Анализ электронных изображений при различных увеличениях образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190 (воздушносухих и рабочих образцов), полученных до и после действия трансмембранного давления, показывает морфологические особенности, фиксируются остаточные гелевые сгустки, которые отчетливо видны на рис. 4 в отличие от предварительного фильтра ПП-190 (рис. 5), на изображениях которых такие образования отсутствуют.

При сравнении электронных изображений исходных и рабочих образцов (рис. 1, 4) можно отметить, что действительно на поверхности активного слоя видны гелевые образования, вероятно, продукт органических кислот. Для предварительного фильтра такие образования отсутствуют. Поверхность рабочего образца предварительного фильтра забита продуктами разделения исходного раствора, что отмечается при сравне-

нии рис. 2 и рис. 5 и также подтверждается экспериментальными исследованиями кинетических характеристик, где с течением времени происходит снижение гидродинамической проницаемости [14]. Поэтому при работе с микрофильтрационной мембраной МФФК-3 и предварительным фильтром ПП-190 с микроскопическими пустотами при мембранной фильтрации при действии трансмембранного давления активный слой может изменять свою структуру, что, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны и влияет на разделительные показатели мембраны и фильтра.

Таким образом, в результате выполненных экспериментальных и теоретических исследований можно сделать следующие выводы:

1. Сравнения данных, полученных в результате рентгеноструктурного анализа, показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламелярных кристаллитов, при этом

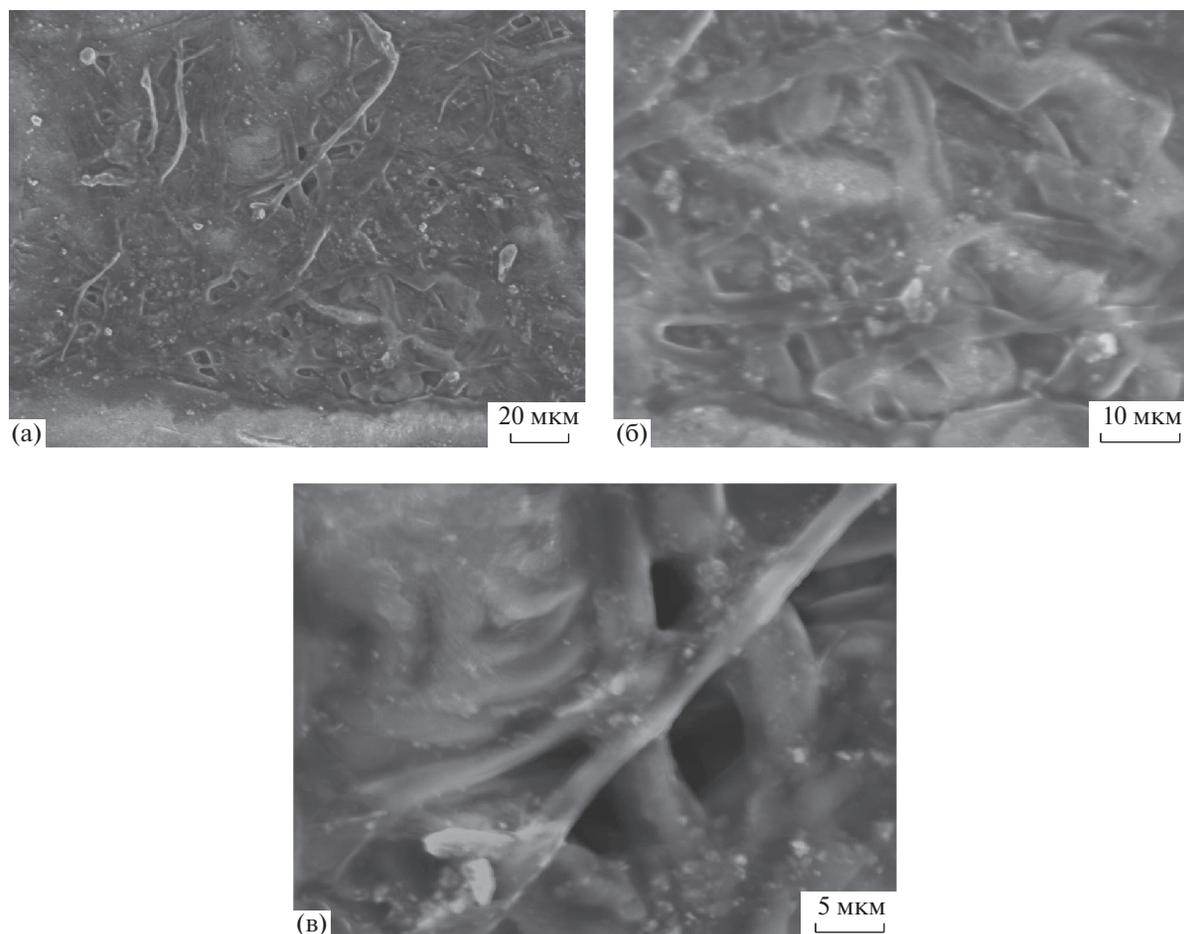


Рис. 5. Электронные изображения рабочих образцов предварительного фильтра ПП-190 при увеличении 650 (а), 1800 (б), 3000 (в).

рентгеновская степень кристалличности для мембраны МФФК-3 уменьшилась на 22%, а для предварительного фильтра ПП-190 – на 9%. Уменьшение кристалличности влечет за собой увеличение объема межкристаллитной аморфной фазы.

2. Выполненные электронно-микроскопические исследования исходных и рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190 отмечают, что на поверхности активного слоя пленок сорбируются частицы, вероятнее всего, органические вещества находящиеся в разделяемом растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Седелкин В.М., Суркова А.Н., Лебедева О.А. и др.* // Изв. Волгоградского гос. технического университета. 2018. № 12. С. 72.
2. *Канюков Е.Ю., Шумская Е.Е., Якимчук Д.В. и др.* // Изв. НАН Армении. Физика. 2017. Т. 52. № 2. С. 212.
3. *Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. и др.* // Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова. 2016. № 5. С. 16.
4. *Шиповская А.Б.* Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. С. 41.
5. *Kowalik-Klimczak A., Bednarska A., Gradkowski M.* // Problemy eksploatacji - maintenance problems. 2016. V. 1. P. 119.
6. *Sundaramoorthi G., Hadwiger M., Ben Romdhane M. et al.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. I. 12. P. 3689.
7. *Tamime R., Wyart Y., Siozade L. et al.* // Membranes (Basel). 2011. V. 1 (2). P. 91.
8. *Zhang Y., Zhou L., Mao E.* // Applied Mechanics and Materials. 2011. V. 109. P. 110.
9. *Yakovlev S., Downing K.H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 1052.
10. *Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 428.
11. *Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovalev S.V. et al.* // Published in Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. 2021. V. 91. № 3. P. 444.

12. *Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovalev S.V. et al.* // High Temperature. 2020. V. 58. № 6. P. 812.
13. Технофильтр: сайт ООО НПП Технофильтр. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/> (дата обращения: 07.02.2021).
14. *Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 1. С. 86-95. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010095>
15. *Zaroulis J.S., Boyce M.C.* // Polymer. 1997. V. 38. № 6. P. 1303.
16. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. № 10 (65). С. 936.
17. *Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нустратов А.В. и др.* // Изв. ВолгГТУ. Серия “Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов”. 2011. Вып. 8. № 2 (75). С. 121.
18. *Gregorio R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 3272.
19. *Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* // Proc. Roy. Soc. Ser A. 1954. V. 226. P. 531.
20. *Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* // Ibid. 1955. V. 226. P. 531. электронный ресурс.
21. *Huisman R., Heuvel H.J.* // Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. I. 4. P. 943.
22. *Лазарев С.И., Головин Ю.М., Родионов Д.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1578. <https://doi.org/10.31857/S0044453721100150>
23. *Da Costa H.M., Ramosa V.D., de Oliveirab M.G.* // Polymer Testing. 2007. V. 26. № 5. P. 676. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003>
24. *Favaro M.M., Branciforti M.C., Suman Bretas R.E.* // Materials Research. 2009. V. 12. P. 4.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ
ОКСИДА МОЛИБДЕНА И ТИТАН-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ
ПЛЕНОК МЕТОДОМ КВАРЦЕВОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ© 2022 г. А. М. Максумова^а, И. М. Абдулагатов^{а,*}, Д. К. Палчаев^а,
М. Х. Рабаданов^а, А. И. Абдулагатов^а^а Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Проведено исследование процесса термического атомно-слоевого осаждения (АСО) пленок оксида молибдена (MoO_x) с использованием MoOCl_4 и H_2O , а также титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O . Процесс роста пленки исследовали *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) в диапазоне температур от 115 до 180°C. Рассмотрены процессы АСО пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с различным соотношением субциклов TiCl_4 – H_2O и MoOCl_4 – H_2O в суперцикле. Во всех случаях установлен линейный рост пленки с количеством АСО циклов. Показано, что поверхностные реакции галогенидов и H_2O носили самоограничивающийся характер. Согласно данным КПМ, сделан вывод о возможности использования рассмотренной химии поверхности для осаждения тонких пленок MoO_x и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. Установлены потенциальные области применения данных тонких пленок: катализ, электрохромные устройства, литий-ионные аккумуляторы, антибактериальные покрытия и т.д.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, MoO_3 , MoOCl_4 , легирование TiO_2 , $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

DOI: 10.31857/S0044453722100181

Известно, что диоксид титана (TiO_2) широко распространен в природе, не токсичен и обладает фотокаталитическими свойствами. Значение ширины запрещенной зоны TiO_2 в зависимости от кристаллической структуры находится в пределах от 3.0 до 3.4 эВ. Это ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет лишь $\approx 3\%$ солнечного спектра [1]. Поэтому разработка активного в видимой области света диоксида титана – одна из ключевых задач в области фотокатализа полупроводников [2]. Одним из подходов к модификации оптических свойств TiO_2 служит легирование ионами переходных металлов [3]. Легированные покрытия можно получить различными газофазными методами, такими как химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [4], магнетронное распыление [5], испарение лазерным лучом [6] и т.д. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО) под названием «молекулярное наслаивание» был впервые разработан в 60-е годы прошлого столетия советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [7]. Данная технология позволяет на ато-

марном уровне контролировать толщину и состав получаемых пленок [8, 9]. Поэтому АСО нашло широкое применение для получения и в том числе легированных тонких пленок. В прошлом для легирования АСО TiO_2 были успешно использованы ванадий [10], углерод [11], азот [12–14], ниобий [15], сера [16], цинк [17], фтор [18], тантал [19] и т.д. В данной работе впервые исследовали процесс термического АСО оксида титана, легированного молибденом, с использованием тетрахлорида титана, окситетрахлорида молибдена и воды. Возможность использования оксидных сплавов титана и молибдена в фотокатализе ранее была продемонстрирована в работах [20, 21]. Кроме этого, пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ могут найти применение в литий-ионных аккумуляторах [22], газовых сенсорах [23] и т.д.

Процесс АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, рассмотренный в данной работе, является комбинацией двух процессов: АСО TiO_2 и MoO_3 . В настоящее время АСО TiO_2 продемонстрировано с использованием множества различных типов прекурсоров.

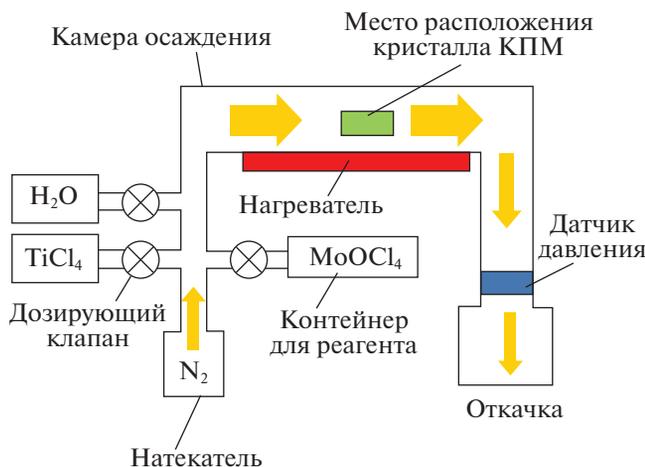


Рис. 1. Схема установки для АСО тонких пленок.

Ниже приведены только некоторые из них: тетрахлорид титана ($TiCl_4$) [24]; изопропоксид титана ($Ti(OiPr)_4$) [25]; тетракисдиметиламинотитан ($Ti(NMe_2)_4$) [26]; бис-(изопропоксид)-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) титана ($Ti(OiPr)_2(thd)_2$) [27] и др. в комбинации с такими окислителями как H_2O , O_3 , H_2O_2 и т.д. [28]. В качестве прекурсоров для получения пленок MoO_x ранее были использованы гексакарбонил молибдена ($Mo(CO)_6$) [29]; бис-этилбензол молибдена ($MoC_{16}H_{20}$) [30]; диоксо-бис-(N,N' -диизопропил-ацетоамидинат) молибдена (VI) ($MoO_2(iPr_2amd)_2$) [31]; бис-(*mpet*-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден (VI) ($Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$) [32]; окситетрахлорид молибдена (VI) ($MoOCl_4$) [33]; диоксо-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден (VI) ($MoO_2(thd)_2$) [34]; диоксо-бис-(N,N' -*mpet*-бутилацетоамидинато)молибден (VI) ($MoO_2(tBuamd)_2$) [35]; $Mo(CpSiMe_3)(CO)_2(2\text{-метиллаллил})$ [36], в комбинации с H_2O , O_3 и $H_2O + O_3$. Тонкие пленки MoO_x находят применение в катализе [37, 38], электрохромных устройствах [39], литий-ионных батареях [40], газовых сенсорах [41], в качестве антибактериальных покрытий [42].

В сравнении с часто используемыми в АСО TiO_2 и MoO_x органометаллическими прекурсорами, их галогениды обладают достаточным давлением паров при комнатной температуре или могут быть относительно легко переведены в газовую фазу нагревом. В связи с этим в данной работе АСО $Ti_xMo_yO_z$ проводили с использованием $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O . В качестве альтернативного прекурсора молибдена (VI) может быть использован более термически стабильный диоксидхлорид молибдена MoO_2Cl_2 [43, 44], однако он обладает более высокой температурой плавления ($175^\circ C$) [45].

Цель данной работы – исследование поверхностных процессов, происходящих при АСО оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных тонких пленок при помощи КПМ в диапазоне температур $115\text{--}180^\circ C$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО “АСО НаноТех”. Упрощенная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Для АСО использовали вакуумную камеру с горячими стенками, выполненную из стали марки AISI 304L, которую продували потоком газ-носителя. В качестве газа-носителя использовали азот особой степени чистоты от ООО “Гермесгаз” (N_2 , 99.999%). Напуск паров прекурсоров осуществляли посредством открытия пневматических дозирующих клапанов, которые установлены между контейнером с прекурсором и реактором. Последовательность и продолжительность напуска прекурсоров задавали программой. Парциальные давления прекурсоров регистрировали встроенным на выходе из реактора датчиком давления как показано на схеме. С помощью регулятора расхода газа (РРГ) давление в реакторе поддерживали азотом на уровне ~ 1.0 Торр. При этом РРГ устанавливали на расход в $100\text{ см}^3/\text{мин}$. $TiCl_4$ и $MoOCl_4$ перед экспериментом загружали в контейнеры для дозирования в атмосфере аргона. Чистота $TiCl_4$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 7550450) и $MoOCl_4$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 13814750) составляла ≥ 99.0 и 97.0% , соответственно. Воду использовали хроматографического класса чистоты (Fisher Chemical, кат. номер W5-1). АСО проводили при температурах 115 , 150 и $180^\circ C$. Во время АСО $MoOCl_4$ грели до $60^\circ C$ для сублимации и достижения достаточного давления паров. Температура плавления $MoOCl_4$ составляет $105^\circ C$ [45]. Известно, что $MoOCl_4$ термически нестабилен и очень медленно [43] подвергается разложению при $25^\circ C$. Визуально изменение цвета прекурсора после нагревания в контейнере до $60^\circ C$ не наблюдалось.

Изучение и оптимизацию процесса роста пленок проводили в АСО-установке, снабженной кварцевыми микровесами, позволяющими проводить исследование роста пленки в режиме реального времени (*in situ*). КПМ-оборудование, использованное в данной работе, схоже с описанным в работе [46]. КПМ-измерения выполняли с использованием электронного модуля STM-2 (Inficon). Корпус КПМ выполнен компанией Inficon. Разрешение кварцевых микровесов по массе составляет $\sim 0.3\text{ нг}/\text{см}^2$. До начала осаждения пленок MoO_x или $Ti_xMo_yO_z$ кристалл КПМ по-

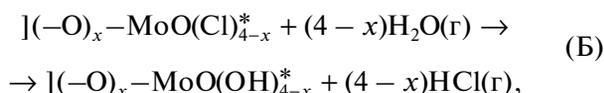
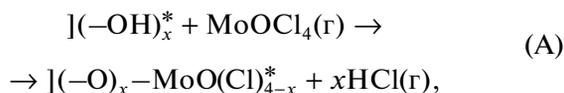
крывали пленкой АСО Al_2O_3 , для этого использовали триметилалюминий (ТМА, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) и воду. ТМА с чистотой 97% (Sigma-Aldrich, кат. номер 257222) использовали при комнатной температуре без нагрева. В процессе роста Al_2O_3 наблюдали линейный прирост массы с количеством циклов со средним приростом массы за цикл ~ 33.0 нг/см², что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [47]. Значения погрешностей, полученные для каждой точки на кривых насыщения, представляют разброс данных по 10 точкам для разных экспериментов. Относительная погрешность для данных измерений составляет 1.07%. Активная площадь кварцевого кристалла, на которой происходило осаждение, составляла 0.65 см² и по прилагаемой программе пересчитывалась на площадь 1 см².

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного АСО цикла MoO_x обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 – время напуска паров MoOCl_4 ; t_2 и t_4 – время продувки; t_3 – время напуска паров H_2O . Один АСО суперцикл осаждения $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 – время напуска паров TiCl_4 ; t_2, t_4, t_6, t_8 – время продувки; t_3, t_7 – время напуска паров H_2O ; t_5 – время напуска паров MoOCl_4 . Соотношение субциклов TiCl_4 – H_2O и MoOCl_4 – H_2O в процессе АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ варьировали, меняя количество $t_5/t_6/t_7/t_8$ субциклов в суперцикле. Парциальные давления MoOCl_4 , TiCl_4 и H_2O при времени напуска в течение 1 с составляли ~ 5 , ~ 15 и ~ 50 мТорр, соответственно. Термодинамические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Атомно-слоевое осаждение MoO_x

Рост пленки MoO_x осуществлялся за счет поверхностных реакций паров MoOCl_4 и H_2O . Термодинамические расчеты для газофазной реакции $\text{MoOCl}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{r})$ при 150°C ($\Delta G = -17.23$ ккал/моль) показывают, что данная реакция может протекать самопроизвольно. Процесс АСО MoO_x схематично можно представить в виде циклически повторяющихся поверхностных полуреакций:



где * – поверхностные реакционные группы,] – поверхность, x – количество прореагировавших гидроксильных групп ($-\text{OH}$), HCl – газообраз-

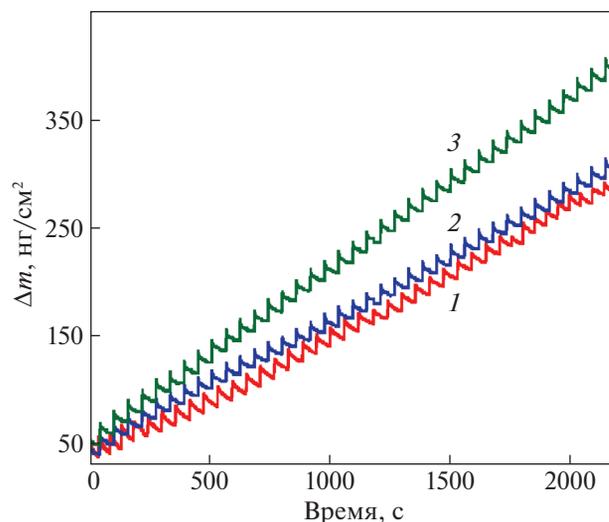


Рис. 2. Прирост массы (Δm), наблюдаемый в процессе АСО MoO_x при 115 (1), 150 (2) и 180°C (3).

ный продукт поверхностных реакций. По представленной выше схеме после напуска MoOCl_4 на поверхности образуется монослой молибденосохлоридных групп, а напуск паров H_2O приводит к замещению хлор-ионов на гидроксильные группы, что приводит к регенерации поверхностных функциональных групп, благодаря которым, происходит дальнейший рост пленки.

На рис. 2 представлены КПМ-данные о зависимости прироста массы от времени осаждения в процессе АСО MoO_x при 115, 150 и 180°C.

Процесс проводили с временными параметрами напуска и продувки 1/30/1/30. При температуре АСО 115°C прирост массы был наименьшим, максимальный прирост массы наблюдался при 180°C. Скорость прироста массы при 150 и 115°C была примерно одинаковой. При 150 и 180°C наблюдали линейный рост пленки с количеством АСО-циклов и высокую повторяемость поверхностных процессов от цикла к циклу. Повторяемость процесса и линейность роста пленки была хуже при 115°C.

Зависимость прироста массы, приходящегося на один цикл АСО MoO_x , от продолжительности напуска MoOCl_4 и H_2O при температуре АСО 150°C приведена на рис. 3. Данные эксперименты были проведены для определения самонасыщаемости поверхностных полуреакций (А) и (Б). Результаты для MoOCl_4 были получены с использованием временных параметров одного цикла $\alpha/30/1/30$, где α – варьируемое время напуска паров MoOCl_4 , 1 с – фиксированное время напуска паров H_2O и 30 с – время продувки прекурсоров. Результаты для H_2O были получены с использованием временных параметров одного цикла $1/30/\alpha/30$, где α – варьируемое время напуска па-

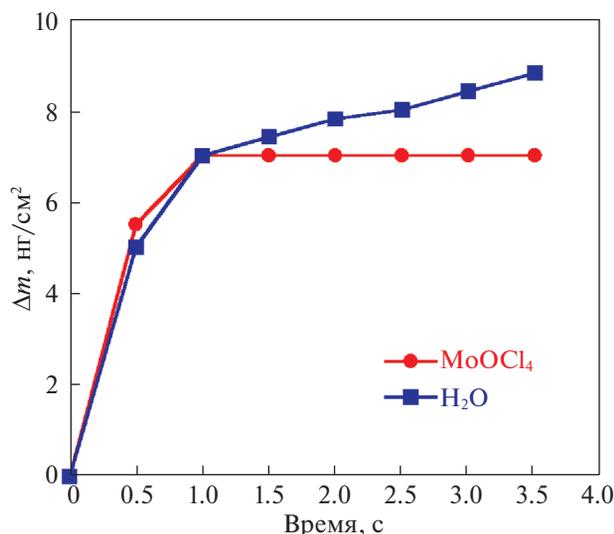


Рис. 3. Зависимости прироста массы от длительности напуска паров MoOCl_4 и H_2O в процессе АСО MoO_x при 150°C .

ров H_2O , 1 с – фиксированное время напуска паров MoOCl_4 .

Из рис. 3 следует, что прирост массы за цикл достигает насыщения уже при времени напуска паров $\text{MoOCl}_4 \sim 1.0$ с. Кривая насыщения для H_2O имеет более плавный характер, возможно, связанный с задержкой воды в реакторе и необходимостью более длительной продувки после напуска воды.

На рис. 4 представлен наблюдаемый при 150°C приближенный вид сигнала КПМ в ходе АСО MoO_x с параметрами цикла 1/30/1/30. При напуске MoOCl_4 результирующий прирост массы после напуска MoOCl_4 и шага продувки составил ~ 10 нг/см². На стадии продувки происходит некоторое снижение массы, что свидетельствует о нестабильности поверхностных комплексов и/или о медленной десорбции продуктов реакции. Напуск H_2O приводит к резкому снижению массы на 3.0 нг/см², при этом результирующий прирост массы составляет 7.0 нг/см² за цикл. Постоянную роста (δ , Å/цикл) можно получить из уравнения $\delta = \Delta m_A \rho^{-1}$, где Δm_A – прирост массы за один цикл (7.0 нг/см²), ρ – плотность кристаллического MoO_3 (4.69 г/см³); постоянная роста $\delta \sim 0.15$ Å/цикл, что близко к значению 0.1 Å/цикл, полученному ранее для АСО MoO_x при 300°C с использованием тех же прекурсоров [33]. Толщину одного монослоя MoO_3 можно рассчитать из уравнения $h = (M/(N_A \rho))^{1/3}$, где M – молярная масса MoO_3 , N_A – число Авагадро, и ρ – плотность кристаллического MoO_3 . Из приведенного уравнения толщина монослоя кристаллического MoO_3 состав-

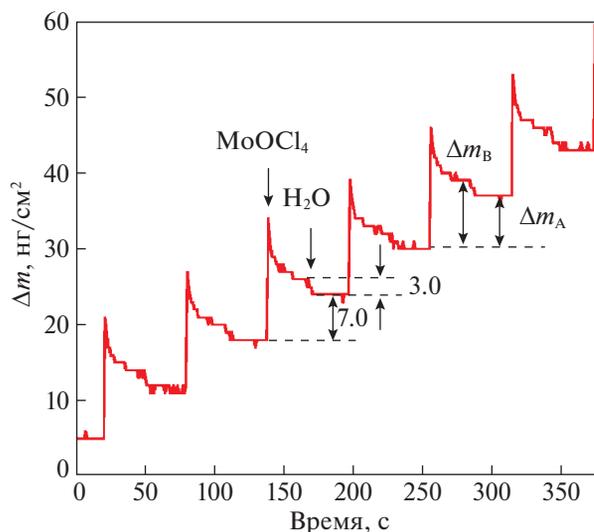


Рис. 4. Изменение прироста массы (Δm) в процессе попеременного напуска паров MoOCl_4 и H_2O при 150°C для АСО MoO_x .

ляет 3.7 Å. Расчетным путем также определили ожидаемый прирост массы на КПМ для одного монослоя MoO_3 (~ 174 нг/см²). Из этого следует, что осаждение пленки оксида молибдена в данном случае происходит в субмонослойном режиме. Прирост массы при напуске MoOCl_4 и ее снижение при дозировании H_2O соответствуют предположенной химии осаждения. Отношение общего прироста массы за один АСО цикл $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Δm_B) к приросту массы после напуска MoOCl_4 (Δm_A) составляет $R_{\text{MoO}_3} = 7.0/10.0 = 0.7$. Из уравнения: $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoOCl}_4) - xM(\text{HCl})]$, где M – молярная масса, можно рассчитать долю прореагировавших –ОН-групп (x). Полученное значение $x = 1.3$ соответствует случаю, когда взаимодействие MoOCl_4 происходит в основном с одной гидроксильной группой.

В табл. 1 рассмотрены три случая, когда рост MoO_x осуществляется с участием одной, двух или трех поверхностных гидроксильных групп. При этом идеальным является случай, где $x = 2$, при котором количество регенерированных гидроксильных групп после напуска H_2O (реакция (Б)) равно количеству прореагировавших (реакция (А)). Однако экспериментально полученное значение $x = 1.3$, что указывает на высокую вероятность монодентатного присоединения MoOCl_4 ($x = 1$), в этом случае количество прореагировавших в реакции (А) гидроксильных групп становится меньше полученных в результате реакции (Б). Как было показано ранее, поверхностные реакции VOCl_3 [48] или ТМА [49] с H_2O могут быть поликонденсацией (дегидратацией) соседних металгидроксильных групп с возникновением мо-

Таблица 1. Возможные механизмы роста MoO_x с расчетными значениями $R = \Delta m_A / \Delta m_B$

x	Реакции	R
1	$]-\text{OH}^* + \text{MoOCl}_4(\text{r}) \rightarrow]-\text{O}-\text{MoOCl}_3^* + \text{HCl}(\text{r})$ $]-\text{O}-\text{MoOCl}_3^* + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow](-\text{O})-\text{MoO}-(\text{OH})_3^* + 3\text{HCl}(\text{r})$	0.71
2	$]-(\text{OH})_2^* + \text{MoOCl}_4(\text{r}) \rightarrow](-\text{O})_2-\text{MoOCl}_2^* + 2\text{HCl}(\text{r})$ $]-(\text{O})_2-\text{MoOCl}_2^* + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow](-\text{O})_2-\text{MoO}-(\text{OH})_2^* + 2\text{HCl}(\text{r})$	0.80
3	$]-(\text{OH})_3^* + \text{MoOCl}_4(\text{r}) \rightarrow](-\text{O})_3-\text{MoOCl}^* + 3\text{HCl}(\text{r})$ $]-(\text{O})_3-\text{MoOCl}^* + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow](-\text{O})_3-\text{MoO}-\text{OH}^* + \text{HCl}(\text{r})$	0.87

стиковых связей. Такой вариант для системы $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ представлен на рис. 5.

Для этого случая расчетное значение $R = 0.7$ и совпадает с экспериментальным. Все представленные расчеты предполагают рост MoO_x без примесей хлора.

Вследствие обратимости поверхностных химических реакций осаждаемые оксиды могут быть переведены в газовую фазу в результате хемосорбции продукта реакции – HCl [50, 51]. Согласно термодинамическим расчетам, процессы травления оксида молибдена в процессе реадсорбции продукта реакции (HCl) или продукта разложения прекурсора MoOCl_4 в контейнере (Cl_2) маловероятны, так как энергии Гиббса для реакций $\text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{r}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = 18.0$ ккал) и $\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2(\text{r}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$ ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = 32.25$ ккал) положительны. Это свидетельствует о том, что поверхностные реакции не обратимы, поэтому продукты реакции на стенках реактора не должны влиять на процессы, происходящие на КПМ. Также энергии Гиббса имели положительные значения и для случаев, когда возможным продуктом реакции был MoO_2Cl_2 .

Приведенные выше экспериментальные данные указывают на то, что химия поверхности MoOCl_4 и H_2O может быть использована для осаждения сплава $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

Атомно-слоевое осаждение $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как $1\text{Ti}1\text{MoO}$, $1\text{Ti}7\text{MoO}$ и $2\text{Ti}7\text{MoO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле. Для осаждения $1\text{Ti}1\text{MoO}$ использовали восьмиступенчатый АСО суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров TiCl_4 , H_2O , MoOCl_4 , H_2O и продувок между ними (рис. 6).

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$), от продолжительности напуска паров TiCl_4 , MoOCl_4 , H_2O при температуре АСО 150°C приведена на рис. 7.

Для определения самонасыщаемости реакции TiCl_4 использовали временные параметры одного суперцикла $\alpha/30/2/30/1.5/30/2/30$, где α – варьируемое время напуска паров TiCl_4 , 1.5 с – фиксированное время напуска паров MoOCl_4 , 2 с – время напуска паров H_2O , 30 с – время продувки прекурсоров, а для самонасыщаемости реакции MoOCl_4 – $1.5/30/2/30/\alpha/30/2/30$, где 1.5 с – время напуска паров TiCl_4 , α – варьируемое время напуска паров MoOCl_4 , 2 с – время напуска паров H_2O , 30 с – время продувки прекурсоров. Из рис. 6 видно, что насыщение достигалось при времени напуска паров галогенидов ~ 1.0 с. На рис. 7 также представлены результаты по самонасыщаемости реакции H_2O , полученные для времени напуска и продувки в суперцикле $1.5/30/\alpha/30/1.5/30/\alpha/30$,

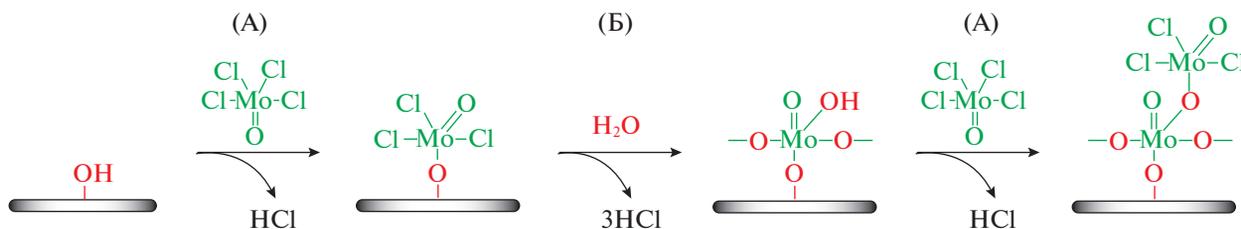


Рис. 5. Схема возможных поверхностных процессов взаимодействия паров MoOCl_4 и H_2O в процессе АСО MoO_x при 150°C .

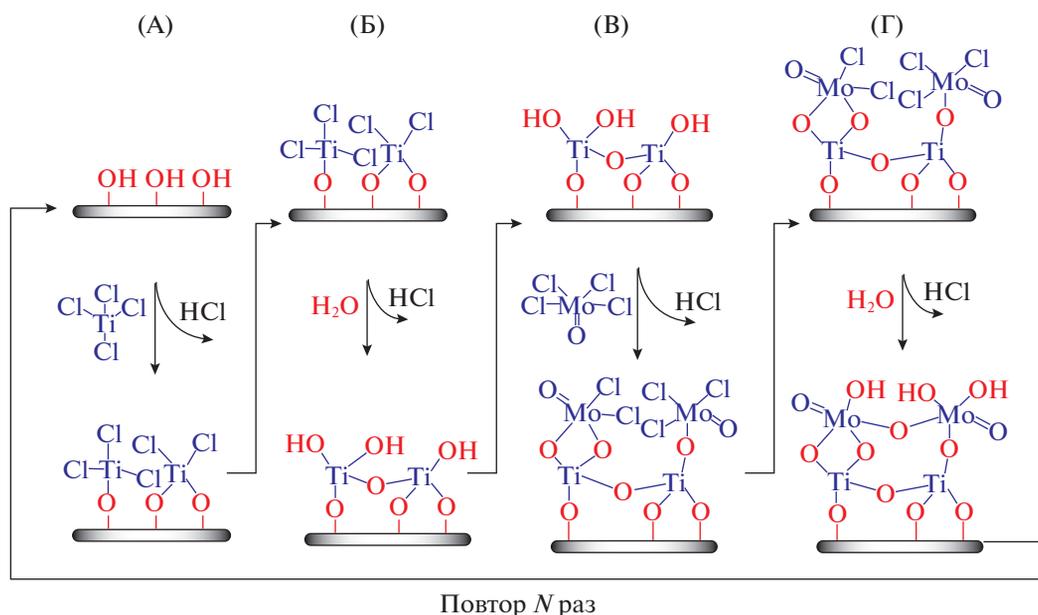


Рис. 6. Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO).

где пары $TiCl_4$ и $MoOCl_4$ напускали в течение 1.5 с, α – варьируемое время напуска паров H_2O , 30 с – время продувки прекурсоров. Из изложенного выше следует, что поверхностные реакции галогенидов имеют самоограничивающийся характер, а кривая насыщения для H_2O имеет более плавный характер.

На рис. 8 приведены КПМ-данные по изменению массы при напуске и продувке паров реагентов в процессе роста пленки 1Ti1MoO при

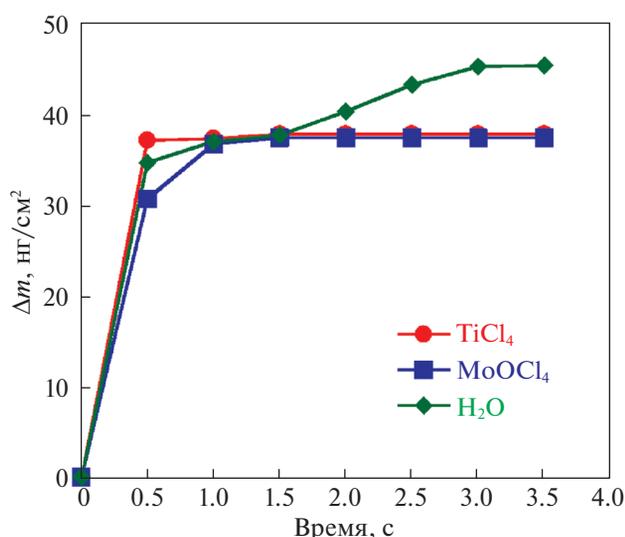


Рис. 7. Зависимость прироста массы (Δm) от длительности напуска паров $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O в процессе осаждения АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO) при $150^\circ C$.

$150^\circ C$. Рост пленки осуществлялся с использованием временных параметров одного суперцикла 1/30/1/30/1/30/1/30. Прирост массы после $TiCl_4/H_2O$ субцикла составил $17.0 ng/cm^2$, что ниже значения прироста массы в процессе АСО TiO_2 ($20.2 ng/cm^2$), полученного при схожих условиях роста. Прирост массы после $MoOCl_4/H_2O$ -субцикла составил $20.0 ng/cm^2$, что значительно выше полученного в процессе АСО MoO_x ($\sim 7.0 ng/cm^2$, рис. 3). Увеличение прироста массы за субцикл $MoOCl_4/H_2O$ свидетельствует о повышении концентрации реакционноспособных поверхностных групп после $TiCl_4/H_2O$ -субцикла.

Из отношения общего прироста массы за субцикл ($20.0 ng/cm^2$) к приросту массы при напуске $MoOCl_4$ ($24.0 ng/cm^2$) рассчитали количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции поверхностного гидролиза (2.2), что указывает на бидентатное присоединение $MoOCl_4$ к поверхностным функциональным группам в процессе роста 1Ti1MoO. Изменение механизма поверхностных реакций также может быть связано с формированием поверхностных донорно-акцепторных комплексов $(-O)_xTi \leftarrow :O = MoCl_4$, вследствие образования координационной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле $MoOCl_4$ с вакантными d -орбиталями атомов титана [52].

Для увеличения относительного содержания молибдена в титан-молибденовой оксидной пленке АСО проводили с использованием одного субцикла $TiCl_4/H_2O$ и семи субциклов $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле (пленки 1Ti7MoO). На рис. 9 приве-

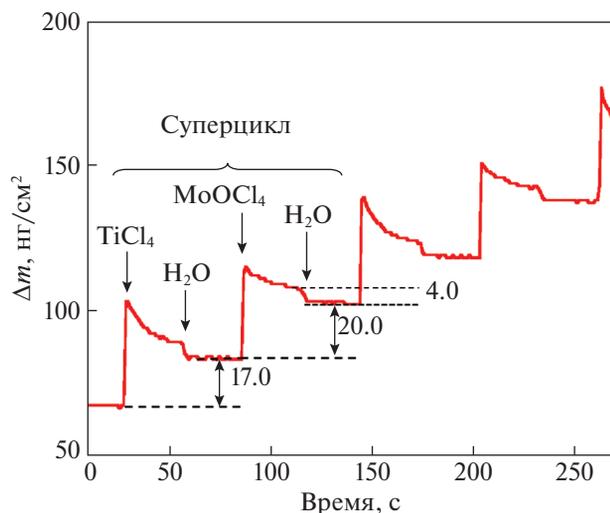


Рис. 8. Прирост массы (Δm) в процессе АСО титан-молибденовой оксидной пленки (1Ti1MoO) в зависимости от роста.

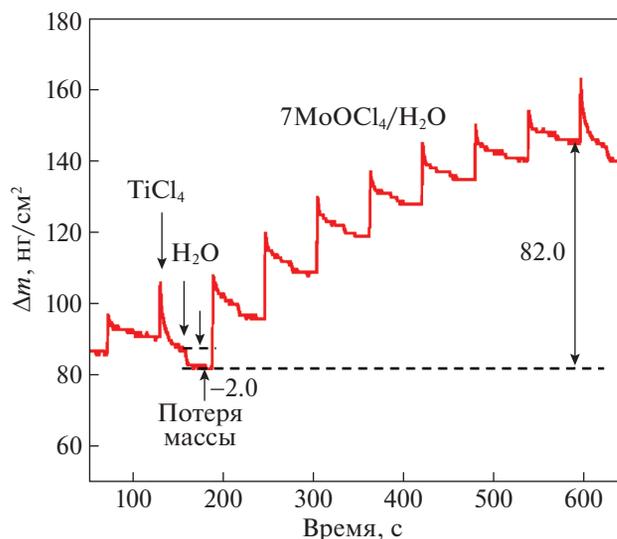


Рис. 9. Изменение массы (Δm) для одного суперцикла в процессе АСО титан-молибденовой оксидной пленки (1Ti7MoO) с семью субциклами $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$.

дены данные КПМ, наблюдаемые в процессе АСО, проводимого с временными параметрами суперцикла $1/30/1/30/((1/30/1/30) \times 7)$ при 150°C .

После субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ наблюдается общая потеря массы ($\sim 3.0 \text{ ng/cm}^2$). Примечательно, что потеря массы наблюдается как после напуска H_2O , так и после TiCl_4 , что свидетельствует о процессах травления пленки. Прирост массы после семи субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ составил 82.0 ng/cm^2 . Общий прирост массы за один суперцикл составил $\sim 79.0 \text{ ng/cm}^2$. С каждым последующим $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субциклом прирост массы постепенно снижается.

Потерю массы, наблюдаемую после напуска TiCl_4 , можно объяснить его взаимодействием с поверхностным оксидом молибдена и удалением Mo в виде оксихлоридов по схеме: $\text{MoO}_3 + \text{TiCl}_4(\text{r}) \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{MoOCl}_4(\text{r})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -5.5 \text{ ккал/моль}$ и/или $2\text{MoO}_3 + \text{TiCl}_4(\text{r}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -6.4 \text{ ккал/моль}$ (в перерасчете на один атом молибдена $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -3.2 \text{ ккал/моль}$). Обе реакции термодинамически разрешимы при 150°C . Согласно справочным данным, температура сублимации MoO_2Cl_2 составляет 157°C [53], что близко к температуре осаждения. Сопутствующие реакции травления могут способствовать снижению содержания молибдена в осаждаемой пленке (отклонение от правила смесей), что наблюдалось ранее при осаждении других многокомпонентных АСО-пленок [10, 54]. Процессы “конвертирования” оксидов молибдена и титана могут быть схожи с процессами изоморфного замещения. Данные процессы можно объяснить [55] более низким

значением стандартной энтальпии образования TiO_2 (анатаз, $-938.7 \text{ кДж моль}^{-1}$) в сравнении с MoO_3 ($-744.6 \text{ кДж моль}^{-1}$). Потеря массы после напуска H_2O в субцикле TiO_2 объясняется реакциями замещения Cl-лигандов поверхностных оксититанхлоридных и/или оксимолибденхлоридных групп. Формирование связей Mo–Cl происходит вследствие перехода части Cl-лигандов TiCl_4 на полностью удаленные с поверхности атомы молибдена. Возможно, что схожие процессы протекают также и при осаждении пленок 1Ti1MoO, где процесс “конвертирования” после напуска TiCl_4 проявляется в меньшей степени.

На рис. 10 показан общий вид наблюдаемого при 150°C сигнала КПМ в процессе АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с разными соотношениями субциклов. При осаждении пленок пары прекурсоров металлов и воды напускались в течение 1 с и продувались в течение 30 с.

На рис. 10 видна линейность роста пленок с количеством АСО-циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для 1Ti1MoO процесса выше, и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1Ti7MoO и 2Ti7MoO. Скорость роста пленки увеличивается при увеличении количества $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклов (2Ti7MoO) и убывает с увеличением количества $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклов (1Ti7MoO).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

In situ мониторинг процесса осаждения в диапазоне температур $115\text{--}180^\circ\text{C}$ позволил устано-

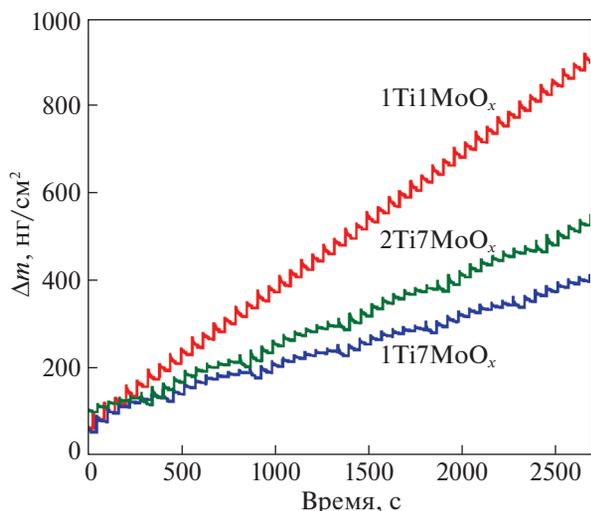


Рис. 10. Прирост массы (Δm) в процессе АСО титан-молибденовых оксидных пленок с разным соотношением субциклов при 150°C .

вить линейность роста пленок MoO_x и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с количеством циклов. Для обоих типов пленок поверхностные реакции галогенидов и H_2O имели самоограничивающийся характер. Расчеты показали, что рост пленки MoO_x происходит в субмонослойном режиме. В процессе реакции MoOCl_4 с гидроксильной поверхностью в основном наблюдается монодентатное присоединение, тогда как в сплаве в процессе АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}7\text{MoO}$) эта реакция соответствовала бидентатному присоединению. В процессе роста пленок АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}7\text{MoO}$) после субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ вместо ожидаемого прироста массы наблюдали ее снижение, которое объясняли “конвертированием” MoO_x и TiO_2 путем перехода хлор-лигандов TiCl_4 на поверхностные оксимолибденовые группы и удалением Mo в газовую фазу в виде оксихлоридов. Для более детального изучения поверхностных процессов роста АСО MoO_x и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ запланировано проведение исследований полученных пленок с использованием инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание FZNZ-2020-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren W., Ai Zh., Jia F. et al. // Appl. Catal. 2007. V. 69. № 3–4. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015>
2. Fujishima A., Zhang X.T. // C. R. Chimie. 2006. V. 9. № 5–6. P. 750. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
3. Dagherir R., Drogui P., Robert D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 10. P. 3581. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>
4. Dunnill C.W., Kafizas A., Parkin I.P. // Chem. Vap. Dep. 2012. V. 18. № 4–6. P. 89. <https://doi.org/10.1002/cvde.201200048>
5. Vahl A., Veziroglu S., Henkel B. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2840. <https://doi.org/10.3390/ma12172840>
6. Al Mashary F.S., Felix J.F., Ferreira S.O. et al. // MSEB. 2020. V. 259. P. 114578. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114578>
7. Малыгин А.А. // Сборник тезисов докладов III Международного семинара “Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021”, 2021. С. 13.
8. George S.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
9. Puurunen R.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 12. P. 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
10. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
11. Xie Y., Zhao X., Chen Y. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3576. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.023>
12. Tian L., Soum-Glaude A., Volpi F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. № 1. P. 01A141–1. <https://doi.org/10.1116/1.4904025>
13. Lee A., Libera J.A., Waldman R.Z. et al. // Adv. Sustainable Syst. 2017. V. 1. № 1–2. P. 1600041. <https://doi.org/10.1002/adsu.201600041>
14. Pore V., Heikkilä M., Ritala M. et al. // J. Photochem. Photobiol. 2006. V. 177. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.05.013>
15. Niemela J.P., Yamauchi H., Karppinen M. // Thin Solid Films. 2014. V. 551. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.043>
16. Pore V., Ritala M., Leskelä M. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 14. P. 1361. <https://doi.org/10.1039/B617307A>
17. Su C.Y., Wang L.Ch., Liu W.S. et al. // Acs Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 39. P. 33287. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299>
18. Pore V., Kivelä T., Ritala M. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 45. P. 6467. <https://doi.org/10.1039/B809953G>
19. Choi J.H., Kwon S.H., Jeong Y.K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 6. P. B749. <https://doi.org/10.1149/1.3582765>
20. Huang J.-g., Guo X.-t., Wang B. et al. // J. Spectros. 2015. V. 2015. P. 681850. <https://doi.org/10.1155/2015/681850>
21. Liu H., Lv T., Zhu Ch., Zhu Zh. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 153. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013>

22. Zhang J., Huang T., Zhang L., Yu A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 44. P. 25300.
<https://doi.org/10.1021/jp506401q>
23. Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2002. V. 3. № 1–3. P. 276.
24. Кольцов С.И. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
25. Dill P., Pachel F., Miltzer C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. № 5. P. 052406.
<https://doi.org/10.1116/6.0001193>
26. Kavan L., Tétreault N., Moehl Th., Graetzel M. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 30. P. 16408.
<https://doi.org/10.1021/jp30790+>
27. Qi X., Jiang Yu., Detavernier C. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 083521.
<https://doi.org/10.1063/1.2798384>
28. Niemela J.P., Marin G., Karppinen M. // Semicond. Sci. Technol. 2017. V. 32. № 9. P. 093005.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>
29. Diskus M., Nilsen O., Fjellvåg H. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 705.
<https://doi.org/10.1039/C0JM01099E>
30. Drake T.L., Stair P.C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34.
<https://doi.org/10.1116/1.4959532>
31. Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1172.
<https://doi.org/10.1039/C6DT03952A>
32. Vos M.F.J., Bacco M., Thissen N.F.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 01A103.
<https://doi.org/10.1116/1.4930161>
33. Kvalvik J.N., Jon B., Hansen P.-A., Nilsen O. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 4. P. 042406.
<https://doi.org/10.1116/6.0000219>
34. Mattinen M., King P.J., Khriachtchev L. et al. // Mater. Today Chem. 2018. V. 9. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005>
35. Aidan R., Mouat A.R., Mane A.U. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1907.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>
36. Nanayakkara C.E., Vega A., Liu G. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 23. P. 8591.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06204>
37. Franssen T., Meer O., Mars P. et al. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 19. P. 2103.
<https://doi.org/10.1021/j100560a010>
38. Lietti L., Nova I., Ramis G. et al. // J. Catal. 1999. V. 187. № 2. P. 419.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2603>
39. Marciel A., Graça M., Bastos A. et al. // Mater. 2021. V. 14. № 4. P. 821.
<https://doi.org/10.3390/ma14040821>
40. Sen U.K., Mitra S. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 11123.
<https://doi.org/10.1039/C2RA21373G>
41. Guidi V., Cardinali G., Dori L. et al. // Sens. Actuators B Chem. 1998. V. 49. P. 88.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00039-2)
42. Shahram Sh., Daniel V.O., Fey T. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 58. P. 1064.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.069>
43. Pershina V., Fricke B. // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 1. P. 144.
44. Pershina V., Fricke B. // Ibid. 1996. V. 100. № 21. P. 8748.
45. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102 ed. 2021–2022: CRC Press, Taylor & Francis Group.
46. Elam J.W., Groner M.D., George S.M. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 8. P. 2981–2987.
<https://doi.org/10.1063/1.1490410>
47. Кутчиев А.И. Синтез и квантово-химическое исследование ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема и их взаимодействия с парами VOCl_3 и H_2O : Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2006. 171 с.
48. Wind R.A., George S.M. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 3. P. 1281.
<https://doi.org/10.1021/jp9049268>
49. Wind R.W., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 074309.
<https://doi.org/10.1063/1.3103254>
50. Malygin A.A., Volkova A.N., Kol'tsov S.I., Alekskovskii V.B. // Russ. J. Gen. Chem. 1972. V. 42. № 11. P. 2373.
51. Malygin A.A., Volkova A.N., Kol'tsov S.I., Alekskovskii V.B. // Ibid. 1973. V. 43. № 7. P. 1436.
52. Malygin A.A. // Ibid. 2002. V. 72. № 4. P. 575.
53. Ефимов А.И., Белокурова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С. 392.
54. Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 4. P. 1142.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
55. George S.M. // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. № 6. P. 1151.
<https://doi.org/10.1021/cr900056b>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК: 544.7;544,07

ИМИДЖИНГ ПОВЕРХНОСТИ В ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ© 2022 г. И. С. Пыцкий^{a,*}, Е. С. Кузнецова^a, А. К. Буряк^a^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 07.03.2022 г.

Рассмотрены возможности масс-спектрометрической визуализации в новых областях исследования. Показано, что масс-спектрометрия поверхности может использоваться для исследования конструкционных материалов и мониторинга поверхности на предмет коррозионных поражений, технологических загрязнений и повреждений. Впервые показана возможность исследования неметаллических материалов. Обнаружено, что исследование низкомолекулярной части полимерных пленок помогает обнаруживать технологические примеси и необратимую деформацию поверхности пленки. Установлено, что метод может быть использован для установления подлинности рукописных документов и внесения в них правок и способен успешно конкурировать с классическими методами подобных исследований.

Ключевые слова: имиджинг, поверхность, коррозия, сталь-3, БрХ-08, полиэтилен, чернила

DOI: 10.31857/S0044453722100260

Масс-спектрометрия — самый востребованный на сегодняшний день метод аналитического контроля и физико-химических исследований процессов, происходящих при ионизации [1–3]. Сегодня масс-спектрометрия представлена широким набором источников ионов, масс-анализаторов и детекторов. Это позволяет применять масс-спектрометрию в самой широкой области научных и промышленных интересов, начиная от анализа пищевой продукции [4, 5] и до исследования космических пространств [6, 7]. В последние годы особое место в масс-спектрометрии занимают методы исследования поверхности или соединений на поверхности. Одной из последних разработок в этой области является масс-спектрометрический имиджинг, который представляет собой способ получения диаграмм распределения конкретного соединения по различным модельным поверхностям [8–10]. При этом крайне редко используют имиджинг для исследования собственно самих поверхностей [11, 12].

Авторами показана перспективность этих методов именно для исследования свойств поверхности. В работе [13] исследована морфология поверхности алюминиевых сплавов. Также, в работе [14] имиджинг в сочетании с другими методами масс-спектрометрии и хроматографии применен для исследования атмосферной коррозии и коррозии в результате эксплуатации конструкцион-

ных материалов в агрессивных условиях среды. Помимо этого, в работе [15] приведена методика перехода от качественного анализа поверхности к количественному, которая показывает неоспоримое преимущество лазерной десорбции по сравнению с другими методами количественного анализа. Исследования авторов показали, что применение лазерной десорбции возможно не только для исследования неметаллических поверхностей, но и полимерных и неметаллических материалов.

В работе будут приведены некоторые результаты по использованию метода на металлических поверхностях, а также на поверхностях полимерных пленок и бумаге для печати.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения масс-спектрометрического эксперимента в работе использовали масс-спектрометр лазерной десорбции/ионизации Bruker Daltonics Ultraflex с времяпролетным масс-анализатором. Ионизацию проводили импульсным азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Энергия одного импульса варьировалась от 20 до 110 мкДж. Количество импульсов — от 1 до 200. Частота импульсов — от 20 до 200 Гц. Режим лазерной ионизации подбирался в зависимости от поставленной задачи и исследуемой поверхности.

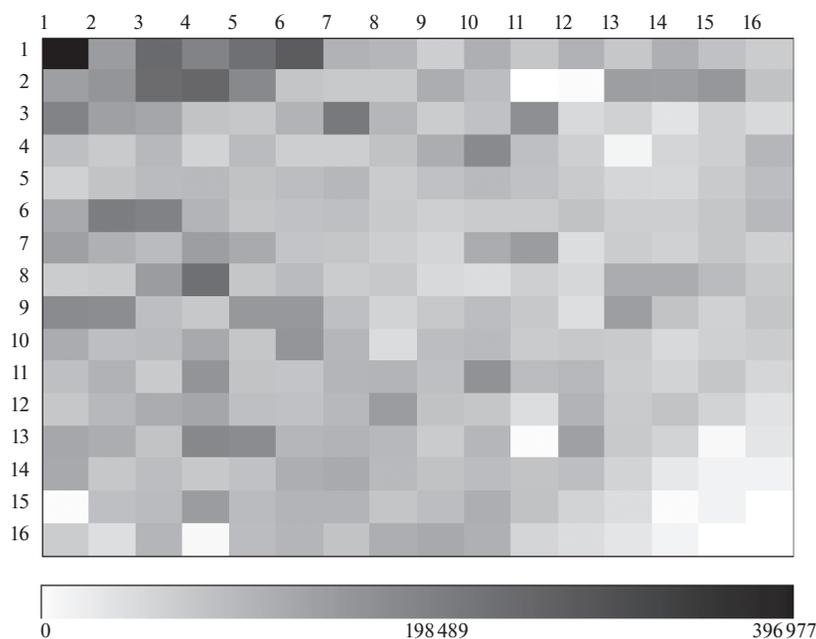


Рис. 1. Визуализационная диаграмма поверхности сплава сталь-3 после коррозионного эксперимента по интенсивности иона $H^+[FeO]$ ($m/z = 73$ Да). Построена при простреле по точкам с шагом 65 мкм, 16×16 точек – размер 1×1 см, разрешение 256 точек/см² (1600 dpi).

В качестве образцов поверхностей использовали различные конструкционные материалы. Для исследования алюминиевых поверхностей выбрали конструкционные материалы из сплавов Ад-0 и АМг-6. Также были использованы медные сплавы типа Брх-08 и сталь типа сталь-3. Сплавы с разными основными компонентами были выбраны для демонстрации универсальности методики на металлических образцах.

При исследовании неметаллических материалов использовали промышленно полученные образцы полиэтиленовых пленок. Также использовали стандартную бумагу для печати с поверхностной плотностью 80 г/м². Образцы выбраны для поиска технологических примесей и различения чернил для печати. Также, в процессе пробоподготовки использовались растворители: вода деионизированная (Milli-Q, 18 МОм), дихлорметан (Panreac, Испания), ацетонитрил (JT Baker, США), спирт этиловый (96% Ферейн), ацетон (Реахим, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сталь-3

Метод успешно применен при исследовании поверхности стали-3 после атмосферной коррозии. При расшифровке масс-спектра усредненного по поверхности размером 1×1 см обнаружены продукты коррозионного взаимодействия в виде иона $H^+[FeO]$ ($m/z = 73$ Да) и продуктов его

кластерообразования с общей формулой $H^+[FeO]_n$. При этом число n атомов в кластере может достигать 9, а масса самого крупного кластера составляет 649 Да. Несмотря на то, что информация о коррозии в данном случае вторична, в отличие от классических методов анализа поверхности, анализ проводится в течение нескольких минут. Кроме того работа в визуализационном режиме позволяет оценить степень и полноту коррозионного поражения поверхности. Для этого регистрировали масс-спектры по поверхности материала размером 1×1 см, по 16 точек в вертикальных и горизонтальных рядах. Результат исследования и условия проведения эксперимента приведены на рис. 1.

На рис. 1 показано распределение интенсивности пика протонированного иона оксида железа. Видно, что в результате коррозионного эксперимента вся поверхность равномерно покрыта пленкой оксидов железа. При этом в левом верхнем углу наблюдается концентрирование оксидов на поверхности, что вероятно связано с нарушением морфологии поверхности при техническом распиле. Также следует отметить, что в центре фрагмента, несмотря на наличие оксидной пленки, наблюдается хорошая воспроизводимость сигнала, что указывает на однородность морфологии и отсутствие локальных коррозионных поражений – питтингов.

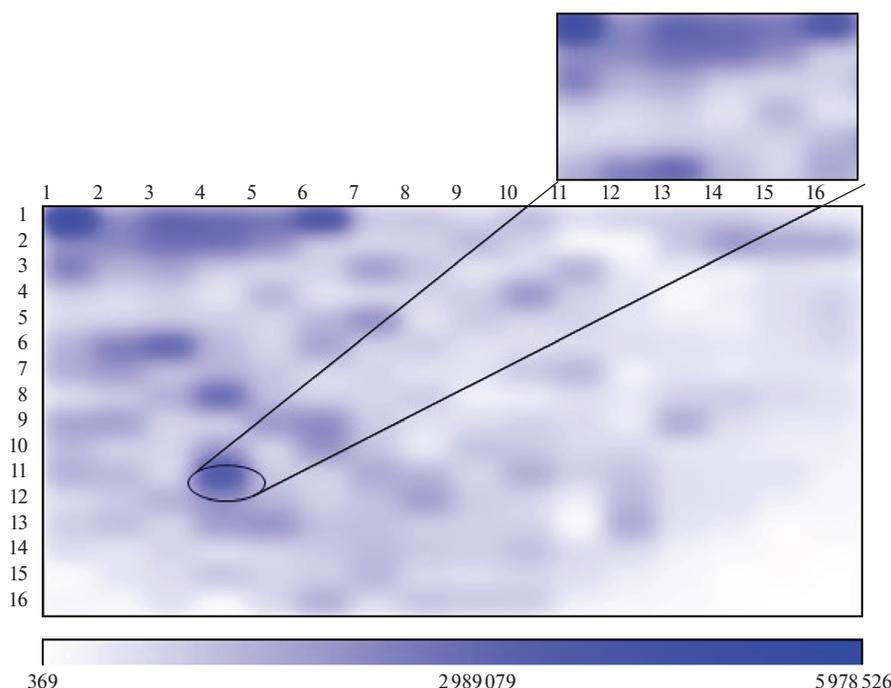


Рис. 2. Визуализационная диаграмма поверхности сплава БрХ-08 после коррозионного эксперимента по интенсивности иона $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ ($m/z = 97$ Да). Построена при простреле по точкам с шагом 65 мкм, 16×16 точек – размер 1×1 см, разрешение 256 точек/см² (1600 dpi). В верхнем правом углу приведена диаграмма высокого разрешения в точке 4_11 размером 200×200 мкм с максимальным разрешением 2500 dpi.

Применение данного метода при исследовании стали позволяет получать важную информацию о поверхности, а именно:

- позволяет оценить морфологию и химическую однородность поверхности по воспроизводимости масс-спектров от точки к точке;
- поиск технологических примесей и привнесенных загрязнений на поверхность материала при эксплуатации;
- оценка поражения поверхности, поиск язвенной и питтинговой коррозии на поверхности.

Масс-спектрометрический имиджинг также проводит относительную оценку состояния поверхности по сравнению с непораженной поверхностью, взятой за контроль.

Брх – 08. Локализация данных в точке

Применение масс-спектрометрической визуализации позволяет получать диаграммы с различным разрешением. Это позволяет значительно ускорить проведение эксперимента. Было показано, что масс-спектрометрическая визуализация позволяет проводить исследование окисленных поверхностей сплавов меди. При этом состав самого сплава практически не имеет значения. Благодаря образованию ионного облака в поверхностном слое на масс-спектрах лазерной десорб-

ции регистрируются только примеси с поверхности и даже некоторые продукты окисления. Среди них встречаются в основном продукты взаимодействия меди с водой и кислородом.

Такие как CuO^- ; Cu_2O_2^- ; CuOH^+ ; $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$; $\text{CuO}(\text{OH})^-$ и так далее. По наиболее интенсивному и воспроизводимому из них можно построить диаграмму распределения продуктов окисления. Такая диаграмма изображена на рис. 2.

Большая диаграмма на рис. 2 показывает относительное распределение продуктов окисления по поверхности сплава БрХ-08. Данные показывают, что окисление поверхности проходит неравномерно: в правой части продуктов окисления значительно меньше. Дальнейшее изучение масс-спектров показало присутствие пластификаторов фталатной природы в правой части сплава (характеристический ион $m/z = 149$ Да). В работе [14] авторами было показано, что источниками загрязнения сплавов пластификаторами являются компоненты смазок, используемых при промышленной обработке материалов. Таким образом, из эксперимента можно сделать вывод о некачественной отмывке сплава после получения и образовании в некоторых местах пленки от смазок. В то же время, как показано в настоящем эксперименте, такая пленка способна защищать поверхность сплава от окисления и дольше сохранять поверхность. По-

мимо продемонстрированных возможностей метода, следует обратить внимание и на возможности локализации сбора данных в конкретных небольших областях. Если основная диаграмма на рис. 2 получена при регистрации масс-спектров с шагом 500 мкм, то есть возможность увеличить разрешение (уменьшив шаг между точками) и зарегистрировать диаграмму высокого разрешения в конкретной точке. В качестве такой точки для исследования была выбрана точка с координатами 4_11, в которой при регистрации общей диаграммы получена наибольшая интенсивность пика продуктов коррозии. В этом случае можно подозревать наличия питтинговых поражений поверхности, которые при развитии в течение длительного времени могут приводить к образованию трещин и глубинной коррозии. Диаграмма в верхнем правом углу рис. 2 показывает распределение продуктов коррозии в области 250 мкм вокруг точки. Показано, что в данной области 200 × 200 мкм распределение продуктов коррозии также неравномерно. При этом точек с аномально высокой интенсивностью ионов продукта коррозии не обнаружено. Такие данные говорят об отсутствии коррозионных поражений.

В настоящем разделе приведен способ исследования поверхности по продуктам атмосферной коррозии и способ поиска питтинговых поражений. Следует отметить, что по сравнению с методами оптических и рентгеновских исследований, метод масс-спектрометрической визуализации позволяет не только обнаруживать коррозионные поражения и определять их характер, но и проводить анализ получаемых масс-спектров и устанавливать причины их появления.

Визуализация неметаллических материалов

Главное ограничение использования лазерной десорбции для исследования неметаллических поверхностей — отсутствие заземления при работе, что может приводить к образованию заряда на поверхности и ряду нежелательных артефактов [16]. Из этого, однако, следует, что для исследования тонких пленок ограничений нет, так как ионизация приводит сквозному прожигу образца и уходу заряда в металлическую поверхность заземленной плашки. Исследование образцов полиэтиленовых пленок методом матричной лазерной десорбции ионизации позволяет получать данные о характеристиках этих полимеров: среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, полидисперсность, молекулярная масса мономерного звена, наличие концевых групп и так далее. Однако в масс-спектрах полимерных пленок можно наблюдать и низкомолекулярные соединения. К ним относятся прежде всего технические примеси и реагенты, использующиеся при синтезе полимеров.

На масс-спектре низкомолекулярной области, зарегистрированной с полиэтиленовой пленки (рис. 3) четко выделены две его области. Первая — область до 130 Да, содержащая большое число пиков, которые относятся к низкомолекулярным технологическим примесям. Среди них можно обнаружить остатки карбоновых и дикарбоновых кислот, их эфиров, спиртов и прочее. Однако для оценки загрязнения всей поверхности недостаточно одного масс-спектра и необходимо получение диаграммы распределения с большого фрагмента поверхности.

Полученная диаграмма показана на рис. 4. Видно, что следы технических загрязнений вытянуты в линию шириной более 2 мм, вокруг которой загрязненность значительно ниже. Это определенно говорит о деформации пленки вдоль линии растяжения (по горизонтали) в результате эксплуатации или из-за неосторожности при производстве. Таким образом, исследование низкомолекулярных примесей позволяет оценить состояние поверхности пленки, ее физическое состояние и эксплуатационные характеристики.

В то же время на рис. 3 присутствуют еще и пики пластификаторов в области 300 Да. Это эфиры фталевой и себаценовой кислот. Как правило, они попадают в полимеры при производстве. Для объективной оценки загрязненности пленки на пример диоктилфталатом построим визуализационную диаграмму по его молекулярному иону (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что значения интенсивностей указанного иона крайне малы и в 85% точек не превышают 10% от максимума шкалы интенсивности. Данные получаемые о пластификаторах визуализационным методом позволяют оценить их относительное количество и обнаружить факты их нежелательного концентрирования в результате эксплуатации или случайной деформации.

Определение типа чернил непосредственно на бумаге

Еще одна область возможного применения масс-спектрометрической визуализации — это определение типа чернил на бумаге. Так, например, масс-спектрометрия позволяет определять природу и происхождение типов чернил в том числе одного цвета.

На рис. 6 видно различие между масс-спектрами основных современных синих красителей для шариковых ручек. Верхний масс-спектр состоит из одного пика молекулярного иона 574 Да и не имеет фрагментации. В то же время молекулярный ион метиленового синего последовательно деметилируется, образуя ионы $M-14^*n$, где n — число ушедших метильных групп.

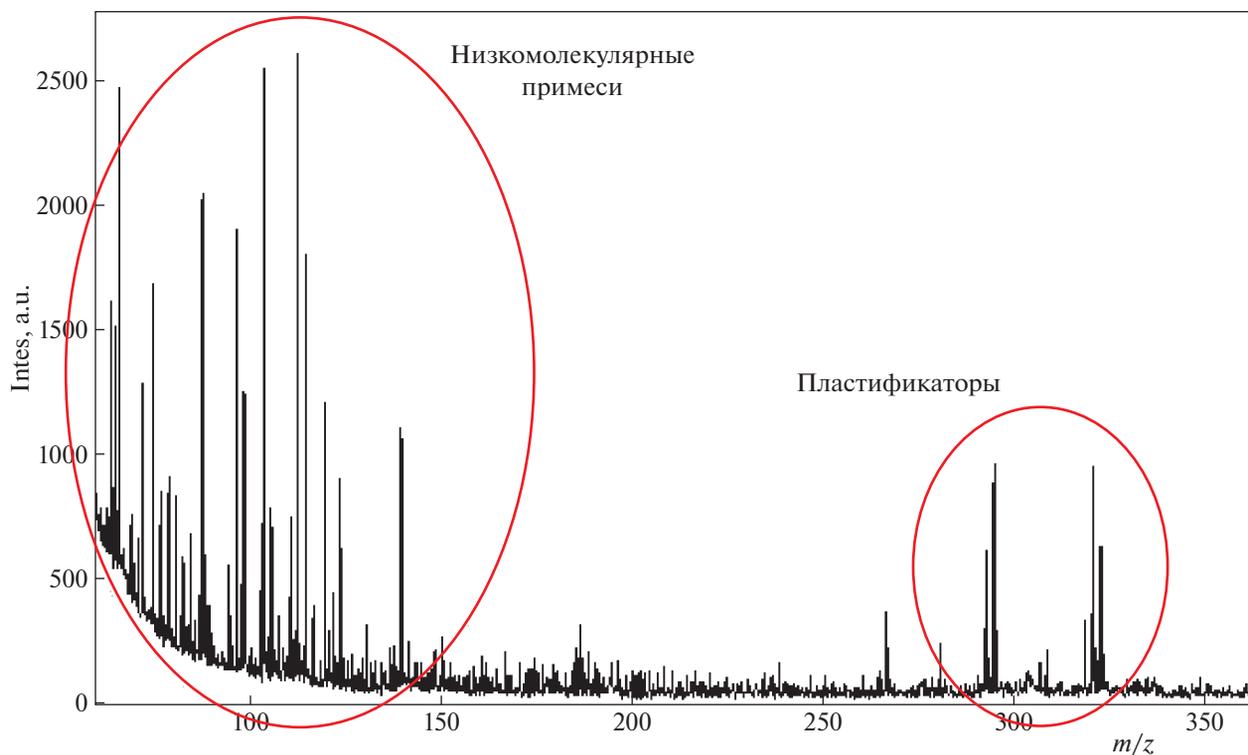


Рис. 3. Низкомолекулярная область масс-спектра лазерной десорбции полиэтиленовой пленки в режиме регистрации отрицательных ионов.

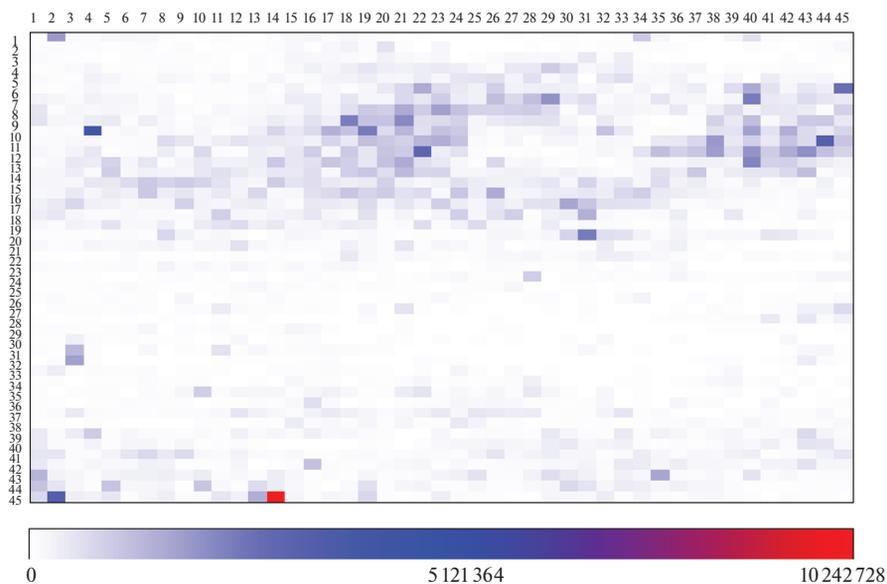


Рис. 4. Визуализационная диаграмма поверхности полиэтиленовой пленки по низкомолекулярным примесям (диапазон от 0 до 130 Да). Построена при простреле по точкам с шагом 200 мкм, 45 × 45 точек – размер 1 × 1 см, разрешение 2025 точек/см² (12600 dpi).

Для исследования возможностей метода было взято пять разных синих ручек, визуально неотличимых по цвету и построены двумерные диаграммы распределения соответствующих ионов.

Построение визуализационной диаграммы проводилось непосредственно с поверхности бумаги без дополнительной пробоподготовки. На рис. 7 представлена визуализационная диаграмма

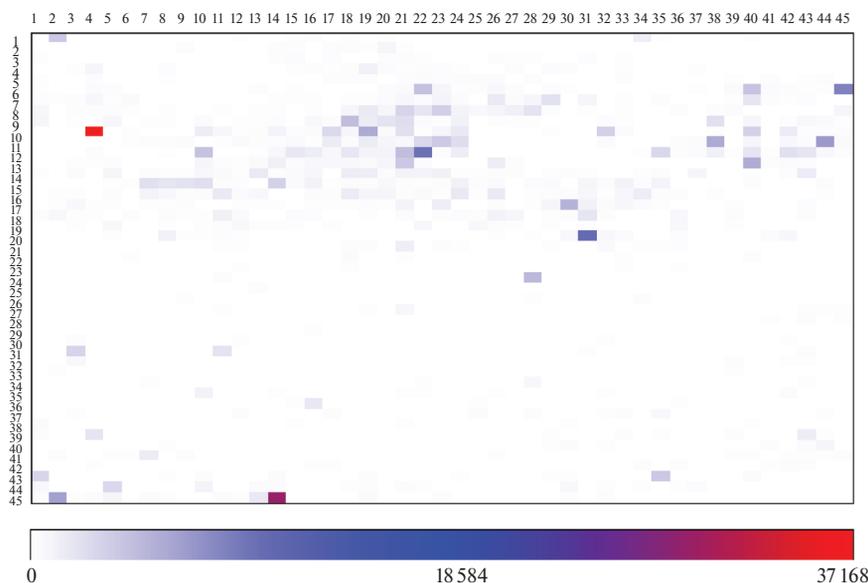


Рис. 5. Визуализационная диаграмма поверхности полиэтиленовой пленки по иону 291 Да (диоктилфталат). Построена при простреле по точкам с шагом 200 мкм, 45 × 45 точек – размер 1 × 1 см, разрешение 2025 точек/см² (12600 dpi).

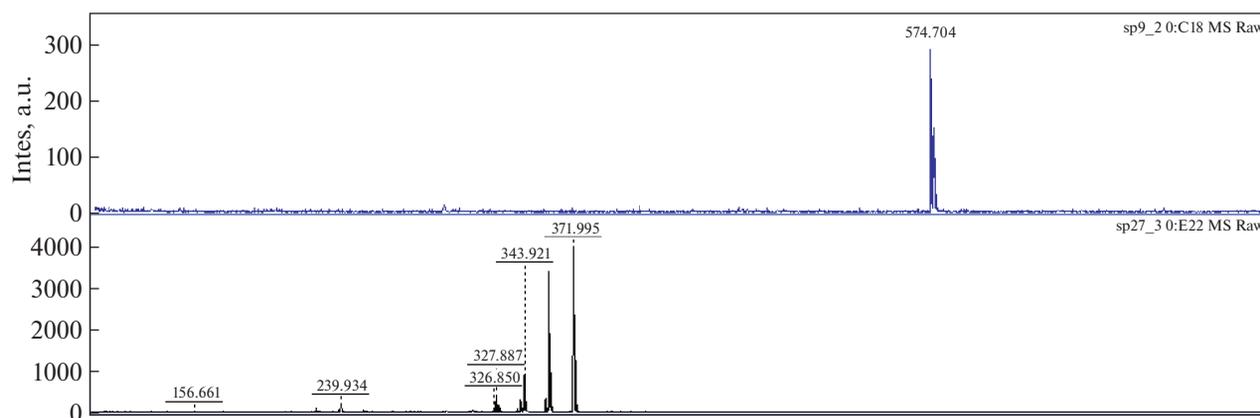


Рис. 6. Масс-спектры чистых компонентов синих чернил шариковых ручек. Сверху – фталоцианин меди. Снизу – метиленовый синий.

распределения пика фталоцианина меди по поверхности листа. Видно, что фталоцианин присутствует в образце чернил 1, 3 и 4 и отсутствует в образцах 2 и 5. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что образцы чернил 1, 3 и 4 имеют фталоцианиновую основу. Образцы же 2 и 5, судя по масс-спектрам содержат в качестве красителей гомологи метиленового синего.

На этом простом примере показано, что визуализационная масс-спектрометрия может быть альтернативой классическим методам исследования чернил так как, являясь незрушающим, позволяет установить тип используемых чернил, их возраст, а также охарактеризовать по масс-спектрам их состав, что открывает прямую дорогу к

установлению подлинности документов и выявлению подделок и позднейших исправлений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показаны мало востребованные сейчас области применения масс-спектрометрической визуализации, которая является популярным инструментом в области биологических и медицинских исследований. В то же время многие перспективные области ее применения незаслуженно отодвинуты на второй план.

Авторами показаны возможности применения визуализации для исследования поверхности металлических материалов с целью получения дан-

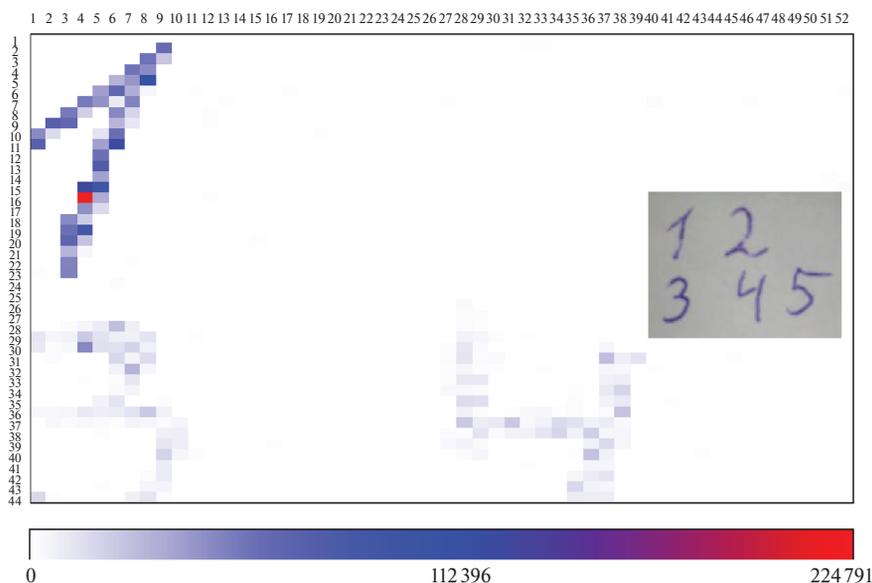


Рис. 7. Фото исследованного фрагмента бумаги с надписями пятью разными синими ручками и диаграмма визуализации по иону фталоцианина меди (574 Да) с шагом 50 мкм и количеством точек 52×44 (разрешение 400 точек/см² или 3025 dpi).

ных о состоянии поверхности, ее однородности, примесях на ней и для поиска коррозионных поражений.

Обнаружены возможности применения метода для исследования низкомолекулярной части полимерных пленок. Показано, что визуализация способна выявить технологические примеси и пластификаторы на поверхности пленки. Метод может диагностировать необратимую деформацию пленки в результате эксплуатации или при браках производства.

Еще одна важная область применения визуализации — исследование поверхности рукописных документов. В эксперименте показано, что метод способен не только различать типы использованных чернил, но и определять их состав. В перспективе метод может быть использован для проверки подлинности документов, выявления правок и приписок, а также для установления подлинности исторических документов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что масс-спектрометрическая визуализация, несмотря на свою популярность в исследовательских работах, имеет множество неизученных применений, которые рассмотрены здесь. Более широкое исследование этих возможностей является задачей авторов на ближайшее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu B., Yao Z.P.* // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1202. № 8. P. 339.
2. *Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M.* // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2019. V. 48. № 1. P. 64.
3. *Studzinska S.* // *Talanta.* 2018. V. 176. № 3. P. 329.
4. *Petrarca M.H., Godoy H.T.* // *Food Chem.* 2018. V. 257. № 1. P. 44.
5. *Isleten H.M.* // *Food Chem.* 2018. V. 240. № 9. P. 1210.
6. *Ligterink N.F.W.* // *Sci. Reports.* 2020. V. 10. № 10. P. 4573.
7. *Grün E., Krüger H., Srama R.* // *Space Sci. Rev.* 2019. V. 215. № 1. P. 51.
8. *Klein O., Kanter F., Kulbe H. et al.* // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 2. P. 170.
9. *Angel P.M., Schwamborn K., Comte-Walters S. et al.* // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 3. P. 152.
10. *Bednařík A., Preisler J., Bezdeková D. et al.* // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 12. P. 6245.
11. *Feider C.L., Krieger A., Dehoog R.J., Eberlin L.S.* // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 8. P. 4266.
12. *Hamdi A., Hosu I.S., Coffinier Y.* // *Analyst.* 2020. V. 145. № 5. P. 1328.
13. *Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al.* // *Surf. Innov.* 2018. V. 6. № 4. P. 244.
14. *Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 3. P. 1227.
15. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. № 11. P. 2319.
16. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Iartsev S.D., Buryak A.K.* // *Colloid J+.* 2017. V. 79. № 4. P. 526.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**© 2022 г. С. А. Рыжкин^а, С. В. Курбатова^{а,*}, М. Н. Земцова^б^а Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия^б Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail curbatsv@gmail.com

Поступила в редакцию 25.02.2022 г.

После доработки 01.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Исследованы закономерности сорбции некоторых производных хинолина в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на сверхсшитом полистироле. Определены факторы удерживания сорбатов при различном содержании ацетонитрила в элюенте. Проанализированы зависимости изменения энтальпии сорбции и энтропийного члена температурной зависимости фактора удерживания от содержания органического компонента в элюенте для изученных соединений.

Ключевые слова: обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ), сорбция, производные хинолина, сверхсшитый полистирол, термодинамические характеристики сорбции

DOI: 10.31857/S0044453722100284

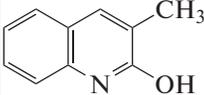
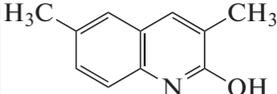
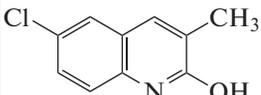
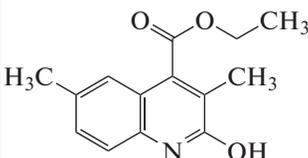
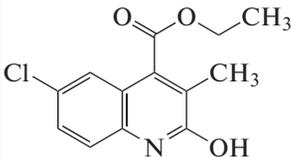
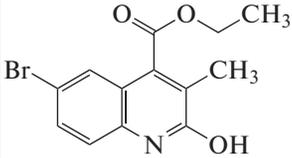
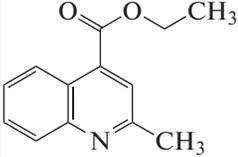
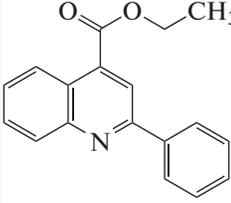
Интенсивное развитие теории и практики жидкостной хроматографии демонстрирует ее огромные возможности как аналитического метода, с одной стороны, а также как эффективного инструмента для определения различных физико-химических характеристик веществ и установления взаимосвязи между их удерживанием и структурой, с другой [1, 2]. Все больший интерес вызывает возможность применения хроматографии и для решения обратной задачи – определение особенностей строения сорбируемых молекул по их сорбционным характеристикам (так называемая хроматоскопия по определению А.В. Киселева [3]). Алгоритм решения этой задачи в основном разработан для условий газовой хроматографии, поскольку в жидкостной хроматографии при ее решении должны быть учтены многие факторы (природа и состав элюента, возможность протекания различных процессов в объемном растворе элюента и т.п.), существенно осложняющие подобные расчеты. Фундаментом для решения подобной задачи служит установление типов межмолекулярных взаимодействий различной природы, реализуемых в условиях жидкостной хроматографии, поскольку удерживание сорбатов и селективность их разделения в подобных системах определяется большим разнообразием видов специфических и неспецифи-

ческих взаимодействий и их различными комбинациями [4].

Оптимальным в такого рода исследованиях следует, вероятно, считать сочетание теоретических и экспериментальных методов, при этом очевидно, что несоответствие полученных при этом данных может указывать либо на несовершенство выбранной теоретической модели и методологии теоретических расчетов, либо на неточность или недостаточность экспериментальных данных и имеющихся сведений о структуре молекулы. Очевидно, что базисом для решения как прямой, так и обратной задачи установления взаимосвязи между строением и хроматографическим удерживанием является накопление массива данных по структуре и удерживанию веществ различного строения для разных условий хроматографирования [5]. Значительное число публикаций в последнее время посвящено исследованию подобной взаимосвязи для гетероциклических соединений, многообразие строения которых и проявляемые этими веществами различные виды биологической активности делают их удобными объектами для решения данной проблемы [6–8].

Внимание к производным хинолина, как к представителям гетероциклов, обусловлено широким спектром проявляемых ими практически значимых свойств [9, 10]. Разнообразие строения

Таблица 1. Фактор удерживания (k) при разных концентрациях ацетонитрила в элюенте и физико-химические характеристики сорбатов

№	Формула	k			$V, \text{Å}^3$	$\alpha, \text{Å}^3$	μ, D
		50%	60%	80%			
1		2.86	1.99	1.47	169.7	53.15	1.32
2		4.56	2.90	2.02	187.7	54.64	1.49
3		7.28	4.39	2.78	182.8	54.27	1.02
4		4.69	3.35	1.88	253.8	60.03	1.84
5		6.48	5.34	2.76	249.0	59.67	1.74
6		11.01	7.01	3.46	253.5	59.99	1.83
7		5.08	3.33	2.06	238.0	59.92	3.01
8		33.33	16.19	7.27	303.1	42.80	2.89

Примечание. Далее нумерация веществ в соответствии с данной таблицей.

хинолинов связано с наличием в их структуре восстановленного и/или ароматического гетероциклических фрагментов, функциональных групп и заместителей различной химической природы, что, в свою очередь, способствует реализации этими веществами широкого диапазона

межмолекулярных взаимодействий с компонентами жидкостнохроматографической системы.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей сорбции некоторых производных хинолина из водно-ацетонитрильных растворов на

сверхсшитом полистироле в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе Милихром А02 с УФ-спектрометрическим детектором. Детектирование осуществляли при длине волны 254 нм. В качестве сорбента использовали монодисперсный сверхсшитый полистирол (ССПС) со степенью сшивки 150%; размер частиц 3.2 мкм; размеры колонки 150 × 3 мм. Эксперимент проводили в диапазоне температур 298–328 К.

Элюирование осуществляли в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрил–вода с объемным содержанием ацетонитрила 50, 60 и 80%. Объемная скорость потока элюента составляла 500 мкл/мин. Для приготовления подвижных фаз использовали тридистиллированную воду и ацетонитрил марки HPLC-gradient grade (Panreac, Испания); дегазирование осуществляли воздействием на приготовленные водно-ацетонитрильные смеси ультразвука с помощью установки марки УЗДН-2Т.

Пробу сорбата готовили растворением кристаллического вещества в соответствующей подвижной фазе. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M},$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (нитрит натрия). Погрешность определения не превышала 2%.

Формулы исследованных соединений, а также полученные экспериментально значения фактора удерживания, усредненные по 5–7 значениям, и рассчитанные с использованием программы HyperChem 8 Professional значения мольного объема (V), поляризуемости (α) и дипольного момента (μ) представлены в табл. 1.

Расчет термодинамических характеристик сорбции исследованных производных хинолина осуществляли известным способом по уравнению:

$$\ln k = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R + \ln \phi = -\Delta H^\circ/RT_c + A,$$

где ΔH° и ΔS° – стандартные молярные изменения энтальпии и энтропии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой, ϕ – фазовое отношение колонки, A – энтропийный член [11]. Относительная погрешность определения составила 1–3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, в обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ удерживание веществ осуществляется в основном за счет дисперсионных и гидрофобных сил [12]. В то же время некоторые сорбенты (например, сверхсшитый полистирол, пористый графитированный углерод), используемые в этом варианте жидкостной хроматографии, способны к реализации и других типов взаимодействий, существенно влияющих на хроматографический процесс. Так, известно, что для пористого графитированного углерода характерен эффект полярного удерживания, проявляющийся в преимущественном удерживании полярных сорбатов [13]. При сорбции на сверхсшитом полистироле существенный вклад в удерживание вносят специфические π -взаимодействия, в которые могут вступать молекулы сорбатов, включающие ароматические фрагменты, ненасыщенные связи, заместители с вакантными d -орбиталями или неподеленными электронными парами [14].

Возможность реализации специфических взаимодействий, дополнительных к основным дисперсионным в таких хроматографических системах, приводит к тому, что удерживание многих гетероциклов, в том числе и производных хинолина, на этих сорбентах характеризуется рядом особенностей, определяемых как строением молекул гетероциклов, так и природой сорбента [7, 15, 16]. К особенностям строения производных хинолина, определяющим их возможность участия в различных видах межмолекулярных взаимодействий, реализуемых в хроматографическом процессе, можно отнести следующие. Прежде всего, это – ароматичность пиридинового фрагмента в молекуле хинолина, подтвержденная его значением энергии делокализации, сопоставимой с таковой в молекуле бензола (134 и 151 ккал/моль соответственно), причем атом азота в структуре данной молекулы проявляет отрицательные мезомерный и индуктивный эффекты и ведет себя как электроноакцепторный заместитель [17]. В целом молекулы производных хинолина имеют достаточно высокое сродство к протону, а строение возможных протонированных комплексов и распределение в них заряда определяются в основном природой и положением заместителей. В частности, положения 2 и 4 хинолинового цикла характеризуются пониженной электронной плотностью по сравнению с положениями 3, 5, 6 и 8, причем алкильные группы в этих положениях по свойствам аналогичны алкилам, связанным с типично ароматическими кольцами [18]. Различную активность проявляют атомы водорода метильных групп, расположенных в положениях 2 и 3 хинолина, атомы хлора в поло-

жениях 2 и 4, а активность функциональных групп в положении 4 во многом зависит от природы и положения других функциональных групп в молекуле, и т.п.

Таким образом, конденсированная ароматическая система хинолина с атомом азота и присутствие заместителей различной химической природы обуславливают неравномерное распределение электронной плотности в молекулах производных хинолина, которые сочетают свойства донора водорода и донора электронов, а также способны к проявлению сильных дисперсионных, π - π - и других специфических взаимодействий.

В выбранных нами для исследования производных хинолина присутствуют алкоксигруппы в положении 4, заместители различной химической природы в положениях 2 и 6 хинолинового ядра и метил в положении 3. Наличие этих заместителей, как уже было отмечено, способствует перераспределению электронной плотности в основном хинолиновом ядре, однако параметры исследованных веществ (объем, поляризуемость, дипольный момент) не претерпевают существенных изменений при переходе от одного вещества к другому, в среднем представляя собой величины одного порядка. Так, диапазон изменения мольного объема исследованных производных лежит в пределах $169.7\text{--}303.1 \text{ \AA}^3$, поляризуемость изменяется в пределах $42.8\text{--}60.03 \text{ \AA}^3$, дипольный момент – в диапазоне $1.02\text{--}3.01 \text{ D}$. С учетом того, что удерживание в ОФ ВЭЖХ определяется преимущественно дисперсионными взаимодействиями молекул сорбата с неподвижной фазой, следовало бы ожидать и близких значений удерживания исследованных соединений. Однако, диапазон значений фактора удерживания исследованных веществ оказывается более широким и ожидаемо зависит как от строения молекул сорбатов, так и от состава подвижной фазы.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что минимальной оказывается величина фактора удерживания для вещества **1** с минимальным же значением мольного объема. Добавление метила в положение 6 (вещество **2**) способствует возрастанию фактора удерживания в ~ 1.5 раза по сравнению с **1** при сопоставимых значениях объема и несмотря на его несколько большую поляризуемость, которая должна была бы способствовать усилению взаимодействия с компонентами подвижной фазы. Переход от вещества **2** к **3**, от **4** к **5** и затем к веществу **6** с соответствующей заменой метила на атом хлора и последующей заменой на атом брома существенно увеличивает значения фактора удерживания галогенсодержащих производных по сравнению с их аналогами, несмотря на близкие значения всех параметров этих пар веществ. В данном случае возрастание удерживания

галогензамещенных хинолинов связано, вероятно, с дополнительным вкладом специфических взаимодействий атомов галогенов в общую энергию межмолекулярного взаимодействия сорбат – ССПС, что характерно для сорбции соответствующих производных и других гетероциклов [19].

Появление сложноэфирной группы в молекулах веществ **4** и **5** приводит к существенному увеличению объема молекул, их поляризуемости и дипольного момента, однако значения фактора удерживания этих веществ оказываются сопоставимыми с соответствующими значениями для их структурных аналогов **2** и **3**. Вероятно, при удерживании сложноэфирных аналогов реализуются две тенденции, связанные с наличием этой группы. С одной стороны, присутствие гидрофобного углеводородного радикала в сложном эфире благоприятствует выталкиванию молекул сорбата из подвижной фазы к поверхности сорбента, увеличивая удерживание. С другой стороны, большая поляризуемость этоксипроизводных и наличие карбонильного атома кислорода, склонного к взаимодействию с полярными компонентами подвижной фазы, ослабляют взаимодействие с сорбентом, уменьшая, таким образом, значения фактора удерживания.

С увеличением концентрации ацетонитрила в элюенте, как следует из табл. 1, величины фактора удерживания уменьшаются, что соответствует закономерностям удерживания в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ. Однако, конкретный вид зависимости, характеризующей влияние состава элюента на удерживание, может быть различным в зависимости от природы и строения элюируемых веществ, а также природы элюента и сорбента. Одной из наиболее простых и поэтому часто используемых моделей для описания влияния состава подвижной фазы на хроматографическое удерживание является модель Снайдера–Сочевинского, аппроксимирующая эти соотношения линейной зависимостью вида $\lg k = a - n \lg x_m$ [12]. Известно, однако, что при хроматографировании соединений, способных к специфическим взаимодействиям с компонентами подвижной фазы, могут наблюдаться существенные отклонения от линейности [7, 20].

На рис. 1 приведены графики исследованной нами зависимости фактора удерживания производных хинолина от концентрации ацетонитрила в элюенте в координатах вытеснительной модели Снайдера–Сочевинского, а в табл. 2 – коэффициенты соответствующего уравнения.

Из представленных данных следует, что в выбранном концентрационном интервале эта зависимость линейна для всех соединений с коэффициентом корреляции от 0.952 до 0.999.

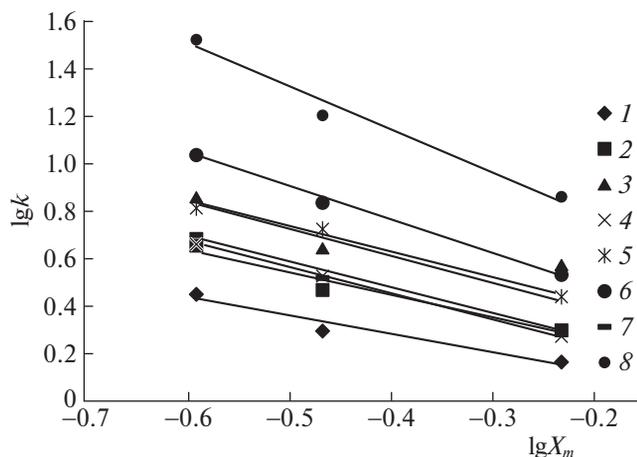


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания производных хинолина (1–8) от концентрации ацетонитрила ($T = 298$ К).

Коэффициент n , который, как известно, в модели Снайдера–Сочевинского трактуют как число молекул растворителя, вытесняемых с поверхности сорбента молекулами сорбата, при этом изменяется от минимального значения 0.789 у вещества **1** с минимальным значением объема, до максимального 1.822 у вещества **8** с максимальным объемом молекулы. В то же время для веществ **4** и **6** с практически одинаковыми значениями объема (253.8 и 253.5) число вытесняемых с поверхности сорбента молекул подвижной фазы оказывается несколько различным — 1.119 и 1.408 соответственно. И напротив, для пар веществ **3** и **4** или **3** и **5** при различающихся объемах молекул величины n оказываются достаточно близкими. Такое несоответствие в объемах сорбирующихся молекул аналита и величиной n (число вытесняемых молекул органического компонента подвижной фазы) можно, вероятно, объяснить различиями в площади контакта разных по природе сор-

бируемых молекул с поверхностью сорбента, определяемой, в свою очередь, энергетически более выгодной ориентацией молекулы относительно этой поверхности.

Вариативность такой ориентации при сорбции из водно-ацетонитрильного раствора связана, прежде всего со стереохимией соответствующих молекул — как правило, неплоские молекулы сорбатов контактируют с поверхностью сорбента лишь отдельными участками за счет стерических препятствий. Меньшими значениями коэффициента n характеризуются также более полярные сорбаты, испытывающие ориентирующее действие полярных компонентов элюента, способных “развернуть” молекулы относительно поверхности сорбента в соответствии с энергетически более выгодной ориентацией образующегося сорбционного комплекса, в результате чего они будут взаимодействовать с этой поверхностью лишь наиболее гидрофобной ее частью. Возможность подобного изменения ориентации сорбирующихся молекул относительно поверхности сорбента была продемонстрирована ранее для сложноэфирных и карбоксильных производных тетрагидрохинолина, для которых с помощью квантово-химических расчетов показано, что при сорбции из водно-ацетонитрильного элюента энергетически более выгодна ориентация молекул карбонильным кислородом в сторону раствора, существенно уменьшающая площадь контакта этих молекул с поверхностью сорбента и, таким образом, снижающая удерживание [21].

Увеличение температуры приводит к закономерному уменьшению значений фактора удерживания исследованных соединений, что иллюстрируют графики соответствующей зависимости, приведенные на рис. 2. Из представленных данных следует, что в выбранном интервале температурная зависимость фактора удерживания может быть аппроксимирована линейным уравнением с коэффициентами детерминации 0.982–0.999.

Значения некоторых термодинамических характеристик сорбции исследованных веществ, полученные с использованием указанных температурных зависимостей, приведены в табл. 3. Как видно из приведенных данных, значения энтальпии сорбции отрицательны для всех веществ, что свидетельствует о смещении равновесия в хроматографической системе в сторону сорбции на поверхности ССПС из раствора вода–ацетонитрил в выбранном концентрационном диапазоне и об экзотермическом характере этого процесса. В то же время значения $-\Delta H^\circ$ возрастают с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Такое в целом не характерное для сорбции в условиях жидкостной хроматографии изменение энтальпии мы наблюдали ранее при хроматографи-

Таблица 2. Параметры уравнения Снайдера–Сочевинского ($T = 298$ К)

Вещество	a	n	R^2
1	–0.033	0.789	0.952
2	0.061	0.965	0.956
3	0.157	1.141	0.960
4	0.070	1.119	0.999
5	0.198	1.070	0.983
6	0.201	1.408	0.998
7	0.047	1.081	0.982
8	0.412	1.822	0.980

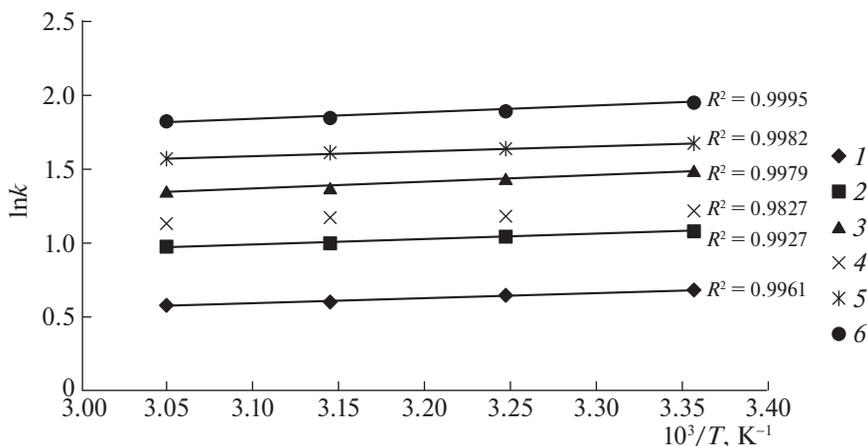


Рис. 2. Температурные зависимости фактора удерживания производных хинолина 1–6 (содержание ацетонитрила в элюенте 60%).

ровании некоторых производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина [22]. Авторы [7, 23], получившие аналогичные изменения энтальпии при сорбции из водно-ацетонитрильных растворов гетероциклов иного строения, обосновали данный факт отклонением от конкурентного механизма сорбции: поскольку при высоком содержании ацетонитрила в подвижной фазе происходит модифицирование поверхности сорбента молекулами этого органического компонента, можно предположить, что в таком случае молекулы аналита не вытесняют молекулы модификатора в объемный раствор, а сорбируются на модифицированной молекулами ацетонитрила поверхности сорбента. В таком случае возрастание абсолютных значений ΔH° с ростом концентрации ацетонитрила в элюенте может быть результатом уменьшения дополнительных энергетических затрат на преодоление сорбируемыми молекулами взаимодействия между органическим компонентом и сорбентом. Этим же фактом можно, вероятно, объяснить отрицательные значения энтропийного члена A при максимальной кон-

центрации ацетонитрила, свидетельствующие об уменьшении энтропии при сорбции из раствора такого состава. Следует заметить, что в работе [24] указано также, что подобный эффект может, по-видимому, проявиться за счет повышения набухания полимерного адсорбента при увеличении концентрации ацетонитрила либо в результате изменения вкладов гидрофобных и π - π -взаимодействий между молекулами сорбата и сорбентом в связи с ростом их сольватации.

Вероятно, окончательный ответ о механизме сорбции производных хинолина в выбранных условиях хроматографирования можно будет дать на основании дополнительных экспериментальных данных для более широкого диапазона составов элюента и температуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

Таблица 3. Стандартные дифференциальные мольные изменения значений энтальпии (ΔH° , кДж/моль) и энтропийного члена при разной мольной доле x ацетонитрила в элюенте

Вещество	$x = 0.257$		$x = 0.341$		$x = 0.580$	
	$-\Delta H^\circ$	A	$-\Delta H^\circ$	A	$-\Delta H^\circ$	A
1	1.46 ± 0.03	0.46 ± 0.01	2.87 ± 0.01	-0.47 ± 0.01	3.95 ± 0.04	-1.21 ± 0.03
2	1.25 ± 0.04	1.01 ± 0.03	3.08 ± 0.02	-0.17 ± 0.01	4.36 ± 0.06	-1.05 ± 0.02
3	1.99 ± 0.07	1.18 ± 0.04	3.76 ± 0.01	-0.04 ± 0.00	5.08 ± 0.02	-1.03 ± 0.03
4	2.27 ± 0.03	0.63 ± 0.01	2.17 ± 0.04	0.33 ± 0.01	3.45 ± 0.03	-0.76 ± 0.02
5	2.42 ± 0.05	0.89 ± 0.02	2.87 ± 0.01	0.52 ± 0.02	4.82 ± 0.05	-0.93 ± 0.02
6	3.34 ± 0.03	1.05 ± 0.01	3.74 ± 0.01	0.43 ± 0.01	5.18 ± 0.03	-0.85 ± 0.02

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.
2. Снайдер Л.Р., Киркленд Д.Д., Долан Д.У. Введение в современную жидкостную хроматографию. М.: Техносфера, 2020. 960 с.
3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 360 с.
4. Kalisz R. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3212.
5. Wang C., Skibic M.J., Higgs R.E. et al. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 25. P. 5030.
6. Polyakova Yu., Long Mei Jin, Kyung Ho Row // Bull. Korean Chem. Soc. 2006. V. 27. № 2. P. 211.
7. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 110.
8. Niknam M., Vatanparast M., Shekaari H. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 7. P. 1296.
9. Ekiert R.J., Krzek J., Talik P. // Talanta. 2010. V. 82. P. 1090.
10. D'Archivio A.A., Maggi M.A., Ruggieri F. // J. Sep. Sci. 2014. V. 37. P. 1930.
11. Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 545.
12. Шатиц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
13. Hanai T. // J. Chromatogr. A. 3003. V. 989. P. 183.
14. Davankov V.A., Sychov S.S., Plyin M.M. et al. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 987. P. 67.
15. Савченкова А.С., Курбатова С.В., Земцова М.Н. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 468.
16. Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1392.
17. Андреев В.П. // Химия гетероцикл. соед. 2010. № 2. С. 227.
18. Джоуль Д., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
19. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 539–543.
20. Lanin S.N., Rychkova S.A., Vinogradov A.E. et al. // Diamond & Relat. Mater. 2016. V. 64. P. 49.
21. Некрасова Н.А., Курбатова С.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 59.
22. Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 760.
23. Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 774.
24. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Петухова Г.А. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 6. С. 675.

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ИОННОГО ОБМЕНА I. ОСОБЕННОСТИ
ОПИСАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ СИЛ В КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ© 2022 г. А. М. Долгоносов^{а,*}^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2022 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Рассмотрено влияние сил различной природы на ионный обмен в классических системах, представляющих собой полимерные иониты в водных растворах. Введена каноническая форма энергии взаимодействия, при которой главный вклад принадлежит электростатической энергии. Проведен теоретический анализ экспериментальных данных по электропроводности ионообменных мембран с учетом характера внутренней диффузии. Описана зависимость локальной диэлектрической проницаемости от межионного расстояния, которая учитывается при установлении конфигурации ионов и воды в области взаимодействия. Определены электростатические потенциалы некоторых сильных ионообменников.

Ключевые слова: ионный обмен, диэлектрическая проницаемость, сорбционный потенциал, внутренняя диффузия

DOI: 10.31857/S0044453722100089

Основное свое развитие теория ионного обмена получила в 50–60-е годы, что отражено в ряде блестящих монографий и обзоров [1, 2]. Вновь интерес к этой теме возник благодаря статье Шапошника [3], где он приводит свою интерпретацию интересных экспериментальных исследований в области ионного обмена. Ряд моментов указанной статьи, касающихся предположений автора о дробных зарядах взаимодействующих ионов, доминировании водородных связей в таких взаимодействиях, а также о природе энергии активации ионного транспорта в ионообменной мембране, породил дискуссию в журнале “Сорбционные и хроматографические процессы” [4–7].

Теоретические подходы в литературе представлены двумя концепциями: термодинамической и молекулярно-статистической. К первой относится модель Грегора, объясняющая влияние гидратации на селективность ионного обмена [8]. Его изначально физически прозрачная модель, описывающая влияние осмотического давления внутри полимера на сорбцию гидратированных ионов, постепенно обросла поправками, связанными с неидеальностью полимеров, растворов и, в целом, с несовершенством принятой концепции [9]. Модели второго типа более информативны, так как рассматривают параметры микросистемы. Например, Райс и Гаррис объясняют набухание полимера не осмосом, а электростатически-

ми силами отталкивания между функциональными группами (ФГ), степень набухания связывается с эффективностью экранирования их зарядов противоионами [10]. В результате явление набухания ими рассматривается не как причина, а как следствие процессов, приводящих к селективности. Развивая молекулярно-статистическую концепцию, автор одного из наиболее эффективных на тот момент подходов, Эйзенман [11] смог указать основные факторы, влияющие на селективность в классических ионообменных системах, однако его полуэмпирической модели не хватает точности в количественных оценках.

Новые возможности в описании ионообменных систем появились благодаря современным вычислительным методам. Интерпретация взаимодействия ионита и противоиона, приведенная в [3], опирается на результаты молекулярного моделирования ионообменных взаимодействий с помощью программного комплекса, работающего на основе квантово-химических расчетов. Однако необходимо учитывать, что, во-первых, погрешность полуэмпирических расчетов, применяемых в области межмолекулярных взаимодействий, еще очень высока, во-вторых, в зависимости от задания исходной конфигурации микросистемы, можно получить решения в широком диапазоне, и велика вероятность выбора нетипичного результата, отсеиваемого при усреднении. Выводы, сделан-

ные в [3] о решающем вкладе во взаимодействие водородных связей (Н-связей), не имеют подтверждения не только в классической теории, но и в эксперименте.

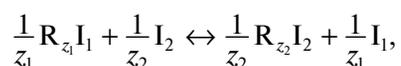
Проверочный опыт, результат которого сильно зависит от баланса вкладов электростатики и Н-связей, заключается в измерении коэффициентов селективности при постепенной замене воды спиртом. В этом опыте понижается способность среды к образованию Н-связей. Если в результате сорбция растет, то главный вклад вносит электростатика, усиливающаяся вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды; если сорбция уменьшается, то, вероятно, она обусловлена Н-связями. В упомянутых в книге [12] экспериментальных исследованиях влияния спирта на ионный обмен отмечается рост селективности ионита при добавлении в водный раствор спирта, что свидетельствует о малозначимом участии Н-связей во взаимодействии.

Цель предлагаемого теоретического исследования – изучить равновесные и кинетические особенности взаимодействия фиксированных ионов ионообменника с противоионами, количественно охарактеризовать участие электростатических сил и найти характеристики ионитов из известных экспериментов по электропроводности ионообменных мембран.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Форма энергии взаимодействия фиксированного иона и противоиона

Электростатический характер взаимодействия однозарядных ФГ и противоионов с зарядами z_1e и z_2e (e – элементарный заряд) отражается в уравнении реакции ионного обмена с целочисленными стехиометрическими коэффициентами z_1 и z_2 . Поделив обе части на произведение z_1z_2 , реакцию можно записать в форме ионного обмена на одной ФГ:

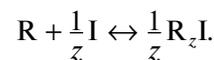


где использованы обозначения: R – ФГ, I – противоион. Эта реакция описывается уравнением Никольского [13, 14], удобство которого заключается в мультипликативности определяемой им константы реакции, подчиняющейся правилу:

$K_{12} = K_{10}K_{02} = \frac{K_{02}}{K_{01}}$, где индексы слева-направо обозначают исходную и конечную форму ионита.

Реакция ионного обмена с точностью до постоянного слагаемого, поддерживающего условие электронейтральности системы, может быть разбита на моноионные полуреакции сорбции и

десорбции. В основе обсуждаемой модели лежит полуреакция сорбции противоиона:



Энергия содержит три основных вклада – за счет сил Кулона, Ван-дер-Ваальса и водородных связей:

$$U = U_C + \Delta W + \Delta H. \quad (1)$$

Полная энергия отрицательна, что соответствует притяжению. Первый член – кулоновское взаимодействие противоиона с однозарядной ФГ – отрицательный. За ван-дер-ваальсово взаимодействие ответственен второй член, который положителен, так как представляет собой энергию дегидратации иона в процессе сорбции при пересечении межфазной границы. Эта величина приходится на z функциональных групп, поэтому вклад, приходящийся на 1 ФГ, равен:

$$\Delta W = \frac{a_w n}{z} \geq 0, \quad (2)$$

где a_w – стандартная энергия гидратации, которая равна энергии взаимодействия иона с молекулой воды первого гидратного слоя; n – число молекул первого гидратного слоя вокруг иона, эквивалентное массе воды, теряемой гидратной оболочкой при сорбции (так называемый “гидратный дефект”). Относительный вклад дипольных взаимодействий в энергию сорбции иона, приходящийся на 1 молекулу гидратной воды, оценим как

$$\frac{\Delta W}{n|U_C|} \approx \frac{\mu_w}{zed_w} = \frac{0.142}{z} \ll 1, \quad (3)$$

где $\mu_w = 1.85 \text{ D}$ – дипольный момент и $d_w = 2.7 \text{ \AA}$ – эффективный диаметр молекулы воды внутри собственной жидкой фазы.

Третьим членом, отражающим участие Н-связей, обычно можно пренебречь вследствие насыщенности системы по Н-связям, как в водной среде, так и в полимерной. Этот фактор проявляется лишь в случае гидрофобного сорбата, выталкиваемого силой поверхностного натяжения в менее плотную по Н-связям среду внутри полимерной фазы. Такое взаимодействие, называемое гидрофобным, вызвано разрушением Н-связей при растворении гидрофобной молекулы и вносит отрицательный вклад в полную энергию сорбции. Гидрофобным механизмом объясняется так называемая необменная сорбция, или твердофазная экстракция, не подчиняющаяся стехиометрии ионного обмена. Необменная сорбция – обычно очень слабый побочный процесс, который в нашей модели не рассматривается.

Итак, основной член энергии взаимодействия – кулоновский. Рассмотрим его описание:

$$U_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_R + r_I} z, \quad (4)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая константа вакуума, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; расстояние, равное сумме радиусов фиксированного иона r_R и противоиона r_I , зависит от гидратации ионов. В энергии удобно выделить постоянный член (стандартный потенциал)

$$U_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_R + a} \quad (5)$$

и малый параметр

$$\delta = \frac{r_I - a}{r_R + a}, \quad (6)$$

зависящий от малых различий в равновесных расстояниях. В модель введена пробная константа a , устанавливающая масштаб размеров противоионов, удовлетворяющая условию: $r_I - a \ll r_R + a$. В результате мы приходим к так называемой *канонической форме энергии*, куда входит заряд противоиона z , стандартный потенциал ионита U_0 и малый параметр, связанный с радиусом иона: $U_C = zU_0(1 - \delta)$. Полученная форма энергии может быть использована для полной энергии взаимодействия, включающей вклад гидратации в величину малого параметра, с учетом его малости. Итак, каноническая форма энергии:

$$U = zU_0(1 - \delta). \quad (7)$$

Энергия активации ионного транспорта внутри ионита

Согласно [3], в эксперименте измерялась электропроводность ионообменной мембраны к на фоне воды в зависимости от ионной формы и температуры. Изучался процесс транспорта ионов в этой системе как источник информации о взаимодействии. При этом найденная по Аррениусу энергия активации приравнивалась к энергии взаимодействия между сорбентом и сорбатом. Покажем, что такая интерпретация неточна.

Перенос ионов в мембране определяется коэффициентом внутренней диффузии. Ниже приводится модель, описанная в книге [15] и ряде других работ автора.

Согласно теореме Эйнштейна–Смолуховского, удвоенный коэффициент диффузии является коэффициентом пропорциональности между квадратом расстояния ρ^2 и временем τ стохастического движения, совершаемого частицей для такого перемещения. Период движения τ состоит из двух интервалов: времени неподвижного кон-

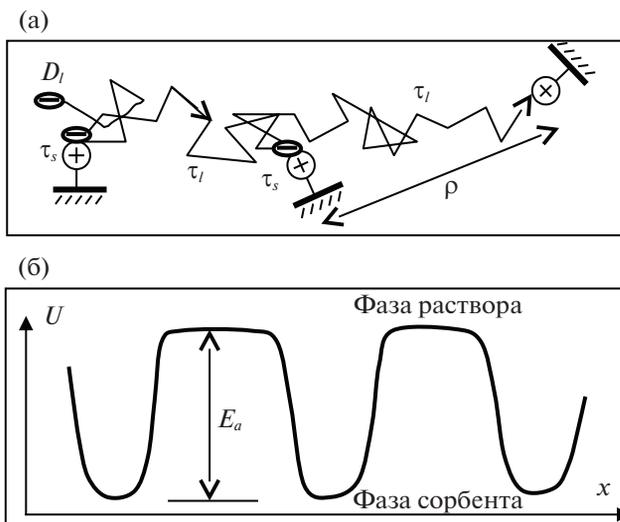


Рис. 1. Схема, поясняющая модель внутренней диффузии противоиона (“–”): а – движение иона в поре ионита между фиксированными ионами (“+”) в режиме “перескоков”; б – потенциальная функция поля в поре сорбента (обозначения см. в тексте).

такта с ФГ τ_s и времени “перескока” – перехода иона к другой ФГ τ_l (рис. 1а). Отношение этих интервалов равно коэффициенту распределения иона $\Gamma = \frac{\tau_s}{\tau_l}$, а квадрат расстояния определяется через время и коэффициент диффузии в поровой жидкости: $\rho^2 = 2D_l\tau_l$. В результате для коэффициента внутренней диффузии получим выражение [15, 16]:

$$D = \frac{D_l}{\Gamma + 1}. \quad (8)$$

Потенциальная функция внутри ионита имеет минимумы возле функциональных групп и максимумы между ними (рис. 1б). Разность этих уровней равна величине энергии активации перескока E_a . Применяя законы Больцмана для доли свободных (не сорбированных) ионов:

$$(\Gamma + 1)^{-1} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ и Нернста–Эйнштейна [17]:}$$

$\kappa \propto \frac{D}{T}$, можно выразить отношение электропроводностей мембраны при разных температурах через отношения коэффициентов диффузии и, в конечном счете, согласно модели перескоков, – через энергию активации [4, 7]:

$$\ln \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \ln \frac{D_2}{D_1} - \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{D_{liq2}}{D_{liq1}} - \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{\Gamma_2 + 1}{\Gamma_1 + 1} = \ln \frac{\kappa_{liq2}}{\kappa_{liq1}} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Таблица 1. Расчет стандартных потенциалов ($-U_0$) ФГ ионитов из экспериментальных данных

Противоион	Заряд z	E_a^* , кДж/моль	$E_a = E_a^* - 14.0$, кДж/моль	E_a/z , кДж/моль	$-U_0$, кДж/моль
Na ⁺	1	21.7	7.7	7.7	сульфогруппа 7.5 ± 0.7
Ca ²⁺	2	27.2	13.2	6.6	
Al ³⁺	3	38.4	24.4	8.1	
Cl ⁻	1	20.4	6.4	6.4	четвертичное аммониевое основание 5.5 ± 0.7
SO ₄ ²⁻	2	24.6	10.6	5.3	
PO ₄ ³⁻	3	28.8	14.8	4.9	

В полученной формуле для энергии активации присутствует член E_a^* , найденный в [3], и поправка на электропроводность иона в воде:

$$E_a = \frac{R \left(\ln \frac{\kappa_2}{\kappa_1} - \ln \frac{\kappa_{\text{liq}2}}{\kappa_{\text{liq}1}} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = E_a^* - \Delta E. \quad (9)$$

Согласно справочным данным, поправка на зависимость от температуры электропроводности κ_{liq} какого-либо иона в воде при бесконечном разбавлении представляет собой существенную величину:

$$\Delta E = R \ln \frac{\kappa_{\text{liq}2}}{\kappa_{\text{liq}1}} \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right. \quad (10)$$

(=14.0 кДж/моль в условиях эксперимента) и не связана с природой иона.

В табл. 1 приведены данные работы [3], преобразованные в соответствии с формулами (9) и (7).

Первые три столбца табл. 1 соответствуют статье [3]. С учетом поправки и с использованием канонической формы для энергии получили потенциалы ионитов с сульфогруппами (СГ, SG) и четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО, QAB) как средние величины, отклонение от которых для разных ионов составляет ~10%, что соответствует допустимой величине малого параметра. Из формулы (5) для потенциала $U_0 = -\frac{Fe}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_R + a}$ можно найти характерные раз-

меры фиксированных зарядов, увеличенные на пробную константу: $r_R + a = \begin{cases} 2.3 \text{ \AA} \text{ (SG)} \\ 3.1 \text{ \AA} \text{ (QAB)} \end{cases}$. Полученные расстояния не допускают нахождения молекул воды диаметром $d_w = 2.7 \text{ \AA}$ между ионом и ФГ, что абсурдно, так как при расчете использовалась диэлектрическая проницаемость (ДЭП) воды $\epsilon = 81$. Противоречие разрешается, если в таких микросистемах учитывать локальное отклонение ДЭП от предельной величины.

Локальная диэлектрическая проницаемость

К сожалению, в литературе [18–23] нет удовлетворительного теоретического разбора случая локальной ДЭП в молекулярных системах без применения эмпирических соотношений. Наиболее близок к представленному ниже подходу вывод, описанный в [22], однако полученное там соотношение является эмпирическим, что лишает подход универсальности и требуемой точности.

Рассмотрим разрабатываемую автором неэмпирическую модель, опирающуюся на явление диэлектрического насыщения. Легко поляризуемая среда при внесении точечного заряда изменяет картину случайно расположенных векторов диполей, выстраивая их вдоль силовых линий. При этом исходный заряд полностью или частично компенсируется в точке нахождения, а его плотность переносится на границу окружающего монослоя из диполей среды. Подобный перенос плотности заряда может происходить и в следующих слоях. Ввиду дискретности эта картина в случае единичных зарядов носит вероятностный характер фазового переноса целого заряда на расстоянии нескольких слоев диполей. Такой эстафетный процесс объясняет аномальную подвижность ионов воды (гидроксония и гидроксила) с длиной эстафеты в 2–3 молекулы воды.

Граница области переноса заряда (ОПЗ) — это поверхность с минимальным потенциалом ϕ_0 , которая доступна для перемещения плотности заряда из центра. Увеличение центрального заряда на величину dq равносильно переносу такого малого заряда из удаленной точки с нулевым потенциалом на границу ОПЗ. Прирост энергии составит $\phi_0 dq$, что приведет к увеличению размера ОПЗ на dr , согласно уравнению

$$\phi_0 dq = -\frac{gq\mu}{2\pi\epsilon_0\epsilon r^3} dr, \quad (11)$$

где μ — дипольный момент элемента среды, q — заряд внутри сферы радиусом r , $g \sim 1$ — коэффициент, зависящий от угловых характеристик диполей на границе ОПЗ. Процесс уширения ОПЗ

можно представить как замену на пограничном участке шириной dr внешнего элемента среды со случайной ориентацией диполя на элемент ОПЗ с радиальной ориентацией диполя. Модуль силы взаимодействия диполя с зарядом в первом случае вдвое ниже, чем во втором. Разность этих сил совершает отрицательную работу по увеличению размера ОПЗ на dr , что записано в правой части уравнения.

Представленная модель базируется на уравнении Пуассона для диэлектрической среды [21, 22], которое в [23] приводится в более простой эквивалентной форме:

$$\rho = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon} (\mathbf{E} \operatorname{grad} \epsilon). \quad (12)$$

Учет изотропности среды, подстановка в (11) и (12) плотности заряда в виде $\rho = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dq}{dr}$, напря-

женности в виде $\mathbf{E} = \frac{q\mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3}$ и последующее интегрирование приводят к соотношению

$$\ln \frac{\epsilon}{\epsilon_w} = -\frac{b}{r^2}, \quad (13)$$

где $b = \frac{g\mu}{4\pi\epsilon_0\phi_0}$.

Учитывая дискретные свойства водной среды, выразим расстояние как $r = d_w \left(\frac{1}{2} + i\right)$, $i = 0, 1, 2, \dots$ и получим итоговое выражение для локальной ДЭП, которое удовлетворяет граничным условиям и температуре 293 К (рис. 2):

$$\epsilon = \epsilon_w^{1-(1+2i)^{-2}}. \quad (14)$$

Точки на графике рассчитаны по результатам экспериментов, приведенным в работе [17], где изучалась зависимость статической диэлектрической проницаемости от концентрации электролита.

Число молекул воды, окружающих ионы в растворе соли NaCl, рассчитывалось из модельных соображений по распределению ионов в узлах кубической решетки. Соседними к выбранному иону являются ионы, связанные с ним не только ребрами, но и диагоналями граней и объемов граничащих ячеек, поэтому среднее расстояние между ближайшими ионами определялось как сторона кубической ячейки умноженная на коэффициент $\chi = \frac{6 \times 1 + 12\sqrt{2} + 8\sqrt{3}}{26} = 1.416$. Половина этого расстояния – средний радиус объема, приходящегося на один ион, связан с молярной концентрацией раствора формулой: $r_1 = c^{-1/3} \chi \times 9.4/2 = 6.66c^{-1/3}$ Å. По длине этого отрезка за

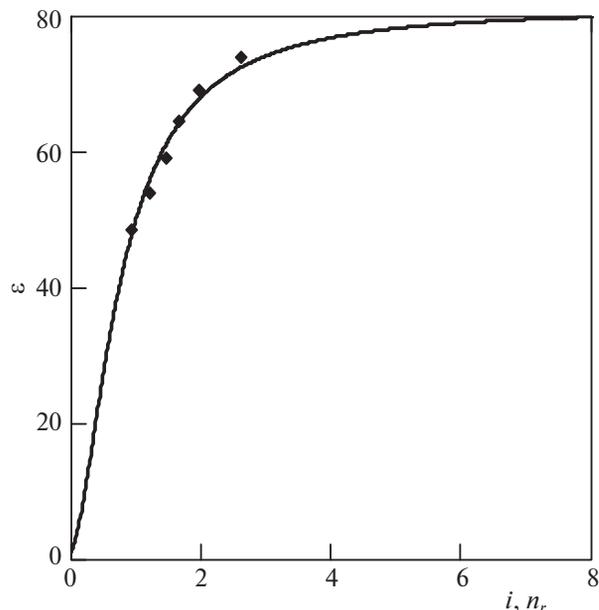


Рис. 2. Зависимость локальной ДЭП от числа гидратных оболочек вокруг иона с размером молекулы воды. Экспериментальные точки нанесены в соответствии с табл. 2.

вычетом радиуса иона, оцениваемого здесь как радиус молекулы воды, укладывается число n_r молекул воды:

$$n_r = \frac{r_1}{d_w} - \frac{1}{2} = 2.47c^{-1/3} - 0.5. \quad (15)$$

Эта величина, равная числу гидратных слоев i , служила абсциссой для экспериментальных точек. В табл. 2 приведены данные для растворов NaCl, так как сумма радиусов ионов этой соли приблизительно равна диаметру молекулы воды, что важно при использовании формулы (16). Подстановка выражения (15) для радиального числа в качестве числа гидратных слоев в формулу (14) даст зависимость от молярной концентрации раствора соли типа 1–1. Ниже приводится соответствующая аппроксимация при 21°C:

$$\epsilon = 80 \exp(-0.18c^{2/3}). \quad (16)$$

Стандартный потенциал ионита

Рассмотрим выражение для локальной ДЭП вблизи фиксированных зарядов ионита. Гидратные слои между зарядами функциональной группы и противоиона складываются, и в этом случае в формуле (14) у числа слоев исчезает двойка:

$$\epsilon_i = 81^{1-(1+i)^{-2}} = 1, 27, 50, 62, \dots \quad (17)$$

для $i = 0, 1, 2, 3, \dots$

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость растворов NaCl в зависимости от концентрации (c) при 21°C [17]; аппроксимация зависимости формулами (14) и (16) и радиальное число гидратных слоев (n_r) по формуле (15)

c , моль/л	n_r (15)	ϵ (14) для $i = n_r$	ϵ (16)	$\epsilon \pm 2$ (эксперимент)
0.5	2.61	72.3	71.4	73.9
1.0	1.97	67.6	66.8	69.1
1.5	1.66	64.0	63.2	64.3
2.0	1.46	60.9	60.1	59.0
3.0	1.21	55.7	55.0	54.0
5.0	0.944	47.8	47.3	48.4

Таблица 3. Стандартные потенциалы ($-U_{0i}$, кДж/моль) функциональных групп сильных ионитов с различной степенью гидратации при 293 К (i – число молекул воды между ФГ и противоионом)

i	0	1	2	3
СГ	372	7.6	3.0	1.9
ЧАО	273	5.4	2.3	1.5

Модельные потенциалы быстро падают при росте числа слоев воды между зарядами, имеющими одинаковый размер, равный размеру молекулы воды,

$$E_i \approx \frac{Fe}{4\pi\epsilon_0 d_w \epsilon_i (1+i)} = 514, 9.53, 3.43, \dots \text{ (кДж/моль)}, \quad (18)$$

так что полученным в эксперименте значениям может соответствовать прослойка в одну или две молекулы воды. Однако при подстановке этих чисел в формулу для радиуса ФГ получим единственное решение – с одной молекулой воды между зарядами, из которого следуют значения радиусов СГ и ЧАО:

$$\frac{r_R}{d_w} \approx \frac{2E_1}{|U_0|} - \frac{1}{2} - 1 = \begin{cases} 1.0 \text{ SG} \\ 2.0 \text{ QAB} \end{cases}. \quad (19)$$

Подстановка полученных размеров в расчет потенциалов ионитов с разной степенью гидратации дает три варианта (табл. 3): без воды – соответствует хемосорбции; с одной молекулой воды – основной вариант, отражающий присутствие растворителя как макрокомпонента в системе “ионит–противоион”; с двумя молекулами воды – для редких случаев сильно гидратированных систем, в которых возможна термическая десорбция ионов. Большое число промежуточных молекул

воды не реализуется при ионообменном равновесии в условиях существования жидкой воды.

Итак, стандартный потенциал ФГ сильных ионитов при 293 К равен 7.6 кДж/моль для СГ и 5.4 кДж/моль для ЧАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный теоретический анализ показал, что

- основная сила, благодаря которой осуществляется ионный обмен, – кулоновское взаимодействие ионов, что позволяет представить энергию в канонической форме (7);

- электропроводность ионообменных мембран, определяемая внутренней диффузией ионов, содержит информацию об энергии взаимодействия фиксированных ионов с противоионами в величинах отношения коэффициентов диффузии ионов вне и внутри сорбента;

- при описании электростатического взаимодействия на молекулярном масштабе следует учитывать различие величин локальной и макроскопической диэлектрической проницаемости, которые связаны уравнениями типа (14) и (16);

- понятие области переноса заряда является новой интерпретацией известного эффекта насыщения полярных диэлектриков, удобной для рассмотрения энергетического баланса при внесении в полярную среду электрического заряда.

Основные выводы работы:

- найденная закономерность для локальной диэлектрической проницаемости от концентрации электролита имеет важное значение не только для теории ионного обмена, но и в целом для теории межмолекулярных взаимодействий;

- из анализа данных эксперимента по электропроводности ионитовых мембран, опирающегося на представления о внутренней диффузии и локальной диэлектрической проницаемости, следует, что энергия взаимодействия функциональной группы с противоионом определяется кулоновским притяжением при конфигурации с одной молекулой воды между ионами;

- развитая электростатическая модель позволила найти и объяснить величины стандартных потенциалов сильных ионитов; ее применение для неэмпирического описания равновесия ионного обмена будет рассмотрено во второй части заявленной серии.

Работа выполнена в рамках Программы РАН № 0137-2019-0023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helfferich F. Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.

2. Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p.
3. Шапошник В.А. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2379>
4. Хамизов Р.Х., Долгоносков А.М. // Там же. 2020. Т. 20. № 5. С. 641.
5. Шапошник В.А. // Там же. 2021. Т. 21. № 2. С. 285.
6. Хамизов Р.Х. // Там же. 2021. Т. 21. № 4. С. 600.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3645>
7. Долгоносков А.М. // Там же. 2021. Т. 21. № 4. С. 606.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3646>
8. Gregor H.P., Bregman J.I. // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 323.
9. Marinsky J.A. Interpretation of Ion-Exchange Phenomena. In: Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p. Ch.1.
10. Harris F.E., Rice S.A. // J. Chem. Phys., 1956. V. 24. P. 1258.
11. Eisenman G. // Biophys. J., Suppl., 1962. V. 2. № 2. P. 259.
12. Rieman W., Walton H.F. Ion Exchange in Analytical Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1970. 310 p.
13. Никольский Б.П., Парамонова В.И. // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 1535.
14. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 с.
15. Долгоносков А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с. С. 28.
16. Долгоносков А.М., Гарбар А.М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 199.
17. France-Lanord A., Grossman J.C. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 136001-1-6.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.136001>
18. Hasted J.B., Ritson D.M., Collie C.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1
19. Shellman J. A. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 5. P. 1225.
20. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions. L.: Butterworths Sci. Publ., 1959. 559 p.
21. Vasilyev V. // J. Comput. Chem. 2002. V. 23. P. 1254.
<https://doi.org/10.1002/jcc.10131>
22. Mallik B., Masunov A., Lazaridis Th. // J. Comput. Chem. 2002. V. 23. P. 1090.
<https://doi.org/10.1002/jcc.10104>
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред: Т. 8. Курс теоретической физики. М.: Наука, 1982. 632 с. Ч. 2.

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541(64+24):539.199

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НЕУПРУГОСТЬ
ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОГО АКРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА**© 2022 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, В. В. Высоцкий^а, В. А. Котенев^а, Н. Ю. Ломовская^а,
В. А. Ломовской^а, О. А. Хлебникова^а, А. Ю. Цивадзе^а^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2022 г.

После доработки 20.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Исследовано влияние ультрафиолетового воздействия на температурную зависимость частоты колебательного процесса релаксации в высокоэластичном полиакрилате, локализованном на различных металлических подложках, с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. Рассчитан дефект модуля полимеров, характеризующий неупругие свойства эластомера. При локализации необлученных и УФ-облученных полимеров на металлических подложках в ряду от меди к латуни и далее к алюминию обнаружен его рост, что указывает на эффект поверхности металла. Установлено также повышение дефекта модуля, а также хрупкости УФ-облученных полимеров по сравнению с необлученными. Проведено сопоставление значений дефекта модуля полимера с температурой стеклования, снижающейся после облучения, что подтверждает нарушение его межатомных связей.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, дефект модуля

DOI: 10.31857/S004445372210003X

Хорошо известна чувствительность полимеров к воздействию облучений различной интенсивности, которое снижает срок службы полимерных изделий вследствие их светодеструкции [1–3]. Светодеструкция вызывает разрушения межатомных связей полимера под воздействием лучей соответствующего спектра, что может проявляться в ухудшении механических свойств и прочности, повышении хрупкости [1–3].

Светодеструкция полимерного материала под действием ультрафиолетового облучения меньшей интенсивности по сравнению с радиационным излучением может проявляться в исчезновении цвета, потускнении поверхности, растрескивании, а иногда и в полном разрушении самого изделия. К полимерам, чувствительным к УФ-облучению, относятся термопластики, такие как полипропилен, полиэтилен, полиметилметакрилат (органическое стекло), а также специальные волокна, например, арамидное волокно, изделия из которых широко используются в повседневной жизни человека. Поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере прочности в ряде точек структуры.

Процесс светостарения полимеров под воздействием УФ-облучения обусловлен наличием в

их составе различных загрязнений, служащих рецепторами, приводящими к деградации полимерного материала. Причем для начала процесса деградации требуются ничтожные доли загрязнителей, например, миллиардная доля натрия в составе поликарбоната ведет к нестабильности цвета. В присутствии кислорода свободные радикалы формируют гидропероксид кислорода, который ломает двойные связи в молекулярной цепочке, что делает материал хрупким.

Эксперименты по воссозданию условий воздействия УФ-излучения (повышенной влажности и температуры) необходимы для того, чтобы сделать выводы о необходимости внесения изменений в химический состав полимеров и полимерных композиций с целью повышения их устойчивости. Добавление специальных адсорберов позволяет активизировать защитный слой за счет поглощающей способности вещества. Устойчивость и прочность межатомных связей также можно повысить путем введения стабилизаторов.

В методиках исследования устойчивости полимеров к воздействию ультрафиолета указываются характеристики светового потока, которым облучают образец. Эти характеристики должны быть приближены к характеристикам солнечного

светового потока, под воздействием которого могут находиться исследуемые изделия в ходе своей эксплуатации. Важно при этом учитывать интенсивность и длительность процесса; влажностные показатели; соответствующие эксплуатационным условиям; цикличность или непрерывность воздействия и пр.

В связи с этим представляет интерес провести исследование эффекта ультрафиолетового облучения, интенсивность которого составляет от ~ 3 –130 эВ на фотон [1–4], на физико-механические (в т.ч. упругие) характеристики акриловых полимерных материалов, широко используемых в повседневной жизни человека.

С этой целью на основе анализа температурной зависимости колебательного процесса релаксации, полученной методом динамической механической релаксационной спектроскопии, были исследованы неупругие свойства акрилового полимера, локализованного на металлических подложках различной химической природы, и их изменение при УФ-воздействии. Проведено сопоставление неупругости полимеров и их температуры стеклования ($T_{ст}$) с поверхностной активностью металлических подложек до и после УФ-воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленкообразующий латексный акрилатный полимер с температурой стеклования $T_{ст} = 5^\circ\text{C}$. Концентрация латекса, измеренная гравиметрически, составляла 30%. В качестве металлической поверхности использовали металлические фольги толщиной ~ 0.1 мм:

- латунная – (ГОСТ 2208-2007) сплав Л63, представляющий собой сплав меди с цинком (с содержанием 34.22–37.55% Zn и 62–65% Cu) и прочие примеси, количество которых не превышает $\sim 0.5\%$;

- алюминиевая – (ГОСТ 4784-74) сплав алюминия АД1, содержащий основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- медная – (ГОСТ 5638-75) сплав М1, содержащий в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Подготовку поверхности фольги проводили следующим образом: промывали при перемешивании в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянной массы.

Электронные микрофотографии поверхности металлических подложек получали с привлечением сканирующего электронного микроскопа

Quanta650. На подложку наносили латексный полимер с последующим высушиванием до постоянной массы. Толщина полимерного слоя на подложке составляла 0.01 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимали в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ с применением динамического релаксационного метода [5–9], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [5].

Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, составлял 6×0.5 см², площадь контакта металл–полимер составляла 3 см².

Оценку диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых металлическими подложками, проводили с целью выяснения независимой реакции полимера на внешнее воздействие.

УФ-облучение полимера осуществляли с применением ртутно-кварцевой лампы высокого давления ПРК-4, работающей при длине волны 254 нм и мощности 220 Вт. Интенсивность падающего излучения лампы на 1 см² на расстоянии 10 см измеряли с применением лазерного измерителя фирмы Ophir (3A-RoHS, Израиль); она составила 48.15 мВт/см². С учетом площади исследуемых образцов полимера 3 см² и длительности облучения 30 ч доза УФ-излучения, падающего на образец, составила 144.45 мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выяснение эффекта ультрафиолетового воздействия на физико-механические свойства высокоэластичного полиакрилового полимера основывалось на анализе изменения его упругих свойств. Известно, что эластичные полимеры акрилового ряда характеризуются способностью развивать большие обратимые (высокоэластические) деформации под действием внешних механических сил. Это соответствует релаксационному характеру их реакции на механическое воздействие, т.е. зависимости деформаций и напряжений от длительности (частоты) воздействия. Указанная зависимость обусловлена отставанием деформации от напряжения и может проявляться в чрезвычайно широком временном диапазоне [10].

Релаксационное поведение полиакрилатов может быть рассмотрено с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС), в основе которого лежит возможность анализа реакции отдельных структурных кинетических элементов полимерных си-

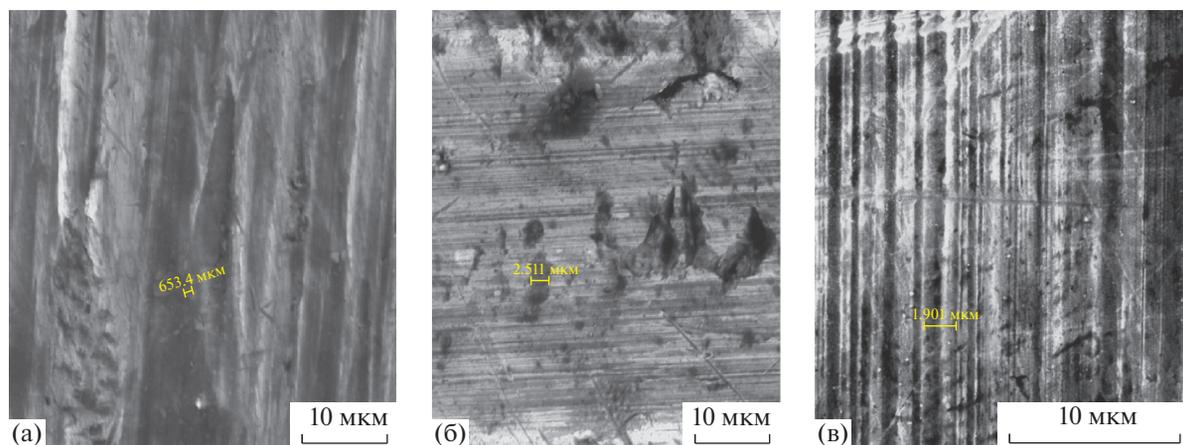


Рис. 1. Поверхности металлических фольг, полученных с применением сканирующей микроскопии при масштабировании 10 мкм: а – латунь, б – алюминий, в – медь.

стем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [5–9]. Данный метод позволяет отслеживать зависимость механических свойств полимера от различных внешних факторов (в том числе УФ-воздействия). Это связано с существованием в полиакрилатах разнообразных форм надмолекулярной структуры, времена перестройки которых настолько велики, что они при одних и тех же условиях могут устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией, а под действием анизотропного механического воздействия приобретать анизотропию механических свойств и даже сохранять ее после прекращения воздействия.

Принимая во внимание высокоэластичность исследуемого латексного полиакрилата, характеризующегося температурой пленкообразования значительно ниже комнатной температуры, можно говорить о его высокоэластической реакции на механическое воздействие. Поскольку упругая и высокоэластическая деформации имеют характерные, сильно различающиеся между собой значения модулей, деление на состояния проводят также по значению модуля, измеряемого в динамическом режиме или в режиме релаксации напряжений: стеклообразному состоянию отвечают значения модуля 10^3 – 10^4 МН/м² (10^4 – 10^5 кгс/см²), а высокоэластическому — $\sim 10^{-1}$ МН/м² (10 кгс/см²). В высокоэластическом состоянии высокоэластическая деформация может развиваться при любом напряжении. Переход в стеклообразное состояние может быть осуществлен изменением временного фактора воздействия на материал, например, частоты деформирования, что учитывается в использованном в данной работе методе ДМРС.

Исследуемая композитная система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и, следовательно, по физико-

механическим характеристикам. В качестве формообразующей несущей подсистемы выступает металлическая фольга, упругие характеристики которой проявляются в виде постоянного фона во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем в полимере [11, 12]. Подготовка исследуемых образцов высокоэластичного полимера в виде тонкой пленки на поверхности металлических подложек позволяет избежать их залипания при проведении релаксационных испытаний благодаря фиксированному положению на формообразующей несущей подсистеме, с одной стороны, и с другой, получить осязаемый эффект УФ-воздействия при малой толщине пленок.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности использованных металлических фольг (формообразующих подсистем), полученные с применением сканирующего микроскопа. Видно, что текстура их поверхности характеризуется особенностями промышленного проката металла, проявляющегося в виде направленных прямолинейных бороздок.

Перед тем, как перейти к обсуждению релаксационного поведения эластомера, локализованного на подложках, следует описать теоретический подход к оценке его физико-механических свойств. В [13] был проведен расчет дискретных времен релаксации $D(\tau)$ в латексных полимерах с привлечением феноменологической модели стандартного линейного тела и непрерывных спектров времен релаксации $H(\tau)$ с привлечением функции Кольрауша в области температур от -150 до $+250$ °С. Учитывается, что релаксационная неоднородность полимерной структуры при реакции ее на внешнее динамическое периодическое воздействие анализируется в рамках этой математической функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы.

Правильность выбора феноменологической модели стандартного линейного тела для сопоставления непрерывных спектров времен релаксации подтверждается экспериментальными данными по дефекту модуля [5–9], соответствующими проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости и характеризующими неупругие свойства полимерного материала. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной полимерной системы.

В температурной области спектра внутреннего трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь α -релаксации, а на соответствующей температурно-частотной зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний ν_i , от $\nu_{i \max}$ до $\nu_{i \min}$.

Для релаксационного процесса, описываемого с привлечением модельных представлений стандартного линейного тела, дефект модуля ΔG представляется в виде:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2})/G_{T_1}, \quad (1)$$

где G_{T_1} и G_{T_2} – величина модуля сдвига при температуре T_1 и T_2 соответственно. Соблюдается неравенство $G_{T_2} < G_{T_1}$, так как $T_2 > T_1$.

Известно [14], что в полимере, рассматриваемом как твердая конденсированная система, возможно распространение двух типов волн механического напряжения: продольная C_p и поперечная C_s , где $C_p > C_s$. И тот и другой типы волны связаны с модулем сдвига. Их взаимосвязь с частотой колебательного процесса ν одинакова, что позволяет рассмотреть частотную зависимость дефекта модуля ΔG на примере поперечной сдвигаемой волны, где

$$C_s = \sqrt{G/\rho} \Rightarrow G = \rho C_s^2, \quad (2)$$

где G – модуль сдвига, ρ – плотность исследуемой системы.

Для линейных волн имеет место взаимосвязь:

$$\nu = C_s/l, \quad (3)$$

где l – длина волны и внутреннее трение можно представить в виде: $\lambda = \nu \Theta = \nu/f = 2\pi\nu/\omega$ (где Θ – период колебаний процесса, ν – линейная скорость, ω – угловая скорость).

Учитывая уравнения (1)–(3), получаем

$$\nu l = \sqrt{G/\rho} \Rightarrow G = \rho \nu^2 l^2. \quad (4)$$

Так как в интервале температур проявления процесса α -релаксации можно пренебречь незначительными изменениями ρ и λ , то из уравнения (4) следует:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2})/G_{T_1} \approx \rho l^2 (\nu_{T_1} - \nu_{T_2}) / \rho l^2 \nu_{T_1} = (\nu_{T_1} - \nu_{T_2}) / \nu_{T_1}. \quad (5)$$

Таким образом, дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере и его упругие свойства, может быть описан изменением частоты колебательного процесса, который экспериментально контролируется в методе ДМРС.

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению [5–9] для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации используется корреляционная зависимость “модуль упругости – частота колебательного процесса”. Теоретический дефект модуля внутреннего трения рассчитывается как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам экспериментально установленных температурных зависимостей частоты колебательного процесса.

В данной работе оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [5].

На рис. 2а–2в представлен эффект ультрафиолетового воздействия на температурно-частотные зависимости в полимере, локализованном на различных металлических подложках (меди, алюминии, латуни), в области температуры стеклования. Как следует из рис. 2, диссипативный процесс внутреннего трения в полимере имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования [5–9, 13].

Для исключения вклада подложек на рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые для формообразующих подсистем, сопоставление расположения которых с рис. 2 показывает, что подложка не влияет на характер температурно-частотной зависимости в композите с участием высокоэластичного полимера во всей температурной области от -100 до $+50^\circ\text{C}$ и по интенсивности значительно слабее по сравнению с процессами, протекающими в исследуемом полимере. Создаваемый ими фон отражается только на расположении зависимостей в рамках частотной ординаты.

Косвенным подтверждением отсутствия вклада формообразующей подсистемы в температурно-частотную зависимость композита могут быть литературные данные, указывающие на упругие свойства подложек (в частности, меди) и исследуемого латексного полимера, в состав которого входит полиметилметакрилат, а по эластичности наиболее близкий к натуральному каучуку (табл. 1). Эти данные показывают, что металлические фольги имеют модуль упругости гораздо выше, чем полимеры. При этом следует отметить неравнозначность поня-

тий упругости и высокоэластичности, так как упругость развивается в материале мгновенно, а высокоэластичная деформация – во времени.

Снижение модуля сдвига в области температуры стеклования, наблюдаемое на рис. 2 в необлученном и облученном полимерах, указывает на нарушение сшивки релаксационной структуры и изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса с учетом приведенных выше уравнений (1)–(5). Удельное значение дефекта модуля ΔG , отнесенное к одному температурному градусу, пропорционально соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1 и ν_2 – частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [13].

Более четкое представление о расположении температурно-частотных зависимостей в необлученном и УФ-облученном полимере относительно друг друга дано на рис. 4, где для графической оценки удельного значения дефекта модуля был использован температурный интервал 40°C. Как следует на рис. 4, расположение температурно-частотных зависимостей облученного полимера, локализованного на всех трех металлических подложках, отличается от необлученного полимера. В обоих случаях обнаруживается спад кривых зависимостей в области температуры стеклования, характеризующий рост неупругих свойств полимера при его локализации на подложках в ряду от меди к латуни и далее к алюминию. Это коррелирует с поверхностной энергией металла и соответственно с возможностью его взаимодействия с полимером [11, 12].

В табл. 2 представлены удельные значения дефекта модуля, рассчитанные с привлечением уравнения (5), которые позволяют охарактеризовать физико-механические свойства полимера, локализованного на металлических подложках, до и после УФ-облучения. Рассчитанные значения дефекта модуля, представленные в табл. 2, подтверждают данные рис. 4: рост значения ΔG необлученного и облученного полимеров при их локализации на металлических подложках в ряду медь–латунь–алюминий, а также увеличение ΔG полимера после УФ-облучения, что соответствует росту неупругих свойств полимеров. С учетом [11, 12] последнее может указывать на то, что химическая природа металла в некоторой степени влияет на проявление неупругих свойств полимера (в большей степени при облучении, по-видимому, в результате снижения его упругости).

В табл. 2 представлены также температуры стеклования полимеров, локализованных на различных подложках, которые оценивали по значению температуры, соответствующей середине температурного отрезка спада температурно-ча-

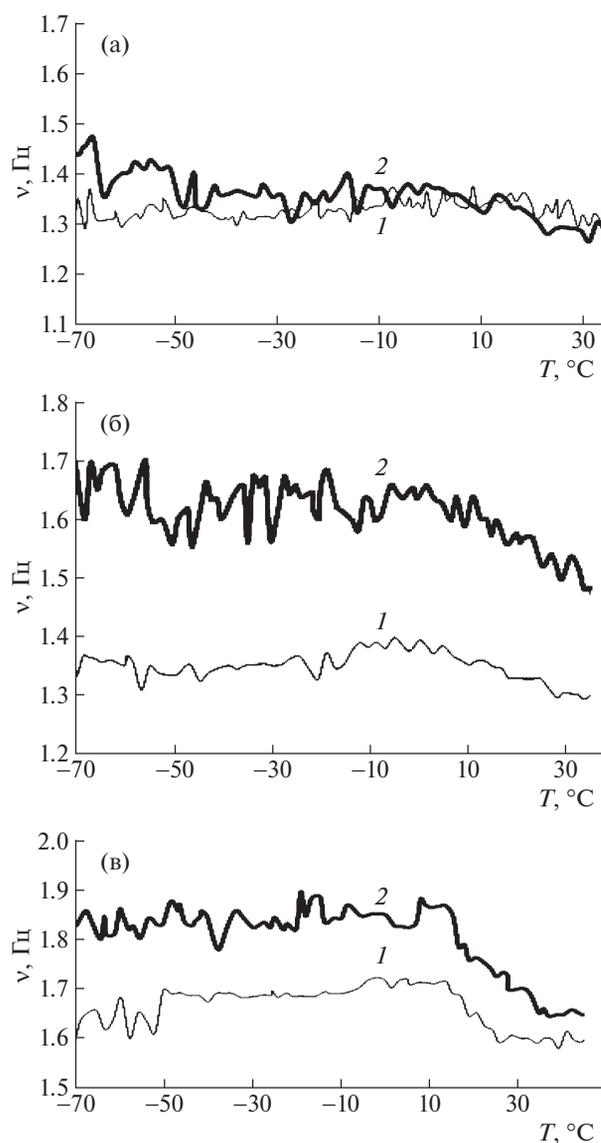


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости полимера, локализованного на меди (а), латуни (б), алюминии (в), до (1) и после УФ-облучения (2).

стотной зависимости (рис. 4). Эти данные подтверждают разрушительное влияние ультрафиолета (разрыв связей между атомами полимера под воздействием УФ-лучей), которое может проявиться в ухудшении механических свойств и прочности полимерного изделия, повышении его хрупкости. Из табл. 2 следует снижение температуры стеклования как необлученного, так и облученного полимера в ряду от меди к латуни и далее к алюминию, а также наибольшее снижение – в случае медной подложки, характеризующейся большей поверхностной активностью по отношению к полимеру.

Хорошо известно о зависимости механических свойств полиакрилатных покрытий от прочности пленки, ее способности противостоять действию

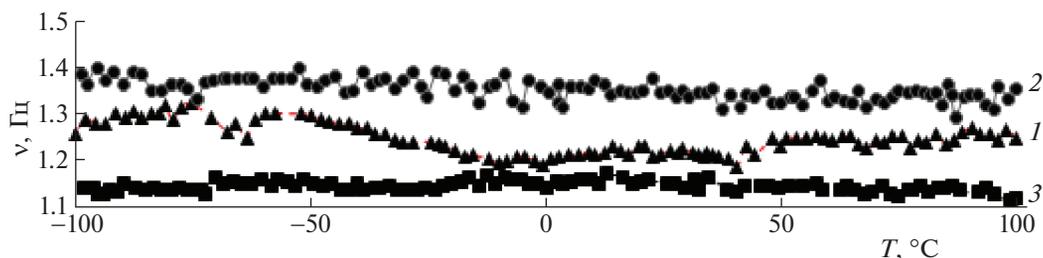


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости формообразующих подсистем: латунь (1), алюминий (2), медь (3).

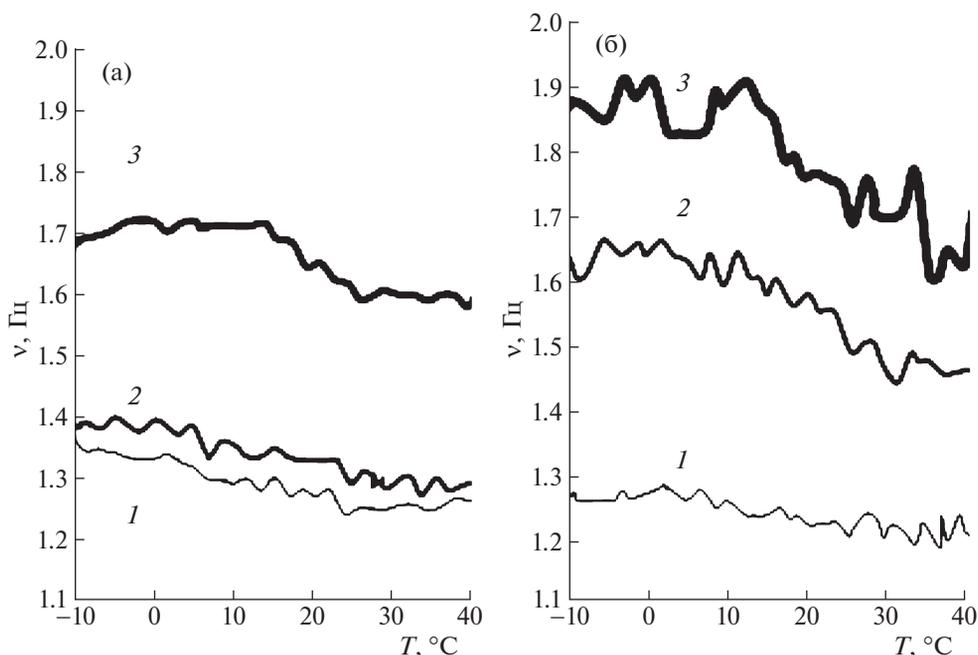


Рис. 4. Графическая оценка значений дефекта модуля в полимере до (а) и после (б) УФ-облучения, локализованном на металлических подложках: медь (1), латунь (2), алюминий (3).

разрушающих нагрузок. Их механические свойства зависят от природы пленкообразователя, его молекулярных параметров, а также от свойств других компонентов, входящих в состав материала. Определенное влияние оказывают и условия отверждения.

Твердость пленки характеризует ее способность сопротивляться местным деформациям, а также стойкость к разрушению при механических воздействиях. Твердость латексной пленки не яв-

ляется постоянной, с течением времени она возрастает, что связано с улетучиванием остатков воды, протеканием процессов старения.

Неблагоприятное УФ-воздействие на исследуемый полиакрилат обнаруживается визуально в виде трещин, повышения хрупкости и отслоения от подложки. Это указывает на то, что его эластичность недостаточна для преодоления разрушения и отслаивания от подложки при использо-

Таблица 1. Механические свойства некоторых металлов и полимеров [4]

Полимер	σ , МН/м ²	ϵ , %	E , МН/м ²	Состояние
Полистирол	30–70	1.5	3000	стеклообразное
Полиметилметакрилат	70	4	2800	стеклообразное
Натуральный каучук	34	650	7	высокоэластичное
Железо	—	—	20000–22000	кристаллическое
Медь	—	—	10400	кристаллическое

Обозначения: σ – механическое напряжение, ϵ – относительная деформация, E – модуль упругости.

Таблица 2. Значения температуры стеклования и дефекта модуля полимера, локализованного на металлических подложках, до и после УФ-облучения

Подложка	Без облучения		УФ-облучение	
	ΔG	$T_{ст}, ^\circ C$	ΔG	$T_{ст}, ^\circ C$
Медь	0.0023	20.1	0.0025	16.9
Латунь	0.0025	21.2	0.0060	16.9
Алюминий	0.0028	24.2	0.0065	20.9

Примечание. Расчет удельного значения дефекта модуля ΔG на температурном интервале, равном $40^\circ C$.

ванной дозе УФ-воздействия даже при его медленной вытяжке.

В случае высокоэластичных свойств полимера, каковым является исследуемый полиакрилат, он должен был бы следовать за изменением формы подложки. С учетом сшивки акрилового полимера при его отверждении можно считать, что обнаруживаемое растрескивание пленок происходит вследствие старения под действием УФ-облучения (в результате деструкции макроцепей).

Снижение температуры стеклования полимера и рост его неупругих свойств в облученном полимере могут быть объяснены нарушением межмолекулярных связей, что может сопровождаться ростом подвижности макромолекул меньшей молекулярной массы. При этом обнаруживаемый рост жесткости облученного полимера можно отнести к образованию поперечных связей в отдельных фрагментах полимерного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об осязаемом влиянии УФ-облучения на физико-механические свойства полимера, проявляющиеся в изменении его эластичности в зависимости от природы металлической поверхности, на которой он локализован. Снижение поверхностной активности металлической подложки к полимеру в ряду медь–латунь–алюминий соответствует росту дефекта модуля и снижению его температуры стеклования в составе композита полимер–металл.

Падение температуры стеклования полимера под УФ-воздействием подтверждает возможность нарушения межмолекулярных связей, вызывающего снижение его молекулярной массы. Рост значения дефекта модуля полимера после облучения характеризует увеличение его неупругости.

Повышение жесткости облученного полимера проявляется в росте его хрупкости и растрескивании. Наряду с разрушением межмолекулярных связей макромолекул возможно образование поперечных связей в отдельных фрагментах полимерного материала.

Рост жесткости полимера под воздействием УФ-облучения необходимо учитывать при формировании грунтового покрытия на различных металлических подложках, так как это может повысить его растрескивание в природных условиях. Считается, что нежелательные эффекты от воздействия УФ-излучения редко проникают в структуру полимера глубже 0.5 мм. Тем не менее, деградация материала на поверхности при наличии нагрузки может приводить к разрушению изделия в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (тема 008-2019-0010 “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокompозитов”).

Авторы выражают благодарность сотруднику института В.В. Высоцкому за проведение электронно-микроскопических исследований металлической поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архиреев В., Мукменева Н., Черезова Е.* Старение и стабилизация полимеров. Учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012, 150 с.
2. *Zaikov G.E.* Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites. Nova Science Publishers, 2002. 278 с.
3. *Neiman M.V.* Aging and Stabilization of Polymers. Springer Science & Business Media, 2012. 374 с.
4. *Карасева С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А.* Химические реакции полимеров. Самара, СГТУ, 2012. С. 65.
5. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29 (1). С. 33.
6. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомол. соед. 1994. Т. 36 (9). С. 1529.
7. *Тагер А.А.* Физическая химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 545 с.
8. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
9. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Изв. РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
10. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М., 1972.
11. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. А. 2022. Т. 96. № 5. С. 1.
12. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 1–8.
13. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Там же. 2019. Т. 55. № 1. С. 65.
14. *Ломовской В.А.* // Научное издание: Современные проблемы физической химии. М.: Граница, 2005. С. 193–209.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛБЕНЗОАТОВ ЕВРОПИЯ(III)

© 2022 г. И. В. Калиновская^{a,*}, А. Н. Задорожная^b^a Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022, Владивосток, Россия^b Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России, 690002, Владивосток, Россия

*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III) с *o*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Рассчитаны триpletные уровни *o*- и *m*-метилбензойных кислот. Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и штарковской структуры $^5D_0-^7F_j$ ($j = 0-2$) электронных переходов в низкотемпературных спектрах люминесценции комплексных разнолигандных *o*-метилбензоатов европия(III). Установлено, что передача энергии возбуждения к иону европия(III) осуществляется как с уровней *o*-метилбензойной кислоты, так и с уровней азот- и фосфорсодержащих нейтральных лигандов. Проведен сравнительный анализ люминесцентных параметров *m*- и *o*-метилбензоатов европия(III). Показано, что интенсивность люминесценции *o*-метилбензоатов европия(III) выше интенсивности люминесценции *m*-метилбензоатов европия(III).

Ключевые слова: люминесценция, соединения европия, спектр возбуждения люминесценции

DOI: 10.31857/S0044453722100119

Разработка интенсивных люминесцентных и фотостабильных функциональных материалов на основе комплексных соединений редкоземельных элементов для оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства и медицины является актуальной задачей [1–5]. Интенсивные люминесцентные, триболоминесцентные, сенсорные и фотохимические свойства соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами позволяют использовать их в качестве легирующих добавок для функциональных оптических материалов (светопреобразующих материалов) [6–8]. Органические карбоновые кислоты используют как распространенные мостиковые лиганды в комплексных соединениях *f*-элементов и подобно другим мостиковым лигандам в целом определяют физико-химические, спектрально-люминесцентные свойства данных комплексных соединений. Большое разнообразие состава и строения карбоксилатов лантаноидов, позволяет считать комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения связи между спектрально-люминесцентными свойствами и строением комплексных соединений [8–21].

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах разнолигандных соединений редкоземельных элементов с *o*-метилбензойной кислотой ограничены [22, 23]. Описанные в литературе

разнолигандные комплексные соединения РЗЭ являются димерами, в них реализуется как бидентатная, так и мостиковая координация кислотных остатков [16, 18, 19], в то время как гидрат толуилата европия(III) представлен бесконечной полимерной цепочкой состава $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ [20].

В настоящей работе представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений европия(III) с *o*-метилбензойной кислотой азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *o*-MBA – анион *o*-метилбензойной кислоты, D – 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpp), диметилформамид (dmf) ($x = 0$), гексаметилфосфотриамид (hmpa) ($x = 1$), бензотриазол (bt) ($x = 2$). Проведен сравнительный анализ люминесцентных свойств разнолигандных *o*- и *m*-метилбензоатов европия(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III) состава $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ использовали следующие препараты марки “ч”: шестиводный нитрат европия(III), *o*-метилбензойную кислоту, азотсо-

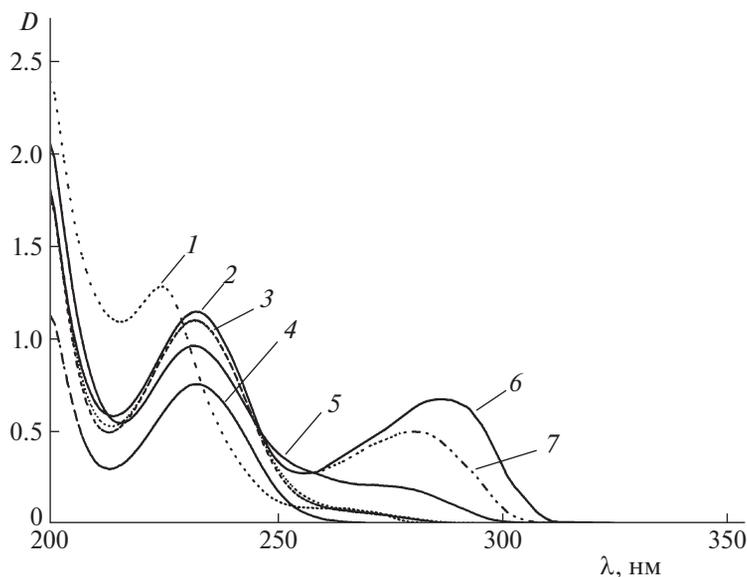


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов (C_2H_5OH): 1 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 2 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 3 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dmf]_2$, 4 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot H_2O$, 5 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$, 6 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot phen]_2$, 7 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipu]_2$.

державшие нейтральные лиганды (dipu, phen, bt, dmf) и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (tppo, hmpa).

Синтез разнолигандных соединений осуществляли по следующей методике: к 3 мМ NaOH (раствор в минимальном количестве воды) добавляли 3 мМ *o*-метилбензойной кислоты. Затем к смеси добавляли 1 мМ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (раствор в 10–15 мл H_2O) и 2 мМ нейтрального лиганда (в 15–20 мл 96% этилового спирта); 10% раствором аммиака реакционной смеси доводили pH до 6–7 и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход составил 75–83%. Полученные комплексные соединения с *o*-метилбензойной кислотой устойчивы, не разлагаются при длительном хранении. Синтез, состав и строение данных соединений описан в работе [24].

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции для твердых образцов регистрировали на приборе RF-5301 Shimadzu при 293 К. Мелкокристаллические образцы твердых веществ тщательно перетирали в агатовой ступке, насыпали в стандартную пробирку. Высота образца в пробирке 2 см, толщина образца в ней 3 мм. Предполагается, что полученные соединения поглощают 100% возбуждающего света. Проводили фронтальное облучение образцов под углом 45° луча к поверхности заполненной пробирки с твердыми образцами.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) снимали на дифракци-

онном спектрометре СДЛ-1 при температуре 77 К, электронные спектры поглощения – на спектрометре RF-2550 Shimadzu. Концентрация соединения в 96%-ном этаноле равна 10^{-4} моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения полученных соединений европия(III) с *o*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, комплексообразование приводит к изменению положения полосы, соответствующей $\pi-\pi^*$ -переходу *o*-метилбензойной кислоты ($\lambda_{max} = 225-235$ нм). Для полученных разнолигандных метилбензоатов европия(III) характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для *o*-метилбензойной кислоты. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) $[Eu(o-MBA)_3 \cdot bta]_2 \cdot 2H_2O$, $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ и $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipu]_2$ наблюдаются дополнительные полосы поглощения, характерные для координированных нейтральных молекул лигандов. Так, в спектре $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipu]_2$ проявляется полоса поглощения dipu с $\lambda_{max} = 260-300$ нм. В ЭСП $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ полоса поглощения *o*-МВА с $\lambda_{max} = 215-250$ нм сдвинута в более коротковолновую область по сравнению с ее положением в спектре “свободной” *o*-метилбензойной кислоты, которая обязана синглетному ($S\pi\pi^*$)-переходу [9].

Спектры возбуждения люминесценции разнолигандных соединений европия(III) с *o*-метилбен-

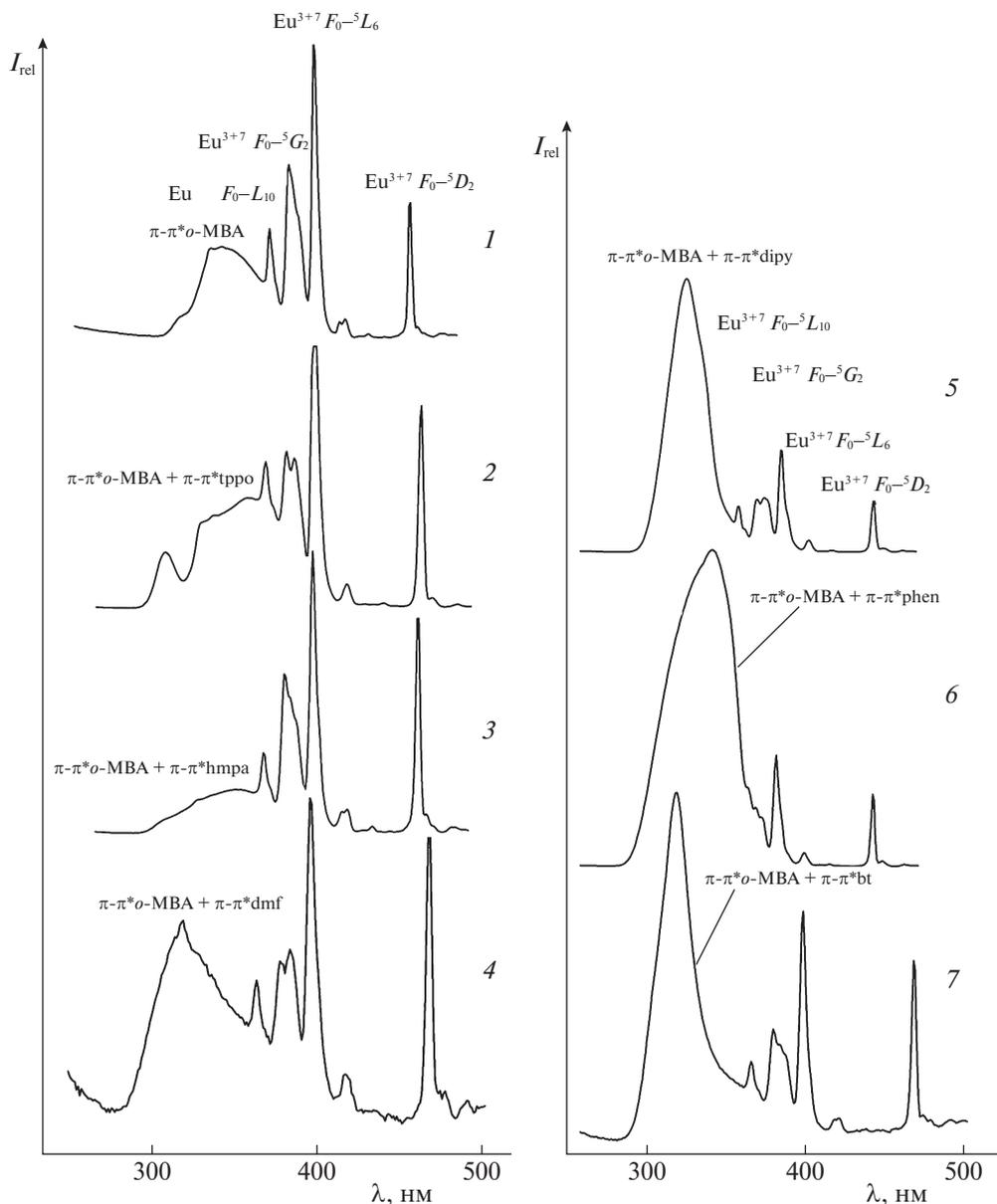


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{lum} = 615 \text{ nm}$) при 293 К: 1 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, 2 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$, 3 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2$, 5 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$, 6 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 7 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

зойной кислотой состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной полосами поглощения лигандов и узких линий $f-f$ -переходов ионов Eu^{3+} . В спектрах возбуждения разнолигандных соединений европия присутствует полоса $\pi-\pi^*$ -перехода *o*-метилбензойной кислоты и соответствующего азот- или фосфорсодержащего нейтрального лиганда (рис. 2), что приводит к эффективной передаче энергии, как с триплетных уровней кислоты, так и с уровней нейтрального лиганда на европий.

Полученные нами разнолигандные *o*-метилбензоаты европия(III) люминесцируют (в твердом состоянии и в растворе) как при комнатной температуре, так и при 77 К (рис. 3). Общий характер спектров люминесценции по ряду полученных *o*-метилбензоатов европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами сохраняется. В спектрах люминесценции комплексных соединений наиболее интенсивные полосы относятся к электродипольному ${}^5D_0-{}^7F_2$ -переходу. Данный переход наиболее чувствителен к замене нейтрального лиганда в разнолигандных

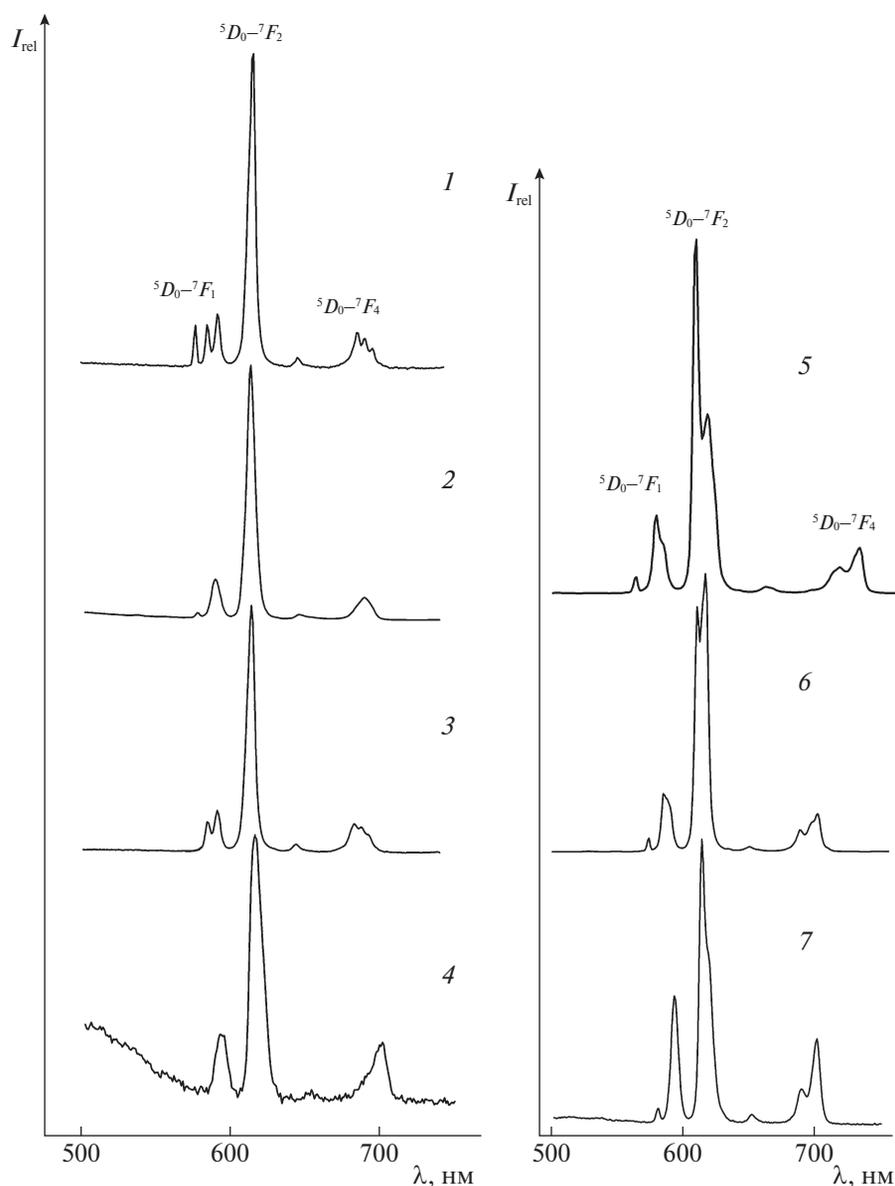


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$) при 293 К: 1 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, 2 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$, 3 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2$, 5 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$, 6 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 7 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

комплексах: наблюдаются перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменения в структуре расщепления штарковских компонент 7F_2 -уровня. В спектрах люминесценции комплексных соединений в области электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -перехода наблюдается до пяти компонент. Интенсивность полос магнитодипольного перехода $^5D_0-^7F_1$ на порядок ниже интенсивности полос электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -перехода. Расщепление двух крайних полос магнитодипольного $^5D_0-^7F_1$ -перехода существенно меняется при замене нейтрального ли-

ганда, что указывает на вхождение его в координационную сферу иона европия(III).

Для полученных нами разнолигандных комплексных соединений европия(III) были определены значения интегральных интенсивностей $^5D_0-^7F_2$ -перехода иона европия(III) (табл. 1). Было обнаружено увеличение интенсивности люминесценции перехода европия при переходе от гидрата к комплексным соединениям с нейтральными лигандами. Для *o*-метилбензоатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом характерно максимальное значение интенсивности люминесценции, обусловленное наличием более

Таблица 1. Значение интенсивности люминесценции при 293 К разнолигандных *m*- и *o*-метилбензоатов европия

Соединения	$I_{rel}({}^5D_0-{}^7F_2), \%$	Соединения	$I_{rel}({}^5D_0-{}^7F_2), \%$
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	10	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	9
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·phen] ₂	100	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·phen] ₂	86
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·dipy] ₂	95	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·dipy] ₂	53
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·tppo] ₂	45	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·tppo] ₂ ·2H ₂ O	40
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	32	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	15
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·dmf] ₂	35	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·dmf] ₂ ·2H ₂ O	13
[Eu(<i>o</i> -МВА) ₃ ·hmpa] ₂ ·H ₂ O	24	[Eu(<i>m</i> -МВА) ₃ ·hmpa] ₂ ·2H ₂ O	12

развитой π-сопряженной системы эффективных поглотителей УФ-света, отсутствием молекул воды в координационной сфере разнолигандного комплексного соединения, а также наибольшим поглощением в области 260–310 нм.

Известно, что на квантовый выход люминесценции влияет величина энергетического зазора между положением триплетных уровней лигандов и резонансным уровнем иона европия(III). Из спектров фосфоресценции полученных нами *m*- и *o*-метилбензоатов гадолиния(III) были определены положения триплетных уровней (*T*) используемых ароматических кислот: для *m*-метилбензоатов – 19230 см⁻¹, для *o*-метилбензоатов – 21740 см⁻¹. Таким образом, в случае *o*-метилбензоатов величина энергетического зазора составляет 4520 см⁻¹, а в случае *m*-метилбензоатов – 2010 см⁻¹.

Сравнительный анализ интенсивности люминесценции разнолигандных комплексных *o*-метилбензоатов европия(III) и изученных ранее *m*-метилбензоатов [21] показал, что интенсивность люминесценции *o*-метилбензоатов европия(III) выше (в 1.5–5 раз), чем *m*-метилбензоатов (табл. 1). Этот факт, по-видимому, можно объяснить более оптимальной величиной энергетического зазора между триплетными уровнями метилбензойных кислот и резонансным уровнем иона европия(III) [25].

Таким образом, нами синтезированы новые люминесцирующие разнолигандные комплексные *o*-метилбензоаты европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Показано, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *o*-метилбензойной кислоты, так и с уровней нейтральных лигандов. Установлено, что при введении в *орто*-положение по отношению к фенильному кольцу метильного заместителя, в отличие от мета-положения, интенсивность люминесценции комплексных соединений европия(III) увеличивается.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao L., Chen Y., Chai X. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1032. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.012>
2. Li Y., Yan B. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1032. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.001>
3. Zhao L., Chen Y., Zhang H. et al. // J. Mol. Struct. 2009. V. 920. P. 441. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.003>
4. Chen Z.M., Wang S.P., Yang N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 7. P. 541. <https://doi.org/10.1134/S1070328409070124>
5. Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 12660. <https://doi.org/10.1039/C5DT01161B>
6. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 5. P. 1913. <https://doi.org/10.1039/C3SC22126A>
7. Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. № 5. P. 449.
8. Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338. <https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>
9. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 432.
10. Kalinovskaya I.V. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 328. <https://doi.org/10.1016/j.jmolstruc.2018.06.118>
11. Kurbatov I.A., Kharchenko V.I., Mirochnik A.G. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 2. P. 328; <https://doi.org/10.1134/S0022476618020105>
12. Калиновская И.В., Николенко Ю.М. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 344; <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090126>

13. *Kataoka H., Kitano T., Takizawa T. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 601. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165>
14. *Chen Z.M., Wang S.P., Yang N. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. № 7. P. 541.
15. *Hui-Juan Sun, Ai-Ling Wang, Hai-Bin Chu, Young-Li-ang Zhao* // *Luminescence.* 2015. № 30. P. 131.
16. *Блатун Л.А., Митиш В.А., Терехова Р.П. и др.* // *Журн. им. проф. Б.М. Костюченка.* 2014. Т. I. С. 13.
17. *Jin L.-P., Wang R.-F., Wang M.-Z.* // *Chem. J. Chin. Univ.* 1993. V. 14. № 9. P. 1195.
18. *Yang Q.Q., Zhu Z.J.* // *Rare Metals.* 2000. V. 19. № 1. P. 59.
19. *Wang Rui-Fen, Jin Lin-Pei, Wang Ming-Zhao et al.* // *Acta Chim. Sin.* 1995. V. 53. P. 39.
20. *Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 1. P. 149.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200390021>
21. *Задоржная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П.* // *Коорд. химия.* 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
22. *Zhang J., Wang R., Yang H. et al.* // *Chin. J. Anal. Chem.* 2003. V. 31. № 4. P. 472.
23. *Zhang J., Wang R., Liu H.-M.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2001. V. 66. P. 431.
24. *Калиновская И.В., Задоржная А.Н., Привар Ю.О.* // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 238.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X2102>
25. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* *Редкоземельный зонд в химии и биологии.* М.: Наука, 1980. 349 с.