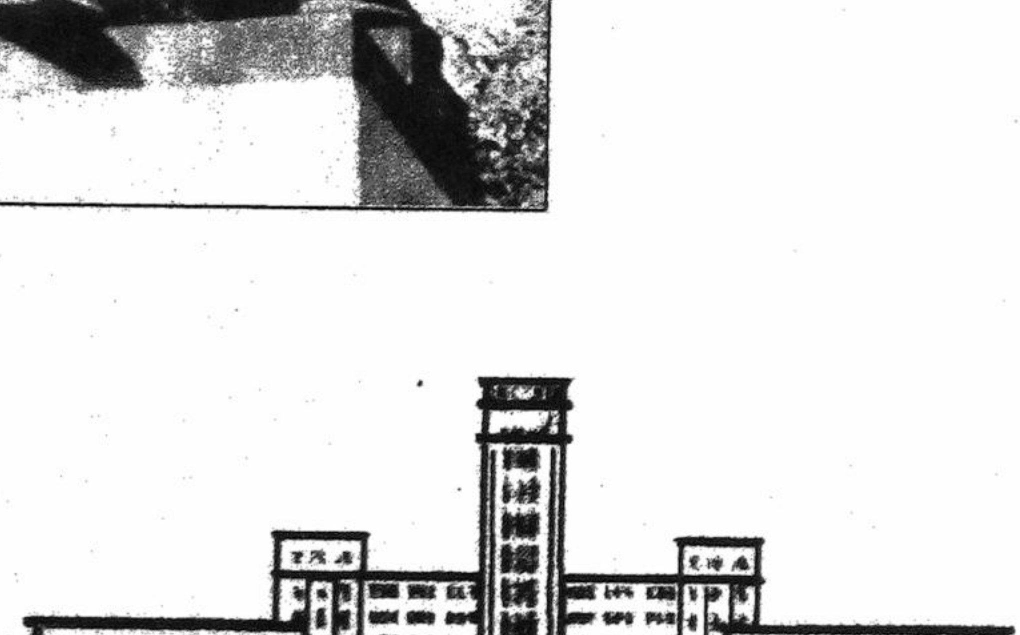
ISSN 0453-8048

Вісник Харківського Національного Університету

№ 495



Харків 2000

ISSN 0453-8048

Вісник Харківського Національного Університету

№ 495
ХІМІЯ
Вип.6 (29)

Kharkov University Bulletin. 2000. № 495. Chemical series. Issue 6 (29).

Заснований 1935 року як
"Труди інституту хемії при Харківському державному університеті"

Харків 2000

УДК 543.70

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії і спектроскопії, хімії твердого тіла, хімічного аналізу, органічної хімії та фізико-хімії розчинів.

Для науковців і фахівців.

Адреса редакційної колегії: Україна, 61077, Харків, пл.Свободи, 4, ХНУ, хімічний факультет; тел. 8-057-2-45-76-60.

E-mail: Kholin@univer.kharkov.ua

Цей номер журналу видано при финансовій підтримці випускника хімічного факультету Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна Ю.А.Сапронова

Затверджено до друку Вченою радою Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна, протокол №10 від 29 грудня 2000 р. Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №4063 від 02.03.2000.

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

ХРОНИКА

CONTENTS

CHEMISTRY: RESULTS AND PROSPECTS

THEORETICAL CHEMISTRY

INORGANIC CHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY

CHEMICAL ANALYSIS

ORGANIC CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

ELECTROCHEMISTRY

BRIEF REPORTS

MEMORABLE DATES AND RECOLLECTIONS

NEW ITEMS

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

УДК 543

ОРГАНИЗОВАННЫЕ СРЕДЫ – СТРАТЕГИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ПРИНЦИПАХ БИОПОДОБИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

© 2000 С.Н.Штыков*

В последние два десятилетия жидкие организованные среды нашли широкое и разнообразное применение в различных методах определения, разделения и концентрирования аналитической химии. Кратко рассмотрены предпосылки применения организованных сред, выявляющие их основные преимущества перед традиционными гомогенными водными, неводными и водно-органическими растворителями, основные типы, характерные черты, обусловливающие биоподобный характер таких сред, основные области и дальнейшие перспективы применения в аналитической химии.

Штыков Сергей Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, декан химического факультета (2000 г.), академик РАЕН (1999 г.) по секции химии. Член Научного Совета по аналитической химии (НСАХ) РАН, Председатель Поволжского регионального отделения и член Комиссии по аналитическим реагентам НСАХ. Член Научного Совета по люминесценции Отделения общей физики и астрономии РАН, Председатель секции «Химический люминесцентный анализ». Ассоциированный (1998 г.) и Титулярный (2000 г.) член комиссии "Spectrochemical and other optical methods for analysis" Отделения Аналитической химии ИЮПАК. Член Центрального Правления Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Председатель Саратовского регионального отделения.

Автор более 270 публикаций, в том числе 1 монографии.

Введение

Непрерывные поиски путей воздействия на скорость и направление аналитических реакций, чувствительность и селективность определений показали, что одним из наиболее эффективных приемов является изменение свойств среды. В связи с этим, почти полвека основным направлением развития аналитических методов была частичная или полная замена воды органическими растворителями [1-4]. Этот путь был успешным во многих отношениях, однако не решал ряда проблем, таких, например, как:

– преодоление несовместимости гидрофильных и гидрофобных компонентов реакции;

– необходимость *локального* концентрирования реактантов, особенно вблизи предела обнаружения веществ, когда раствор сильно разбавлен (10^{-7} – 10^{-9} М);

– повышение эффективности внутри- и межмолекулярной трансформации энергии электронного возбуждения молекул и переноса электрона;

– необходимость одновременного хроматографического разделения гидрофильных и гидрофобных компонентов смеси или разделения энантиомеров;

* *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Химический факультет. 410026, Саратов, ул. Московская, 155.*

– необходимость радикального изменения свойств твердой поверхности сорбента или электрода.

В стремлении подражать природе, которая многие из этих вопросов давно решила, внимание химиков в последние два десятилетия обратилось на необычные формы состояния в растворе органической материи – различные типы организованных сред и прежде всего на мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Мицеллы вначале использовали в качестве модели среды вблизи активных центров ферментов [5], однако вскоре исследование особенностей протекания химических реакций в мицеллах, в частности, мицеллярный катализ [6], стало самостоятельным направлением.

Такую же самостоятельность приобрело применение мицелл ПАВ, а затем и других типов организованных систем и в аналитической химии [7]. Это позволило не только значительно улучшить характеристики известных методов разделения, концентрирования и определения многих неорганических и органических соединений, но и предложить ряд их новых вариантов. Среди них наибольшую известность получили, например, мицеллярная экстракция, жидкостная хроматография в мицеллах и циклодекстринах, мицеллярная электрокинетическая хроматография, мицеллярное ультрацентрифугирование, фосфоресценция при комнатной температуре в мицеллах и циклодекстринах и другие. Результаты более чем 2000 публикаций обобщены в монографиях [8, 9] и ряде обзоров [7, 10-16], из которых следует, что около 60 процентов работ относится к спектроскопическим и более 30 – хроматографическим методам анализа [11, 16]. Анализ литературы с физико-химических позиций показал, что, несмотря на активное распространение в аналитической химии, возможности организованных сред до конца не использованы. Причина этого – не всегда предсказуемый механизм их действия как на солюбилизированные компоненты, так и результат аналитической реакции или процесса.

Типы организованных сред

Все типы организованных сред можно условно разделить на две большие группы. К *первой* относятся микрогетерогенные растворы различных самоорганизующихся систем супрамолекулярной природы [17], а именно прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии (вода/масло и масло/вода), везикулы, липосомы, пленки Ленгмюра-Блоджетт, жидкие кристаллы, образованные дифильными молекулами или ионами ПАВ. Согласно [18], такие спонтанно агрегированные "химические системы" представляют собой ансамбли молекул, которые коллективно образуют в растворе собственную специфическую микрофазу (мицеллу, везикулу, пленку, мембрану, бислой и т.д.), характеризующуюся более или менее определенной организацией на микроскопическом уровне и макроскопическими свойствами [17-19].

Представителями *второй группы* организованных сред являются растворы различных молекул-рецепторов (циклодекстринов, каликсаренов, циклофанов, циклопептидов, кавитандов, карцерандов и т.д.), образующих в пространстве жесткие трехмерные полости. Такие полости выступают в роли "хозяев" (рецепторов) для солюбилизированных органических реагентов или анализируемых молекул – "гостей" (субстратов) [17]. Образующиеся супермолекулярные структуры лежат в основе принципа молекулярного распознавания в аналитической химии. В некоторых случаях, включая протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные реакции и процессы адсорбции веществ или трансформации энергии в возбужденном состоянии, эти молекулы-рецепторы могут также рассматриваться в качестве микропсевдофазы с присущими ей свойствами среды. Следует отметить, что указанная терминология в области организованных систем не является устоявшейся и обсуждается в соответствующих комиссиях ИЮПАК.

В целом, термин *организованные среды* относится к прозрачным, оптически изотропным растворам, в которых в основной массе растворителя (водного или неводного) присутствуют супра- или супермолекулярные системы, образующие собственную микропсевдофазу. Такие организованные среды гомогенны и однофазны в макромасштабе, но микрогетерогенны и двухфазны на наноуровне.

Будучи макроскопически гомогенными и микроскопически гетерогенными, организованные среды могут рассматриваться как что-то среднее между традиционными однофазными и двухфазными системами, содержащими реагенты межфазного переноса. В этом случае солюбилизация в организованных системах может быть представлена как однофазная экстракция, при которой микропсевдофаза играет роль внутреннего экстрагирующего растворителя. Если химическая реакция протекает не в основной массе раствора, а в такой микрофазе, то последнюю иногда называют микрореактором (нанореактором) [19, 20].

Характерные свойства организованных сред

Можно выделить ряд основных признаков организованных сред [11, 21]:

– способность сближать и концентрировать компоненты реакции, причем даже значительно различающиеся по своей гидрофобности;

– многоцентровое и многофункциональное (электростатическое, донорно-акцепторное, ван-дер-ваальсовое, гидрофобное) взаимодействие компонентов или частей микрофазы с солюбилизированным субстратом, среди которых гидрофобное играет доминирующую роль;

– ярко выраженные ориентированная сорбция и эффект полости, при которых геометрическое соответствие хозяина и гостя является определяющим фактором связывания субстрата;

– значительная микрогетерогенность среды внутри микропсевдофазы в направлении от поверхности её раздела с водой к центру, выражающаяся в резком изменении диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и других свойств среды.

Принципиальное отличие организованных сред от обычных водных, неводных или водно-органических состоит в том, что определяющую роль в них играет изменение свойств не основной массы растворителя, а только среды вблизи солюбилизированной частицы, то есть *локальный эффект*. В связи с этим уникальные свойства водной среды, необходимые для приведения в активное состояние гидрофильных компонентов реакции, сочетаются с гидрофобным и ориентирующим микроокружением для неполярных реактантов.

Указанные свойства лежат в основе механизма физико-химического действия организованных сред как на свойства реактантов, так и аналитические реакции, и процессы разделения определяемых веществ. Перечисленные свойства организованных сред во многом подобны таковым для активных центров ферментов, что позволяет провести формальную аналогию между реакциями в организованных средах и биологических системах и назвать первые *биоподобными* [6, 11, 12, 15, 18, 19].

Солюбилизация одного или нескольких участников аналитического процесса в микрофазе организованной системы существенно изменяет их гидрофобные свойства, гидратацию, "жесткость" и конформацию молекул, а, вследствие этого, целый ряд физико-химических свойств, указанных на схеме 1. Происходит изменение характера распределения заряда в молекуле, внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения и электрона, межфазного распределения частиц, растворимости, скорости, направления и состояния равновесия аналитических реакций. В результате может быть достигнуто значи-

Схема.1.
Влияние солюбилизации на свойства и параметры реагентов.

тельное увеличение интенсивности аналитического сигнала, оптимизация спектроскопических, электрохимических и хроматографических параметров, условий электрофоретического разделения и, как следствие, рост чувствительности и селективности аналитических определений [7-16].

Применение организованных сред в анализе

Организованные среды нашли широкое и разнообразное практическое применение в молекулярной и атомной, абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, электрохимических методах анализа, титриметрии, различных вариантах хроматографии, в экстракции, флотации, ультрацентрифугировании, капиллярном электрофорезе и других методах определения и разделения органических и неорганических веществ, а также пробоподготовке [7-16].

В спектроскопических методах анализа основная часть работ (более 800) приходится на *спектрофотометрию*. Показано, что комплексообразование металлов с органическими реагентами в присутствии ионов и мицелл ПАВ может сопровождаться 2-10-кратным увеличением интенсивности поглощения раствора и дополнительным батохромным сдвигом в спектрах на 20-100 нм. Указанные изменения, а также увеличение чувствительности и селективности фотометрических определений связаны с рядом эффектов, вызванных изменением характера гидратации реагентов и хелатов. К ним относятся [8]:

– увеличение числа координируемых ионом металла лигандов реагента;
– сдвиг интервала pH комплексообразования хелата в более кислую область;
– увеличение устойчивости хелатов в водном растворе;
– многоцентровое взаимодействие в системе ион металла-реагент-ПАВ.

В фотометрическом анализе применяют практически только прямые мицеллы ПАВ. В результате улучшены методики определения более 50 металлов, 8 анионов и 30 органических соединений [8].

Люминесцентные свойства органических соединений и хелатов в организованных средах начали изучать значительно позднее, чем фотометрические. Однако, кроме прямых мицелл в флуориметрии, фосфориметрии и хемилюминесценции широко используют также обратные мицеллы, циклодекстрины, каликсарены и микроэмульсии [10]. Достигнутые при этом спектральные эффекты и аналитические результаты оказались более значительными, чем в фотометрии. Максимальное увеличение интенсивности аналитического сигнала достигло 100- и 1000-кратного, а предел обнаружения снизился до уровня нано- и пикограмм [10]. Наиболее интересные результаты были получены в фосфориметрии, так как аналитический сигнал в мицеллах, микроэмульсиях и циклодекстринах стало возможным наблюдать не в замороженных растворах (77 К), а при комнатной температуре [10, 22]. Основными условиями наблюдения фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) являются присутствие "тяжелого" атома и удаление из раствора кислорода [23]. Наиболее интересным вариантом является сенсибилизированная ФКТ, основанная на триплет-триплетном переносе энергии электронного возбуждения, позволяющая существенно улучшить селективность люминесцентных определений [24, 25].

Основные достижения, связанные с применением мицелл и микроэмульсий в пламенной и электротермической атомной спектроскопии, состоят в следующем [8, 9]:

– в 1.5 – 4-кратном увеличении интенсивности аналитического сигнала;
– уменьшении интенсивности фонового сигнала и увеличении селективности;
– упрощении пробоподготовки образцов и уменьшении времени анализа;
– расширении интервала pH и определяемых концентраций ионов металлов.

Необычайно широкое распространение организованные системы, особенно прямые мицеллы и циклодекстрины, получили в различных *методах разделения и концентрирования* веществ. В более чем 800 публикациях описано их применение в качестве модификаторов подвижных и неподвижных фаз в *высокоэффективной жидкостной, тонкослойной, ионной, гель, сверхкритической флюидной, экстракционной, капиллярной газовой, мицеллярной электрокинетической хроматографии и капиллярном зонном электрофорезе* [8, 9, 13-15]. Показано, что время удерживания и селективность разделения определяются следующими параметрами:

– концентрацией и природой ПАВ и циклодекстринов;
– величиной pH и ионной силы раствора;

– величинами констант связывания организованных систем с субстратами.

Применение мицелл и циклодекстринов позволило одновременно разделять гидрофильные и гидрофобные, заряженные и нейтральные, оптически активные и неактивные молекулы, устранить необходимость регенерации колонки и применить электрохимический детектор при градиентном элюировании, осуществлять прямое введение биологических жидкостей в колонку. Следует отметить простоту и эффективность применения мицелл ПАВ в качестве подвижных фаз в ТСХ [26], позволяющего также избежать применение токсичных органических растворителей.

Циклодекстрины, каликсарены, мицеллы и микроэмульсии нашли широкое применение и в *экстракции* веществ. Наиболее интересным в этом плане является метод *мицеллярной экстракции*, основанный на фазовом разделении водной и мицеллярной компонент раствора [8, 27]. При этом фактор концентрирования варьирует в пределах 20-100. Мицеллярная экстракция успешно сочетается с определением, например, фотометрическим [8, 27], хроматографическим [28] или люминесцентным [29] методами. Показана возможность применения для экстракции и трехфазных систем на основе фторсодержащих ПАВ с коэффициентом концентрирования 10^4 [30].

Наиболее важным результатом применения мицелл в капиллярном зонном электрофорезе (КЗЭ) следует считать создание в 1984 году метода мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), объединившей достоинства ВЭЖХ и КЗЭ [31]. Высокая скорость и эффективность разделения как нейтральных, так и заряженных частиц являются причинами его интенсивного развития в настоящее время.

Важное направление в применении организованных сред следует считать модификацию протолитических [8, 32], таутомерных [33, 34] и окислительно-восстановительных [35] свойств органических реагентов.

Перспективы применения организованных сред связаны с синтезом новых типов ПАВ и молекул-рецепторов, содержащих группы определенного функционального действия (комплексообразующего, флотирующего, экстракционного, хирального и т.д.), для селективного связывания ионов металлов, органических соединений, разделения энантиомеров. Другое направление может быть связано с применением микроэмульсий, везикул, пленок Ленгмюра-Блоджетт, по которым имеются пока единичные исследования. Не раскрыты возможности организованных сред в аналитической химии, связанные с использованием переноса электрона и энергии возбужденного состояния молекул, а также мицеллярной экстракции, мицеллярного ультрацентрифугирования, мицеллярной электрокинетической хроматографии, позволяющие развивать гибридные методы аналитической химии.

Литература

1. Саввин С.Б., Петрова Т.В. Журн. аналит. химии. 1987. Т.42. №11. С.1925-1944.

2. Кузнецов В.В. Журн. аналит. химии. 1990. Т.45. №9. С.1704-1718.

3. Будников Г.К., Троепольская Т.В., Улахович Н.А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Наука, 1980. 192 с.

4. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир. 1971. 415 с.

5. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высшая школа, 1977. 280 с.

6. Фендлер Е., Фендлер Дж. Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1973. С.222-361.

7. Hinze W.L. Solution chemistry of surfactants. V.1. Ed. K.L.Mittal. N.Y.: Plenum Press. 1979. P.79-128.

8. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука. 1991. 251 с.

9. Pramauro E., Pelizzetti E. Surfactants in Analytical Chemistry. Application of organized amphiphilic media. Elsevier. 1996. 521 p.

10. Штыков С.Н., Горячева И.Ю. Опт. и спектроск.1997. Т.83. №4. С.698-703.

11. Shtykov S.N. Proc. Intern. Trace Anal. Symp.' 98. Tokyo, 1998. P.173-176.

12. Fendler J.H. J. Membrane Sci. 1987. V.30. P.323- 346.

13. Li S., Purdy W.C. Chem. Rev. 1992. V.92. No.6. P.1457-1470.

14. Пелиццетти Э., Прамауро Э., Минеро К. Журн. Рос. хим. о-ва. 1995. Т.39. №.1. С.129-138.

15. Watarai H. J. Chromatogr. A. 1997. V.780. P.93-102.

16. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №7. С.679-686.

17. Ж.-М. Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск. Наука. 1998. 334 с.

18. Menger F.M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1991. V.30. P.1086- 1099.

19. Holmberg K. Adv. Colloid Interface Sci. 1994. V.51. P.137-174.

20. Pileni M.P. J. Phys. Chem. 1993. V.97. No.27. P.6961-6973.

21. Штыков С.Н. Проблемы аналит. химии: Сб. науч. работ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 1999. С.26-29.

22. Wandruszka R. Crit. Rev. Anal. Chem. 1992 V.23. No.3. P.187-215.

23. Cline Love L.J., Scriles M., Habarta J.G. Anal.Chem. 1980. V.52. P.754-759.

24. Мельников Г.В., Горячева И.Ю., Штыков С.Н. Докл. Акад. наук. 1998. Т.361. №1. С.72-73.

25. Горячева И.Ю., Мельников Г.В., Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №9. С.971-975.

26. Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. J. Planar Chromatogr. Modern TLC. 2000. V.13. No.3. P.182-186.

27. Watanabe H., Tanaka H. Talanta. 1978. V.25. P.585-589.

28. Fröschl B., Stangl G., Niessner R. Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V.357. P.743-748.

29. Горячева И.Ю., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Пономарев А.С. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №8. С.883-887.

30. Igarashi Sh., Kuywa T., Matsuura M., Yotsuyanagi T. Chem Lett. 1994. P.1189-1192.

31. Terabe S., Otsuka K., Ichihara K., Tsuchiya A., Ando T. Anal. Chem. 1984. V.56. No.1. P.111-116.

32. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kleshchevnikova V.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V.90. No.4. P.629-634.

33. Штыков С.Н., Паршина Е.В. Журн. физ. химии. 1994. Т.68. №.1. С.114-118.

34. Штыков С.Н., Малова М.И., Окунев А.В. Проблемы аналит. химии: Сб. научных статей. Изд-во Сарат. ун-та. 1999. С.62-66.

35. Бурмистрова Н. А., Муштакова С.П., Штыков С.Н., Родникова В.Н., Кожина Л.Ф. Изв. АН. Сер. хим. 2000. №8. С.1386-1388.

Поступила в редакцию 21 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). S.N.Shtykov. Organized media – a strategy based on biomimetic principles in analytical chemistry.

During past two decades the liquid organized media have found extremely disperate and numerous applications in different determination and separation methods of the analytical chemistry. The types of the organized media, prerequisites for their appearance, the distinctive biomimetic features, physico-chemical principles for modification of analytical systems and trends in the further application of organized media to the separation, preconcentration, and determination of organic and inorganic compounds are briefly considered.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ МОДЕЛИ ХАББАРДА С БЕСКОНЕЧНЫМ ОТТАЛКИВАНИЕМ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ ТИПА ПОЛОСЫ

© 2000 В.О.Черановский, Т.О.Кузнецова

Методом численной ренорм-группы Вайта изучается зависимость энергии и спина основного состояния модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием на анизотропной треугольной решетке типа полосы, имеющей два узла и один электрон на элементарную ячейку, от величины взаимодействия между ячейками. Показано существование критического значения параметра анизотропии, при котором происходит изменение спина основного состояния.

Сильно коррелированные электронные системы на решетках лестничной топологии представляют значительный интерес как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Эти системы адекватно описывают магнитные характеристики ряда квазиодномерных соединений типа $SrCu_2O_3$, $CuGeO_3$ а также некоторых ион-радикальных солей [1, 2]. Одной из наиболее простых теоретических моделей, описывающих подобные электронные системы, является гамильтониан Хаббарда с бесконечным отталкиванием. Для треугольной решетки типа полосы этот гамильтониан имеет вид

$$\mathbf{H}=\mathbf{P}\sum_{m,\sigma}\Big\{t_1\mathbf{A}_1^+(m,\sigma)\mathbf{A}_2(m,\sigma)+t_2[\mathbf{A}_1^+(m,\sigma)\mathbf{A}_1(m+1,\sigma)+\mathbf{A}_2^+(m,\sigma)\mathbf{A}_2(m+1,\sigma)]+$$
$$+\ t_3\mathbf{A}_1^+(m,\sigma)\mathbf{A}_2(m+1,\sigma)+H.c.\Big\}\mathbf{P}, \qquad (1)$$

здесь P – оператор проектирования на состояния без двукратного заполнения узлов решетки; $\mathbf{A}_i^+(m,\sigma)$ – оператор рождения электрона с проекцией спина σ на i-м узле m-го сегмента (i=1, 2), параметры t_1 и t_2 , t_3, описывают перескоки электронов внутри и между сегментами соответственно.

Несмотря на простой вид гамильтониана (1), его точный спектр известен только для малых решеточных кластеров с числом элементарных ячеек $L\le 6$, а также в пределе сильной анизотропии ($|t_1|>>|t_2|,|t_3|$) [3-5]. В последнем случае для $L>>1$ и электронной концентрации $\rho=\frac{N}{2L}\le 0.5$ (N – полное число электронов) гамильтониан (1) сводится к гейзенберговскому спиновому гамильтониану вида

$$H=-\frac{L|t_2|}{\pi}(2-\mu)\sin(2\pi\rho)+\frac{2t_2^2}{|t_1|}(1-\mu)\left(\rho-\frac{\sin(4\pi\rho)}{4\pi}\right)\sum_{i=1}^{N-1}(\mathbf{S}_i\mathbf{S}_{i+1}-\frac{1}{4})-(N-1)\frac{t_2^2\mu^2}{4|t_1|}, \qquad (2)$$

где $\mu=\frac{t_1t_2}{|t_1|t_2}$, $\mathbf{S}_i$ – спиновый оператор i-го электрона. Очевидно, что при $\mu<1$ спин основного состояния S_0 гамильтониана (2) принимает минимально возможное значение (для четных N $S_0=0$).

Отдельный интерес представляет случай $\mu=1$, $\rho=0.5$. Численные расчеты точного спектра малых решеточных кластеров при положительных значениях параметров t_1 и $t_2=t_3$ показывают существование критических значений параметра анизотропии $\alpha=t_2/t_1$, при которых происходит скачкообразное изменение S_0 между минимальным и максимальным значениями [4]. К сожалению, возможности прямого численного моделирования точного спектра сильно ограничены вследствие его квазивырожденного характера, а также экспоненциального роста размеров матрицы гамильтониана. В настоящей работе для изучения зависимости энергии основного состояния и спина S_0 бесконечной решетки от величины взаимодействия между элементарными ячейками мы использовали численный метод группы перенормировки, разработанный Вайтом [6,7] (infinite algorithm of the DMRG method). За последние годы этот метод стал одним из основных инструментов численного моделирования сильно коррелированных многоэлектронных систем.

Элементарная ячейка треугольной решетки типа полосы, описываемой гамильтонианом (1), в пространстве состояний без двукратного заполнения узлов задается 9 функциями. Вычисления начинались с точной диагонализации кластера из 4 элементарных ячеек (суперблока из 8 узлов) с заданным значением M проекции полного спина на ось z. Затем на каждом шаге итерационного процесса размер суперблока увеличивался на две ячейки. Симметрия задачи не позволяет применить стандартный алгоритм с одной редуцированной матрицей плотности, поэтому на каждой итерации отдельно решались задачи на собственные значения для редуцированных матриц плотности $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ левого и правого блоков соответственно. При этом для построения перенормированного гамильтониана суперблока использовались по n первых собственных векторов $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$, отвечающих наибольшим собственным значениям. Точность вычислений косвенно оценивалась по стандартному критерию ν – максимальному значению частичных сумм собственных значений $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$, отвечающих неучтенным векторам [6,7]. Этот критерий обычно хорошо коррелирует с величиной ошибок из-за использования усеченного базиса в процессе перенормировки. Алгоритм тестировался сравнением результатов численных расчетов энергии основного состояния в расчете на элементарную ячейку ε_0 для решетки с $N = L$ и $\alpha << 1$ с асимптотической оценкой ε_0, полученной с помощью эффективного гамильтониана (2). Для $\alpha = 0.1$ и $\mu = 0.5$ после 100 итераций с 16 оптимизированными состояниями мы получили оценку $\varepsilon_0 \approx -1.00407$ при асимптотической оценке -1.00409. Величина критерия ν в процессе вычислений незначительно колебалась около значения 10^{-5}.

Вследствие скалярного характера гамильтониана (1) в подпространстве с $M = 0$ присутствуют все состояния с различными значениями полного спина S, в том числе и основное состояние. В то же время в подпространстве с $M > 0$ нет состояний с $S < M$ Результаты вычислений в подпространстве $M = 0$ при n=18 для энергии основного состояния в расчете на элементарную ячейку ε_0 как функции α приведены на рис.1. При $\alpha < 0.6$ величина ν была приблизительно равна 10^{-4}, а потом быстро увеличивалась до 0.005. Такое резкое падение точности вычислений, на наш взгляд, косвенно свидетельствует о квазивырождении энергетических уровней в окрестности точки $\alpha = 0.6$, что согласуется с экстраполяционной оценкой $\alpha = 0.63$, начиная с которой решетка переходит в ферромагнитное основное состояние. Для $\alpha > 0.6$ точность вычислений энергии основного состояния значительно возрастает, если используется подпространство с максимальным значением M (для n=18 $\nu \sim 10^{-4}$). Отметим, что вычислительные трудности быстро растут с увеличением числа функций n, используемых для построения перенормированного гамильтониана. Так, для $M = 0$ и n=36 максимальная размерность пространства состояний суперблока за 100 итераций составила 8372. Однако, как показали контрольные расчеты с n=27, 36, общий вид ε_0 как функции α меняется незначительно.

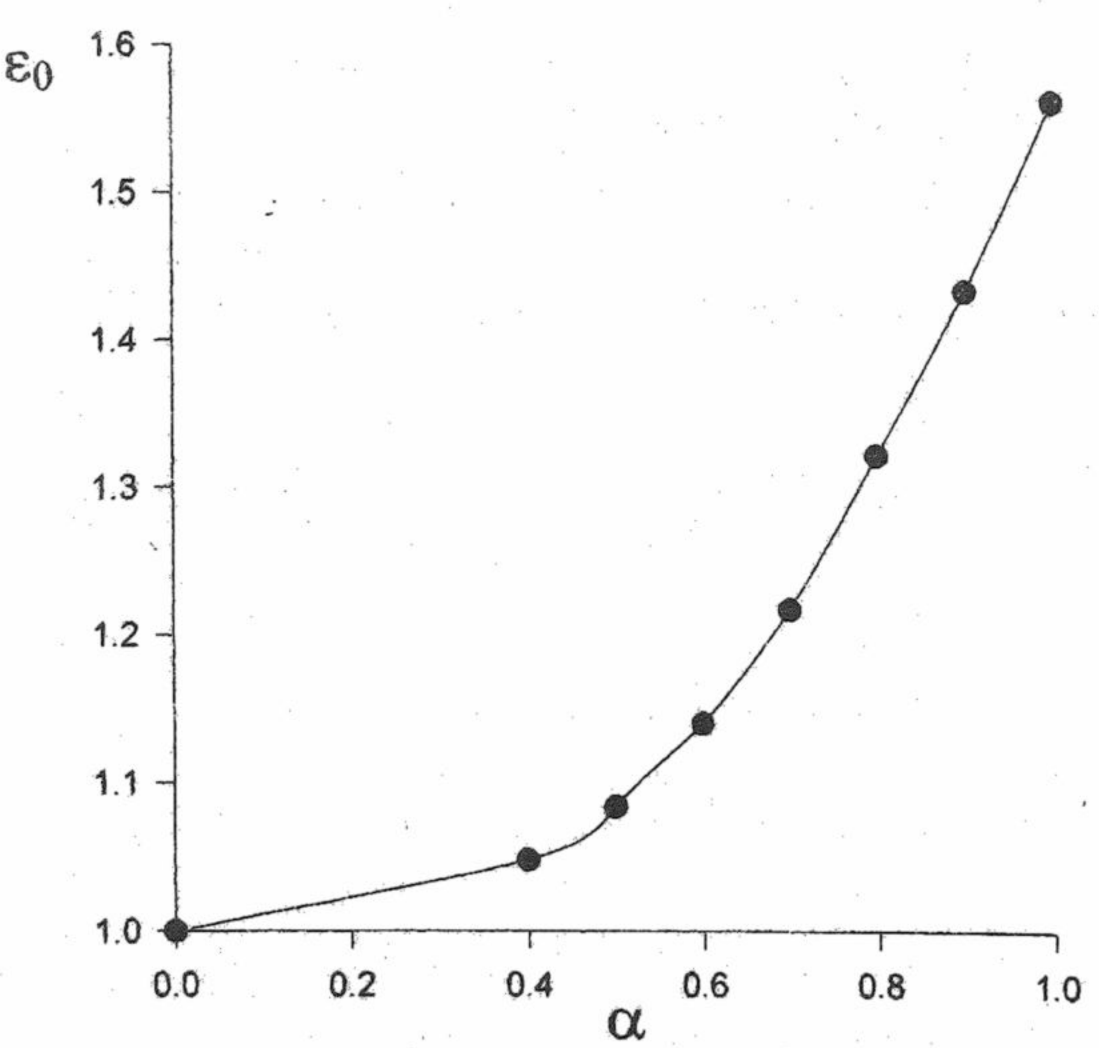


Рис.1. Зависимость энергии основного состояния ε_0 (в единицах t_1) от параметра анизотропии α.

Согласно анализу по теории возмущений, выполненному в работе [4], $\left(\dfrac{\partial\varepsilon_0}{\partial\alpha}\right)_0 = 0$ (при $\alpha = 0$ $\varepsilon_0 = -1$). Можно также показать, что $\left(\dfrac{\partial\varepsilon_0}{\partial\alpha}\right)_{\alpha\to\infty} = \varepsilon'$, где ε' – энергия основного состояния изотропной прямоугольной полосы. Следовательно, в пределе больших α ε_0 линейно зависит от α. Легко видеть, что эти оценки хорошо согласуются с результатами расчета методом группы перенормировки. Для определения спина основного состояния мы провели сравнение результатов расчетов полной энергии нижнего состояния с $M = 0,1$ и $L/2$ ($L = 2m+2$), где m – число итераций, полученных при близких значениях критерия ν. Это сравнение показало, что переход от синглетного к ферромагнитному состоянию происходит при значении α, из интервала (0.64-0.66), что также хорошо согласуется с результатами экстраполяции точных расчетов для малых решеточных кластеров на бесконечную решетку.

Литература

1. Dagotto E. Int. Journ. Modern Phys. 1998, V.12. №29-31. P.2898-2900.

2. Mayaffre H., Horvatic M., Berthier C., Julien M.H., Segransan P., Levy L., Piovesana O. Phys.Rev.Lett. 2000. V. 85, №22. P.4795-4798.

3. Takahashi M. J.Phys. Soc. Jpn. 1982. V.51 №11. P.3475-3487.

4. Cheranovskii V.O., Esenturk O., Pamuk H.O. Phys. Rev. B. 1998. V.58. №18. P.12260-12266.

5. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Krikunov M.V. Int. Journ. Quant. Chem. 2001. V.81. №4. P.253-259.

6. White S.R. Phys. Rev. Lett. 1992. V.69. №19 P.2863-2866.

7. White S.R. Phys. Rep. 1998. V.301. P.187-204.

Поступила в редакцию 13 ноября 2000 г.

Kharkov university bulletin. 2000. №495. Chemical series. Issue 6(29). V.O.Cheranovskii, T.O.Kuznetsova. Ground state of the Hubbard model with infinite electron repulsion on triangular stripe type lattice.

The dependence of the ground state energy and spin on the value of the interaction between cells has been studied for the Hubbard model with infinite electron repulsion on the anisotropic triangular stripe-type lattice having two sites and one electron per unit cell. The existence of the critical value of the anisotropy parameter, at which there is a change of the ground state spin, has been shown.

УДК 544.183:546.41' 16

О ВЫБОРЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ АДЕКВАТНОГО НЕЭМПИРИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛЫ CaF_2

© 2000 О.А.Жикол*, А.Ф.Ошкало*, О.В.Преждо**

На основании результатов неэмпирических квантовохимических расчётов равновесной геометрии и частот нормальных колебаний молекулы CaF_2 показана важность эффектов электронной корреляции и предложен способ построения базисного набора, пригодного для использования в рамках приближения Хартри-Фока. Как критерий качества расчёта, кроме полной вариационной энергии, предлагается использовать значение частоты низкочастотной нормальной моды.

В последнее десятилетие возродился интерес к щелочноземельным фторидам в газовой фазе, то есть в молекулярном состоянии. Это обусловлено, с одной стороны, возросшим технологическим значением фторидов кальция и бария как интерфейсной изолирующей прослойки в различных полупроводниковых устройствах на основе кремния [1], а с другой стороны, бурным развитием вычислительной техники, сделавшим высокоточные квантовохимические расчеты массово доступными.

Адекватное квантовохимическое описание молекулы фторида кальция представляет собой определённую проблему. Дело в том, что до сих пор окончательно не установлены факторы, обусловливающие несколько неожиданную равновесную геометрию этой молекулы (табл.1), несмотря на большое число теоретических работ в данной области [2-8], в которых выдвигались различные гипотезы и проводились достаточно дорогие в смысле вычислительных затрат расчеты.

Таблица 1. Геометрические параметры и частота деформационных колебаний ν молекулы CaF_2 по экспериментальным данным [9]

Длина связи Ca–F, Å	Вал. угол, град	ν, $см^{-1}$
2.10±0.03	140	115

Согласно литературным данным, изогнутая равновесная геометрия, вероятно, обусловлена эффектом Реннера-Теллера; это означает, что молекулу CaF_2 невозможно корректно моделировать в рамках популярного в прикладной квантовой химии приближения Борна-Оппенгеймера. Нам, однако, необходимо распологать относительно недорогим в вычислительном отношении квантовохимическим методом, позволяющим достаточно адекватно моделировать исследуемую молекулу. В настоящей работе определяется критерий адекватности и очерчивается круг подходящих методов.

Большинство усилий исследователей было сосредоточено на попытках воспроизвести нетривиальную равновесную геометрию. Зальцнер и Шлейер [7], используя не слишком большие деконтрактированные базисные наборы, показали, что учёт электронной корреляции в рамках теории возмущений Мёллера-Плессета не приводит к значительному улучшению хартри-фоковских результатов. Сцентпали и Швердтфегер [6] подтвердили вывод Хайеса [3] о том, что изогнутая геометрия может быть получена в неэмпирическом квантовохимическом расчете лишь при условии использования поляризационных функций d-типа для атома кальция; этот факт был связан [3] с ростом перекрывания d-оболочки атома кальция с валентной оболочкой фтора. Хассет и Марсден [10] снова подтвердили этот вывод, установив, что природа поляризационных функций важнее, чем их количество; предпочтительнее компактные (с большими значениями экспонент) гауссовы функции. Этим авторам принадлежит наилучшая доступная сегодня теоретическая оценка параметров молекулы CaF_2: валентный угол 154°, длина связи 2.011 Å, линейное переходное состояние выше по энергии всего лишь на 0.7 кДж/моль.

* НИО ЩГК НТК "Институт Монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина
** Chair for Chemistry, Washington University, Seattle, USA

Использованные методы и программы

Расчеты молекулы CaF_2 выполнялось с помощью неэмпирических квантовохимических программ GAMESS-US [10] и GAUSSIAN95 [11]. Использовались различные, преимущественно небольшие, базисные наборы: от STO-3G до 6-311G*, а также, для сравнения, псевдопотенциальные базисные наборы; практически все инкорпорированы в программу GAMESS.

Применялись следующие квантовохимические приближения: метод Хартри-Фока (HF) и учет электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений Мёллера-Плессета (MP2), причем остовные атомные орбитали были исключены из активного пространства (приближение "замороженного остова").

В целях сопоставления различных методов была выполнена оптимизация геометрии молекулы CaF_2 в базисном наборе ANO DZ (сильно контрактированный набор атомных натуральных орбиталей качества двукратно расщепленного) в рамках различных методов: HF, MP2, конфигурационного взаимодействия с учтом всех одно/двукратновозбуждных конфигураций (CISD), разложения по связанным кластерам с учетом всех двукратных (CCD) и одно/двукратных (CCSD) подстановок, а также популярного варианта функционала плотности B3LYP (Бекке 3-параметрический обмен, Ли-Янг-Парр – корреляция).

Результаты и обсуждение

Необходимость учета электронной корреляции

Лишь в самой новой из известных нам работ [8] исследователи указывают на важность эффектов электронной корреляции, учёт которых, как правило, необходим для правильного воспроизведения геометрии молекулы. Этот вывод подтверждается нашими расчётами геометрических параметров молекулы CaF_2 в базисном наборе ANO DZ, результаты которых приведены в табл.2.

Таблица 2. Геометрические параметры молекулы CaF_2, рассчитанные в базисном наборе ANO DZ

Метод	Длина связи, Å	Валентный угол, град
HF	2.067	180
MP2	2.088	151
CISD	2.074	157
CCD	2.078	180
CCSD	2.080	180
B3LYP	2.079	180

Базисный набор ANO DZ принадлежит к типу "корреляционно согласованных", поэтому плохой хартри-фоковский результат неудивителен. Успех методов MP2 и CISD также вполне предсказуем. Однако неудача методов разложения по связанным кластерам, весьма дорогих в вычислительном отношении, несколько неожиданна. Причиной такой неудачи можно назвать лишь способ параметризации использованного базисного набора (по расчётам CISD атома, катиона и аниона), "неудобный" для других схем учёта электронной корреляции, в том числе и для метода функционала плотности.

Экстенсивные расчеты с использованием небольших базисных наборов (часть результатов приведена в табл.3) показывают, что, во-первых, моделирование молекулы без использования поляризационных d-функций бессмысленно, во-вторых, учет электронной корреляции (в рамках метода MP2) зачастую приводит к значительному улучшению согласия результатов с экспериментальными данными.

Важность эффектов электронной корреляции для исследуемой молекулы можно продемонстрировать на следующей модели.

Рассмотрим систему из трех одноэлектронных функций (молекулярных орбиталей), схематически изображённую на рис.1а. Фактически это фрагмент орбитальной картины линейной молекулы CaF_2. Предположим, что некоторое возмущение, например, изгибание молекулы, преобразует эту систему к изображённой на рис.1b (понижение симметрии приводит к снятию орбитального вырождения). Рассчитаем по известным формулам [12] поправку второго порядка теории возмущений для систем 1a и 1b. Положим, что:

1) расщепление происходит симметрично, то есть $\varepsilon_1+\varepsilon_2\approx 2\varepsilon$;

2) двухэлектронные кулоновские и обменные интегралы не изменяются.

Тогда энергия корреляционной стабилизации при переходе a→b составит

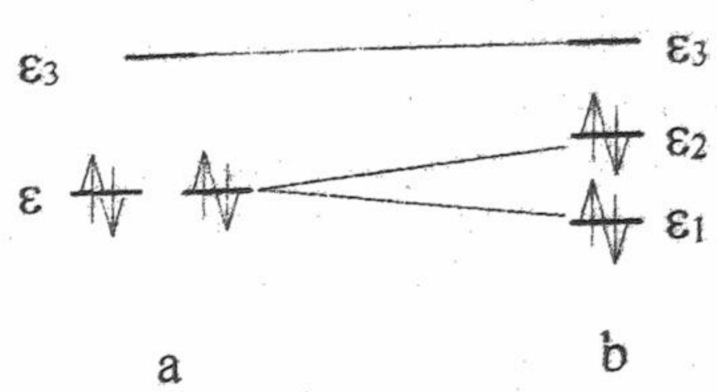


Рис.1. Модельная трехорбитальная система: а) невозмущенная; b) возмущенная.

$$E_b - E_a = \frac{\varepsilon-\varepsilon_2}{(\varepsilon_2-\varepsilon_3)(\varepsilon-\varepsilon_3)}\cdot\langle 23|23\rangle^2 + \frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{(\varepsilon_1-\varepsilon_3)(\varepsilon-\varepsilon_3)}\cdot\langle 13|13\rangle^2 . \qquad (1)$$

Здесь $\langle ij|ij\rangle$ – кулоновские интегралы, имеющие смысл энергии отталкивания электронных распределений однократно заполненных молекулярных орбиталей i и j. В формуле (1) знаменатели положительны и, по предположению 1, ε-$\varepsilon_2\approx\varepsilon_1$-$\varepsilon<0$, поэтому первое слагаемое отрицательно, а второе — положительно. По предположению 2, $\langle 23|23\rangle\approx\langle 13|13\rangle$, теперь можем сопоставить величину слагаемых: $|\varepsilon_2$-$\varepsilon_3|<|\varepsilon_1$-$\varepsilon_3|$, значит, первое слагаемое больше по абсолютному значению. В итоге $E_b-E_a<0$, то есть орбитальная конфигурация, изображенная на рис.1b (конфигурация изогнутой молекулы), сильнее стабилизируется эффектами электронной корреляции.

Таблица 3. Геометрические параметры и частота деформационных колебаний ν молекулы CaF_2, рассчитанные в различных базисных наборах в приближении HF и MP2

Базисный набор	Тип базисного набора[1)]	MP2			HF		
		r(Ca–F), Å	φ, град.	ν, см$^{-1}$	r(Ca-F),Å	φ, град.	ν, см$^{-1}$
MINI	SZ	1.706	180	122	2.108	180	54
MIDI	DZV	1.744	180	141	2.034	180	71
3-21G	DZV	2.150	180	117	2.055	180	79
TZV	TZ	2.218	180	315	2.113	180	81
SBK псевд.	DZV	1.970	180	97	1.939	180	91
HW псевд.	DZV	1.739	180	123	1.736	180	114
3-21G(3d)	DZV*	2.004	142	120	1.979	150	90
TZV(3d)	TZ*	2.069	153	63	2.055	180	53
SBK(3d) псевд.	DZV*	1.613	136	135	1.435	117	269
HW(3d) псевд.	DZV*	1.673	147	154	1.633	146	163

[1)]Обозначения типов базисных наборов: SZ минимальный, DZV дважды валентно расщеплённый, TZ трижды расщеплённый, * с поляризационными функциями.

Влияние базисного набора в хартри-фоковском расчете

Для того, чтобы установить характер влияния базисного набора на рассчитанные в рамках метода HF параметры молекулы CaF_2, нами были использованы несколько смешанных базисных наборов. Их характеристики приведены в табл. 4 и 5, а результаты расчетов – в табл.4. Значение экспоненты гауссианы неконтрактированной d-подоболочки для атома кальция находилось не из вариационного принципа для свободного атома, как в общепринятой схеме, а из условия максимизации перекрывания этой подоболочки с валентными p-орбиталями атома фтора. Примечательно, что оцененное таким образом значение экспоненты (0.4) прекрасно согласуется с величинами, определенными вариационным методом для молекулы CaF_2 в большом базисном наборе [8]: 0.34 в методе HF и 0.38 в методе MP2.

Как следует из данных табл. 3 и 4, воспроизведение параметров молекулы CaF_2 не всегда улучшается с расширением базисного набора, что, как правило, и ставило ранних исследователей в тупик. Хорошее воспроизведение геометрии не влечёт за собой правильного воспроизведения частоты колебаний (в том числе при использовании традиционного множителя 0.89 для пересчёта частот, определённых в приближении Хартри-Фока). Частота деформационных колебаний является, с одной стороны, экспериментально измеримой величиной, с другой — параметром, очень чувствительным к качеству использованного базисного набора. Кроме того, она в наибольшей мере определяет термодинамические свойства вещества. Представляется резонным принять в качестве критерия адекватности квантовохимического расчёта молекулы CaF_2, равно как и для других структурно нежёстких частиц, именно этот параметр.

Таблица 4. Валентный угол и частота конформационных колебаний молекулы CaF_2, рассчитанные в приближении HF в различных базисных наборах

Атом Ca		Атом F базисный набор, см. табл. 5	Вал. угол, град.	Частота, $см^{-1}$
базисный набор	экспоненты d-подоболочек			
(6s16sp)/[1s4sp]	0.4	1	166	29
–"–	–"–	2	180	38
–"–	–"–	3	167	29
–"–	–"–	4	180	40
–"–	–"–	5	180	54
(6s16sp)/[1s4sp]	0.4, 0.1	1	156	91
–"–	–"–	2	169	40
–"–	–"–	3	156	92
–"–	–"–	4	170	35
–"–	–"–	5	180	59
(14s9p)/[9s4p]	0.1355	1	147	146
–"–	–"–	2	156	107
–"–	–"–	3	146	148
–"–	–"–	4	156	107
–"–	–"–	5	180	49
(14s9p)/[9s4p]	0.4, 0.1355	1	139	158
–"–	–"–	2	147	126
–"–	–"–	3	137	159
–"–	–"–	4	148	124
–"–	–"–	5	164	57

В табл.4 базисные наборы упорядочены сверху вниз по увеличению числа вариационных параметров сначала для атома Ca, затем для атома F. Полученные данные дают возможность сделать вывод, что рост эффективной электроотрицательности атома фтора (то есть улучшение базисного набора для этого атома) ухудшает воспроизведение равновесной геометрии молекулы CaF_2. Набор 2 (4s4sp)/[1s2sp] является исключением; это подтверждает расчёт эффективной электроотрицательности (по Малликену) атома фтора в рамках метода HF:

$$\chi=\frac{1}{2}\left(E_{F^+}-E_{F^-}\right). \quad (2)$$

Здесь E_{F+} и E_{F-} – полная энергия частицы, рассчитанная в ограниченном методе HF для открытых оболочек для триплетного состояния F^+ и в ограниченном методе HF для синглетного состояния F^-.

Таблица 5. Эффективная электроотрицательность атома фтора в различных базисных наборах

Номер	1	2	3	4	5
Базис	(4s3sp)/[1s2sp]	(4s4sp)/[1s2sp]	(6s3sp)/[1s2sp]	(6s4sp)/[1s2sp]	(9s5p)/[3s2p]
χ, а.е.	0.2450	0.2795	0.2437	0.2834	0.2989

Наблюдаемая тенденция легко объяснима в рамках известной гипотезы об обратном донировании [6,8], согласно которой изгиб молекулы обусловлен участием в связывании d-орбиталей атома кальция за счёт их взаимодействия с неподелёнными электронными парами атома фтора. Это утверждение можно проиллюстрировать в духе теории валентных связей. Молекула CaF_2 в основном электронном состоянии сильно ионна, причём метод HF, как известно, переоценивает вес резонансной структуры II. Учёт электронной корреляции приводит к частичному заселению низколежащих виртуальных молекулярных орбиталей, в большей степени локализованных на атоме кальция. Это приводит к снижению веса структуры II и повышению веса структуры III.

$$\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{Ca{-}F}} \leftrightarrow \underset{\mathrm{II}}{\mathrm{Ca^{+}\,F^{-}}} \leftrightarrow \underset{\mathrm{III}}{\mathrm{Ca^{-}{=}F^{+}}}$$

Рис.2. Основные валентные схемы для связи Ca–F.

Таким образом, можно утверждать, что существенными факторами, определяющими равновесную геометрию молекулы CaF_2 в квантовохимическом неэмпирическом расчете, являются: 1) степень перекрывания вакантных d-орбиталей атома кальция с валентными p-орбиталями атома фтора; 2) эффективная электроотрицательность атома фтора.

Отметим еще один момент. Общепринятым является мнение о том, что d-подоболочки в базисном наборе атома кальция необходимы для получения в расчёте изогнутой равновесной конформации молекулы [3, 6-8]. Это, согласно вышеизложенному, обусловлено ростом их перекрывания с валентной p-подоболочкой галогена; в коррелированном же расчёте они позволяют более полно учесть угловую корреляцию электронов. Однако при изгибе растет и перекрывание вакантных p-подоболочек металла с валентными орбиталями галогена, поэтому общепринятое мнение ошибочно. Нами построены sp-базисные наборы (хотя и весьма искусственные), в которых молекула CaF_2 характеризуется равновесной геометрией с валентным углом около 90°.

Выводы

Критерием адекватности квантовохимического расчёта молекулы CaF_2, как структурно нежёсткой частицы, следует, кроме полной энергии, принять не равновесную геометрию, а частоту деформационной (то есть низкочастотной) нормальной моды. При использовании приближения Хартри-Фока к базисному набору предъявляются довольно жёсткие ограничения: радиальный максимум первой d-подоболочки атома кальция должен совпадать с радиальным максимумом валентной p-подоболочки атома фтора, что приводит к росту перекрывания этих подоболочек и к росту обратного донирования. Учёт электронной корреляции уже в рамках теории возмущений Мёллера-Плессета зачастую (особенно в случае больших базисных наборов) приводит к качественному улучшению хартри-фоковских результатов и снимает приведенное ограничение. Для достаточно хорошего квантовохимического описания геометрии и частот нормальных колебаний молекулы CaF_2 нет необходимости привлекать дорогие в вычислительном отношении методы расчёта, такие, как CISD или разложение по связанным кластерам.

Литература

1. Masek J., Fach A., John J., Muller P., Paglino C., Zogg H., Buttler W. Nucl. Instrum. Meth. A 377. 1996. P.496-499
2. Гиллеспи Р. Геометрия молекул / Пер. с англ. под ред. Ю.А.Пентина. М.: Мир, 1975. 362 с.
3. Hayes E.F. Bond angles and bonding in group IIA metal dihalides J.Phys. Chem. 1966. V.70, No.11. P.3740-3742.
4. Чаркин О.П., Дяткина М.Е. Геометрия галогенидов элементов II группы Периодической системы. Журн. структ. хим. 1964. Т.5. №3. С.451-454.

5. Andreoni W., Galli G., Tosi M. Structural classification of AB_2 and A_3 molecules from valence electron orbital radii. Phys. Rev. Lett. 1985. V.55, No.17. P.1734-1737.
6. Szentpaly L., Schwerdtfeger P. Which double-octet molecules are bent? Chem. Phys. Lett. 1990. V.170, No.5-6, P.555-560.
7. Salzner U., Schleyer P.R. *Ab initio* studies of the geometries and electronic structure of CaF_2 and $CaCl_2$. Chem. Phys. Lett. 1990. V.172, No.6. P.461-70.
8. Hasset D.M., Marsden C.J. The shapes and bending potentials of monomeric MgF_2 and CaF_2. J. Molec. Struct. 1995. V.346. P.249-263.
9. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. / Под ред. Краснова К.С. Л.: Химия, 1979. 448 с.
10. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. *et al.* J. Comput. Chem. 1993. V.14, P.1347-1363.
11. Gaussian 95, Development Version (Revision F.7), Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1996.
12. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 304 с.

Поступила в редакцию 12 сентября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). O.A.Zhikol, A.F.Oshkalo, O.V.Prezhdo. On the selection of a quantum chemical method for an adequate non-empirical description of CaF_2 molecule.

Basing on the results of the *ab initio* quantum chemical computations of CaF_2 molecule, equilibrium geometry and normal modes, the importance of electron correlation effects is shown and a way to construct the basis set applicable to Hartry-Fock approximation is proposed. In addition to the full variational energy, the low-frequency normal mode eigenvalue is suggested as a criterion of the computation quality.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 541.123

ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ У ЧЕТВЕРНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $K^+, Na^+ \| BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$

© 2000 В.В.Бугаєнко*, Г.Я.Касьяненко*, І.М.Чередник*

Досліджена взаємодія компонентів у четверній взаємній системі з шести солей: тетрафторборатів, хлоридів та гексафторсилікатів калію та натрію. Узагальнені результати термічного фазового аналізу усіх підсистем четверної взаємної системи. Побудована діаграма плавкості та визначений склад низькоплавких сольових сумішей, що мають практичний інтерес.

Сольові розплави на основі галогенідів, тетрафторборатів та гексафторсилікатів лужних металів знаходять використання у кольоровій металургії як електроліти, ефективні іонні розчинники, рафінуючі та модифікуючі флюси [1].

Актуальним є пошук низькоплавких сольових композицій із сукупністю оптимальних фізико-хімічних властивостей шляхом систематичного дослідження плавкості багатокомпонентних фторидно-хлоридних сольових систем за участю тетрафторборатів та гексафторсилікатів, їх фазового складу та характеру взаємодії солей у таких системах. Така всебічна характеристика розплавів необхідна для вибору оптимальних складів багатокомпонентних сольових композицій при їх практичному використанні.

Діаграми плавкості сольових сумішей досліджували візуально-політермічним та диференційно-термічним методами термічного фазового аналізу [2]. Хлориди натрію та калію кваліфікації "х.ч" були попередньо просушені до постійної маси та прожарені протягом трьох годин при 600 °C. Комплексні фториди (KBF_4, $NaBF_4$, Na_2SiF_6, K_2SiF_6) кваліфікації "ч.д.а", які схильні до термічної дисоціації, висушували при 200 °C до постійної маси. Всі вихідні речовини зберігали в ексикаторі над фосфорним ангідридом. Склади сольових сумішей виражені у мол. %. Слід відмітити, що експериментальне дослідження плавкості сольових сумішей даної системи ускладнене термічною нестійкістю тетрафторборатів та гексафторсилікатів калію та натрію при високих температурах, тому частина ізотерм на діаграмі плавкості в високотемпературній області представлена пунктирними лініями.

Склад сольової четверної взаємної системи зображали за допомогою тригранної призми. Поверхня призми включає 9 бінарних, 2 потрійні та 3 потрійних взаємних підсистеми. Діаграми плавкості бінарних підсистем детально досліджені раніше, їх характеристики наведені у табл.1.

Діаграми плавкості простих потрійних та потрійних взаємних підсистем четверної взамної системи зображені на розгортці складу досліджуваної багатокомпонентної системи (рис.1).

Більшість потрійних та потрійних взаємних систем досліджені нами раніше, інформація про потрійні точки зведена у табл.2.

У зв'язку з можливим іонним обміном у потрійних взаємних підсистемах та четверній системі, нами за допомогою термодинамічних розрахунків були підтверджені напрямки обмінних реакцій шляхом обчислення $\Delta G(T)$ та $\ln K_p(1/T)$. Розрахунки проводили у другому наближенні (при допущенні, що $\Delta C_p = const = \Delta C_{p,298}$) за рівнянням:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T\Delta C_{p,298} M_o \text{, та}$$

* Сумський державний педагогічний університет, 40002, м. Суми, вул. Роменська, 87.

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T^o}{RT},$$

де M_o – температурний коефіцієнт, взятий з довідника [10].

Таблиця 1. Характеристика діаграм плавкості подвійних систем

Назва системи	Тип діаграми плавкості	$T_{кр.}$, °C	Склад евтектики або мінімуму твердих розчинів, мол. %	Посилання
$Na_2SiF_6 - K_2SiF_6$	безперервні ряди тв. розч.	750	Na_2SiF_6 – 50	3
$NaBF_4 - Na_2SiF_6$	евтектична	350	Na_2SiF_6 –7.5	4
$KBF_4 - K_2SiF_6$	евтектична	518	K_2SiF_6 –13	2
$NaBF_4 - KBF_4$	безперервні ряди тв. розч.	368	KBF_4 – 12	5
$NaCl - NaBF_4$	евтектична	370	NaCl – 8.5	5
$KCl - KBF_4$	евтектична	482	KCl – 32	2
$NaCl - KCl$	безперервні ряди тв. розч.	658	KCl – 50	6
$Na_2SiF_6 - NaCl$	евтектична	660	Na_2SiF_6 – 35	7
$K_2SiF_6 - KCl$	евтектична	636	K_2SiF_6 – 32	8

Таблиця 2. Характеристика потрійних точок четверної взаємної системи $K^+, Na^+ \| BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$

Назва системи	*T* °C, евт. або мінімуму тв. розч.	Склад, мол. %	Рівноважні тверді фази	Посилання
$K^+ \| BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$	442	KBF_4 – 69.0 K_2SiF_6 – 9.2 KCl – 21.8	KBF_4, K_2SiF_6, KCl	2
$Na^+ \| BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$	337	Na_2SiF_6 – 7.5 $NaBF_4$ – 86.0 NaCl – 6.5	Na_2SiF_6, $NaBF_4$, NaCl	12
$K^+, Na^+ \| Cl^-, SiF_6^{2-}$	574	NaCl – 37.3 K_2SiF_6 – 40.0 KCl – 22.7	Тв. розчини на основі K_2SiF_6, на основі Na_2SiF_6, на основі KCl	6
	592	NaCl – 67.7 K_2SiF_6 – 15.0 KCl – 17.3	Тв. розчини на основі NaCl, на основі K_2SiF_6, на основі KCl	
$K^+, Na^+ \| Cl^-, BF_4^-$	339	$NaBF_4$ – 83.3 NaCl – 5.5 KBF_4 – 11.2	Тв. розчини на основі $NaBF_4$, на основі KBF_4, на основі NaCl	9
	435	NaCl – 17.7 KBF_4 – 65.2 KCl – 17.1	Тв. розчини на основі KBF_4, на основі KCl, на основі NaCl	
$Na_2SiF_6 - NaBF_4 - KBF_4$	≈ 347	Na_2SiF_6 – 7 $NaBF_4$ – 84 KBF_4 – 9	Тв. розчини $Na_2SiF_6 - K_2SiF_6$, тв. розчини $NaBF_4 - KBF_4$	12

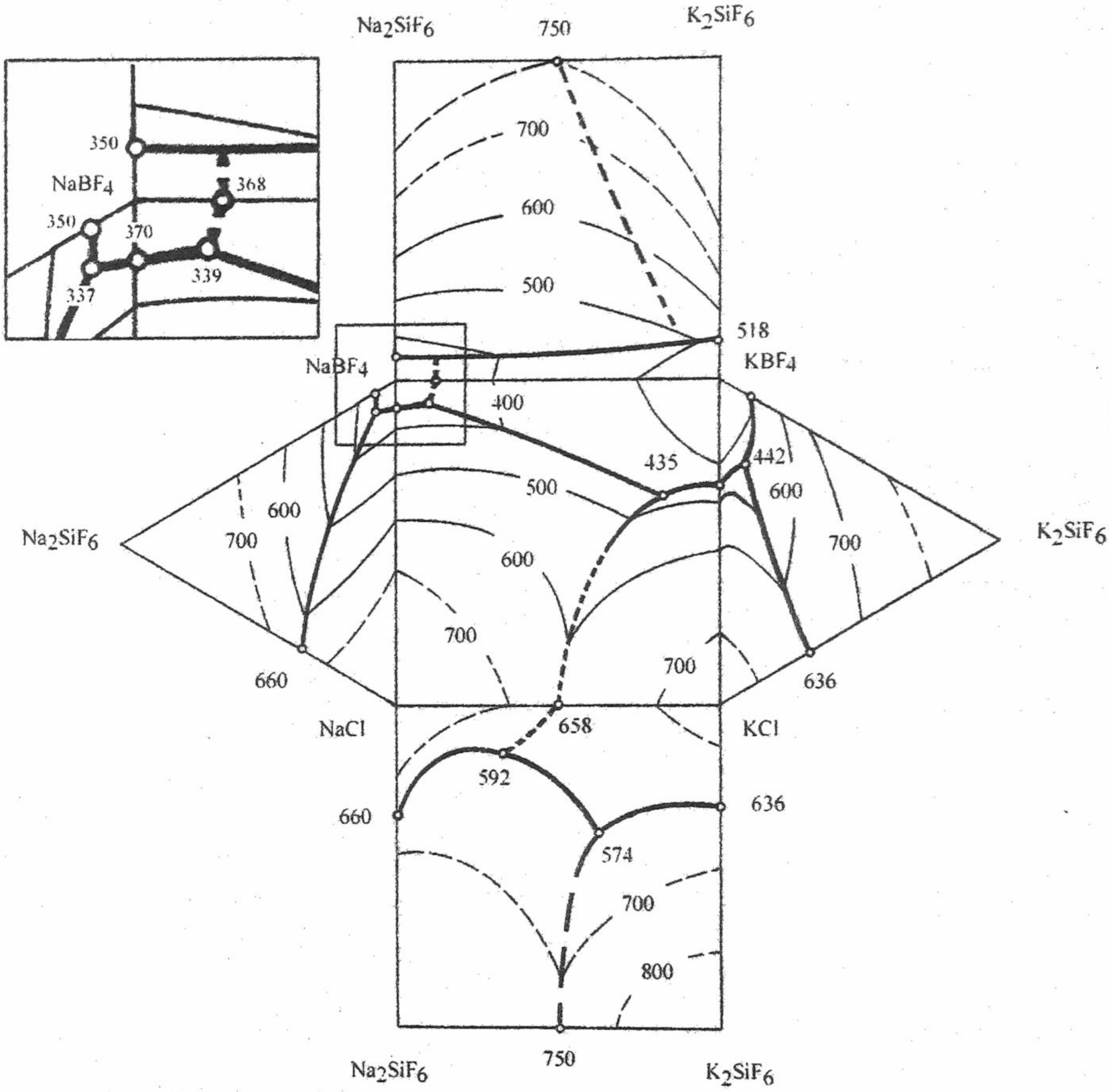


Рис.1. Розгортка призми складу четверної взаємної системи

$K^{+}, Na^{+} || BF_4^{-}, Cl^{-}, SiF_6^{2-}$.

Іонний обмін у багатокомпонентній системі відбувається у таких напрямках:

$$2NaBF_4 + K_2SiF_6 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2KBF_4 \quad (I)$$

$$NaBF_4 + KCl \rightarrow NaCl + KBF_4 \quad (II)$$

$$2NaCl + K_2SiF_6 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2KCl \quad (III)$$

Результати експериментальних досліджень, а саме морфологія діаграм плавлення потрійних систем, підтверджують підсумки розрахунків.

На основі аналізу напрямків іонного обміну було проведено тетраедрацію призми складу, вивчено стабільні перетини і стабільні тетраедри складу. Стабільними, тобто такими, в яких не відбувається іонний обмін, виявилися системи: $KBF_4 - KCl - K_2SiF_6 - Na_2SiF_6$, $KBF_4 - KCl - NaCl - Na_2SiF_6$, $KBF_4 - NaBF_4 - NaCl - Na_2SiF_6$ (рис.2).

Для характеристики плавкості і фазового аналізу четверних підсистем необхідно мати діаграми плавкості усіх потрійних систем, які складають їх поверхню. Тому експериментально нами досліджені два стабільні перетини, які фактично являють собою окремі потрійні системи $KBF_4 - Na_2SiF_6 - NaCl$ та $KBF_4 - Na_2SiF_6 - KCl$, діаграми плавкості яких описані у [12].

З метою уточнення розташування фазових полів (об'ємів) і місцезнаходження найбільш низькоплавких сольових сумішей експериментально досліджено діаграму плавкості нестабільного перетину призми складу $KBF_4 - NaCl - K_2SiF_6$. Поверхня ліквідусу складається з чотирьох полів первинної кристалізації вихідних солей KBF_4, NaCl, K_2SiF_6 і поля кристалізації гексафторсилікату натрію, який утворюється внаслідок протікання реакції обміну (III). Перетинання моноваріантних ліній утворює дві потрійні точки: евтектичну, з температурою кристалізації 408 °С та складом: 32% NaCl, 53% KBF_4, 15% K_2SiF_6 і перехідну з температурою кристалізації 446°С та складом: 23% NaCl, 62% KBF_4, 15% K_2SiF_6. Цей перетин проходить через два стабільні тетраедри: NaCl – KCl – KBF_4 – Na_2SiF_6 і Na_2SiF_6 – K_2SiF_6 – KCl – KBF_4 і через низькоплавку область сольових сумішей поблизу четверної евтектики E_{1356} (рис.2).

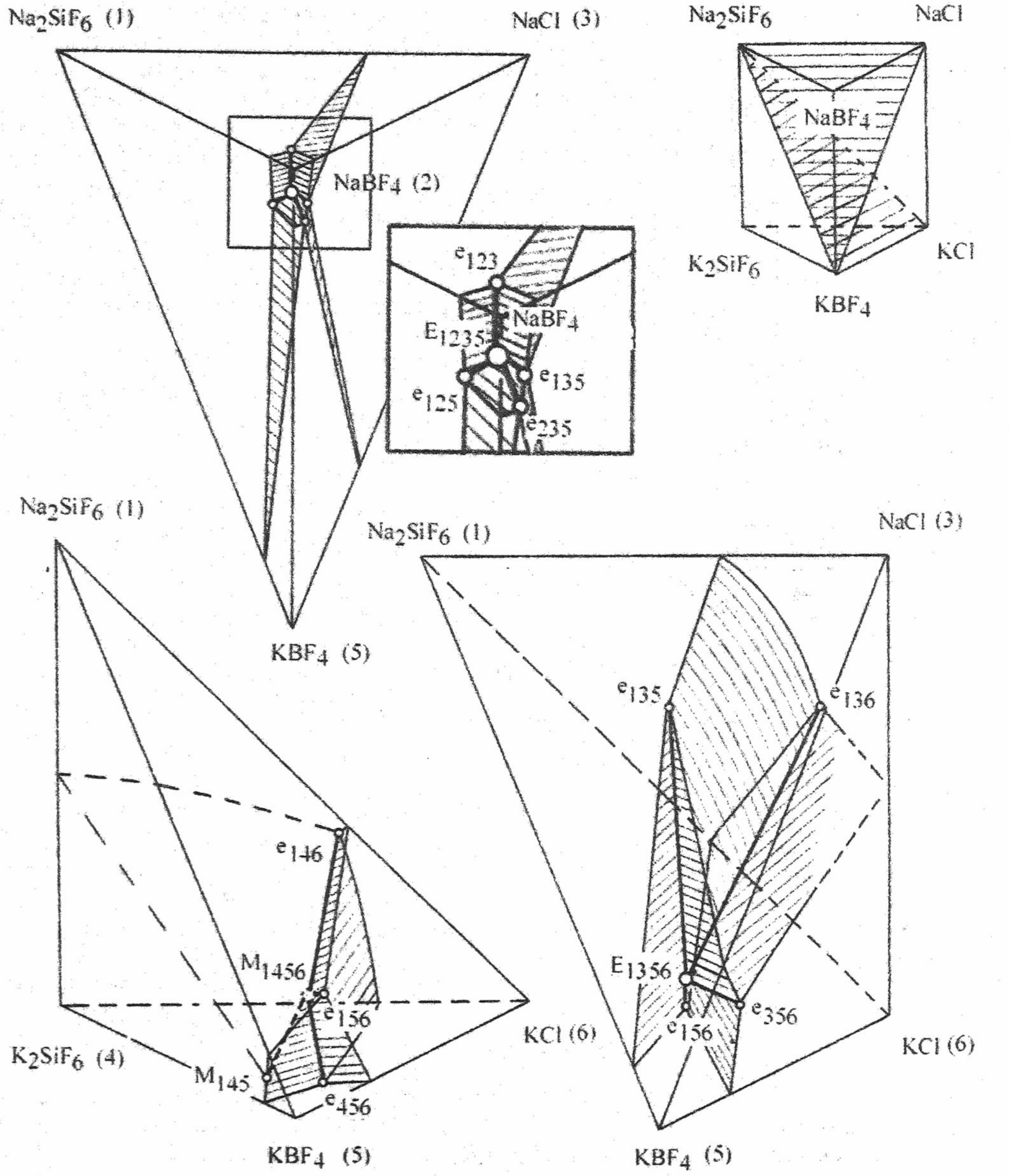


Рис.2. Взаємне розміщення нонваріантних точок та об'ємів (полів) кристалізації компонентів четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$.

Фазовий аналіз четверної взаємної системи проводили послідовно аналізуючи діаграми плавкості трьох простих четверних систем, склад яких виражений за допомогою тетраедрів, і які у призмі складу взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$ виглядають неправильними чотиригранниками (рис.2).

Діаграми плавкості тетраедрів NaCl – KCl – KBF_4 – Na_2SiF_6 та NaCl – $NaBF_4$ – KBF_4 – Na_2SiF_6 досліджені раніше та опубліковані в роботі [12]. Склади четверних евтектичних точок визначені за методикою [11].

Для фазового аналізу системи K_2SiF_6 – Na_2SiF_6 – KCl – KBF_4 були використані діаграми плавкості подвійних і потрійних підсистем (табл.1, 2). З потрійних систем не описана лише система KBF_4 – K_2SiF_6 – Na_2SiF_6. Ця система досліджена частково, у зв'язку з термічною нестійкістю комплексних фторидних іонів вище 500 °C. На діаграмі плавкості визначені два поля первинної кристалізації солей, що відповідають твердим розчинам KBF_4 – $NaBF_4$ та K_2SiF_6 – Na_2SiF_6 і які розділені моноваріантною лінією, на якій є мінімум з температурою 484 °C, та таким складом вихідних солей: Na_2SiF_6 – 7%, K_2SiF_6 – 12%, KBF_4 – 81% (рис.1). На відміну від двох попередніх четверних підсистем, у цій відсутня четверна евтектика внаслідок значного поширення твердих розчинів K_2SiF_6 – Na_2SiF_6. Склад температурного мінімуму з температурою плавлення ≈411 °C визначений наближено з точністю ± 3% (KBF_4 – 56%, Na_2SiF_6 – 15% , KCl – 28%, K_2SiF_6 – 1%).

Інформація такого типу, у формі проекцій тривимірних діаграм плавлення четверних підсистем, разом з характеристиками потрійних та четверних нонваріантних точок та мінімумів твердих розчинів, дозволяє визначити склади найбільш низькоплавких сумішей у багатокомпонентній системі. Тобто немає необхідності проведення детального експериментального дослідження температури плавлення сольових сумішей, які б містили набір усіх вихідних речовин, традиційним методом політермічних розтинів тетраедрів складу, або призми в цілому, четверної взаємної системи.

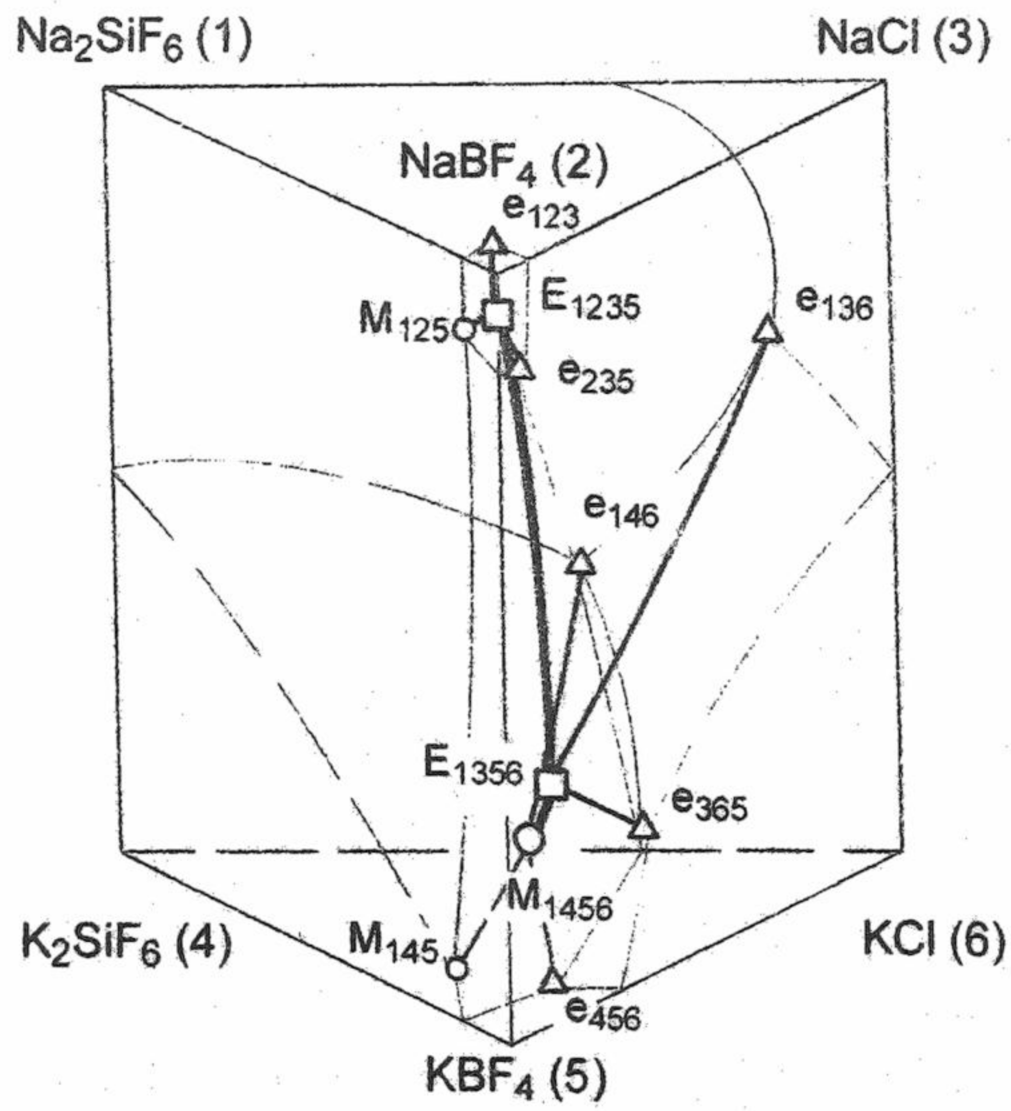


Рис.3. Древо кристалізації евтектик у четверній взаємній системі $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$.

Умовні позначення: **Δ** *– потрійна евтектика;* □ *– четверна евтектика;* O *– мінімум твердих розчинів.*

Внаслідок тріангуляції призми складу, побудови проекцій діаграм плавкості четверних підсистем та розрахунків за методикою [11] встановлено розташування четверних нонваріантних точок, напрямок моноваріантних ліній та розташування фазових об'ємів первинної кристалізації у призмі складу четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$. Розміщення четверних та потрійних точок (евтектичних складів) та мінімумів твердих розчинів показано на рис.3. Четверні евтектичні точки (E_{1235}, E_{1356}) мають генетичний зв'язок між собою та потрійними евтектиками, вираженими через моноваріантні лінії та спільні тверді фази, що кристалізуються у стані евтектичної рівноваги. Поблизу лінії, що з'єднує четверні евтектики (E_{1235}, E_{1356}), розташовані найбільш низькоплавкі сольові суміші. Розташування цієї лінії було з'ясовано за допомогою вивчення діаграм плавкості перетину KBF_4 –NaCl – K_2SiF_6 (рис.2) та перетину KBF_4 – Na_2SiF_6 – NaCl. Склади евтектик на цих двох потрійних системах відповідають двом окремим точкам на лінії, яка з'єднує четверні евтектики E_{1235} і E_{1356} (рис.3).

Таким чином, за результатами аналізу діаграм плавкості подвійних, потрійних та четверних підсистем четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$ з'ясовано, що хімічна взаємодія між компонентами з утворенням більш складних комплексних сполук відсутня. Встановлені напрямки іонного обміну у четверній взаємній системі. Визначено поширення твердих розчинів на основі K_2SiF_6 – Na_2SiF_6, KBF_4 – $NaBF_4$, KCl – NaCl та факт їх розпаду при кристалізації у багатокомпонент-них сольових сумішах. Виявлено температури кристалізації, хіміч-ний та фазовий склад двох четверних евтектик і одного мінімуму у четверній взаємній системі. Встановлений склад низькоплавких сольових компози-цій, що мають прикладний інтерес.

Література

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.

2. Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я. Расплавы. 1992. №6. С.77-78.

3. Мошненко В.М., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Журнал неорганической химии. 1975. Т.20. №4. С.1061-1063.

4. Бугаєнко В.В., Єсипчук Ю.Г. Проблеми хімії. Збірник наукових праць Сумського державного педагогічного інституту. 1997. С.23-27.

5. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я. Проблеми хімії. Збірник наукових праць Сумського державного педагогічного інституту. 1997. С.11-17.

6. Делимарский Ю.К., Чернов Р.В., Голов А.Г. Украинский химический журнал. 1968. Т.34. №9. С.880-889.

7. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я. Украинский химический журнал. 1993. Т.59. №1. С.1136-1141.

8. Делимарский Ю.К., Чернов Р.В., Ковзун И.Г. Украинский химический журнал. 1967. Т.33. №7. С.675-679.

9. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М. Украинский химический журнал. 1998. Т.64. №7–8. С.10-15.

10. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.

11. Бугаєнко В.В. Проблеми хімії. Збірник наукових праць Сумського державного педагогічного інституту. 1997. С.4-11.

12. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я, Чередник І.М. Украинский химический журнал. 2000. Т.66. №1–2. С.21-24.

Поступила в редакцию 15 августа 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). V.V.Bugaenko, G.Ya.Kasjanenko, I.N.Cherednyk. The interaction of salts in a four-component system $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$.

The interaction of salts in a four-component system of six salts – K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-} is investigated. The results of the thermal phase analysis of all subsystems in a four-component system are generalized. The fusion diagram is constructed and the composition of salt mixtures with low melting point that have practical value is determined.

УДК 541.18+539.21

ОБРАЗОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ МЕТАЛЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ СОЛЕЙ СИСТЕМЫ ОКСАЛАТОВ СЕРЕБРА И МЕДИ

© 2000 В.Н.Колесников

Электронномикроскопическое наблюдение порошков оксалатов серебра и меди, полученных осаждением из водных растворов, показывает, что первый состоит из одиночных кристаллов, а второй - из фрактальных агрегатов микрокристаллов. При взрывном разложении, в форме горения, оксалата серебра образуется облако фрактальных кластеров микрокристаллов серебра с размерностью Хаусдорфа $D = 1.4$, а при термическом разложении оксалата меди образуются фрактальные агрегаты микрокристаллов меди с размерностью $D = 1.6$.

При термолизе бинарной солевой системы также формируются кластерные агрегаты микрокристаллов металлов. Таким образом, показано, что хаос быстропротекающего разложения оксалатов серебра и меди сопровождается частичной самоорганизацией продуктов разложения во фрактальные кластеры микрокристаллов металла.

Термическое разложение оксалатов металлов позволяет получать высокодисперсные порошки серебра, никеля, меди, кобальта и других металлов [1]. В зависимости от природы соли и условий ее нагрева, реакция термолиза может проходить в разной форме: медленное топохимическое разложение, горение, или взрывное разложение с детонацией. Как известно [2, 3], для термолиза соли в форме горения или детонации реакция должна быть экзотермической, сопровождаться выделением газообразных продуктов и обладать способностью к самораспространению. Из оксалатов вышеупомянутых металлов только для солей серебра и меди термолиз является экзотермической реакцией с выделением твердых и газообразных продуктов. Для оксалатов серебра и меди полученный твердый продукт разложения – металлический порошок – может существенно различаться по дисперсности и степени агрегации кристаллов.

В данной работе рассматривается процесс образования порошков серебра и меди при термолизе их оксалатов по уравнениям (1) и (2) в форме медленного термического превращения и горения.

$$Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2, \qquad \Delta H^o = -119.1 \text{ кДж/моль} \tag{1}$$

$$CuC_2O_4 \rightarrow Cu + 2CO_2, \qquad \Delta H^o = -21.3 \text{ кДж/моль} \tag{2}$$

При разложении оксалата серебра сравнительно большой экзотермический эффект и образование газообразного CO_2 позволяют реализоваться, в подходящих условиях, всем трем формам протекания реакции. Для оксалата меди тепловой эффект реакции недостаточен для возбуждения горения и детонации, и термолиз протекает по механизму топохимического, сравнительно медленного разложения. Если характеризовать скорость разложения кристалла соли линейной скоростью продвижения фронта реакции, то для топохимического разложения она составит ориентировочно 10^{-9} – 10^{-6} м/с, для горения — 10^{-3} – 10^{-2} м/с и для детонации ~10^3 м/с [2,3]. Из-за такого значительного различия в скорости продвижения фронта реакпии, а следовательно, и для скорости образования атомов металла по (1), условия роста и агрегации кристаллов металла существенно различны. Хотя кинетика и механизм термолиза оксалата серебра изучены достаточно подробно [4,5], структурному состоянию металла, образующегося при быстром разложении, внимания не уделялось, а образование в этих условиях фрактальных кластеров серебра впервые рассмотрено нами в 1998 г. [6].

Обсудим механизм формирования порошка серебра для медленного термического разложения соли и ее горения. Для этого необходимо учесть состояние кристаллов соли и проследить влияние механизма разложения на структурное состояние образующегося порошка. Труднорастворимые оксалаты серебра и меди обычно получают осаждением при сливании водных растворов, содержащих катионы металла и щавелевую кислоту или ее растворимую соль. Образовавшийся порошок оксалата серебра состоит из одиночных кристаллов моноклинной сингонии величиной 1-5 мкм, преимущественно призматического габитуса (рис.1а). При сравнительно медленном (≤ 0.1 град/с) нагреве порошка оксалата серебра на воздухе до $T \approx 470$ К разложение отдельного кристалла соли начинается в нескольких ядрах реакции по топохимическому механизму с образованием впоследствии сростка микрокристаллов серебра, величина которых $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ мкм [4, 6]. Образовавшийся сросток имеет размеры и контуры, адекватные кристаллу соли и, по-видимому, может быть отнесен к перколяционным кластерам [7]. В случае же разложения в режиме горения, самораспространяющаяся реакция приводит к формированию металлического порошка в форме фрактальных агрегатов микрокристаллов серебра.

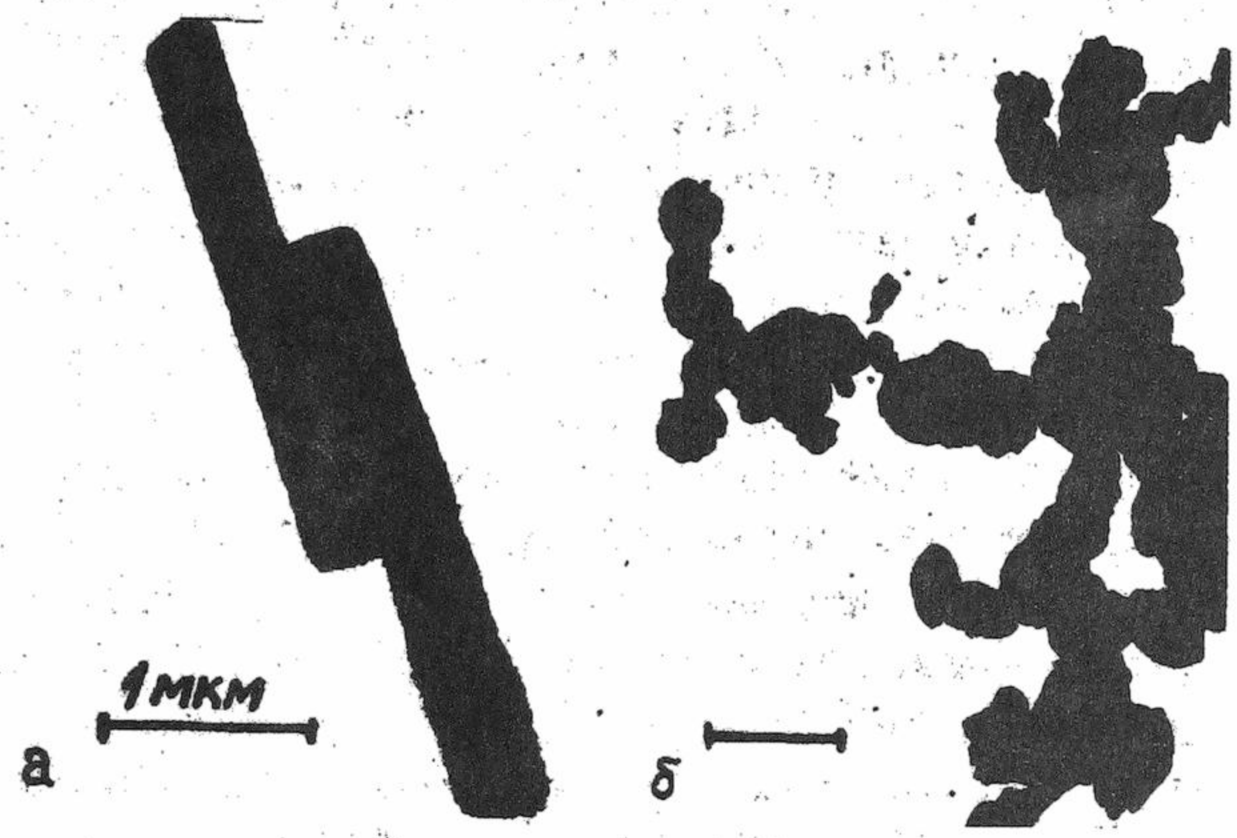


Рис. 1. Кристаллы порошка оксалата серебра (а) и агрегат кристаллов оксалата меди (б).

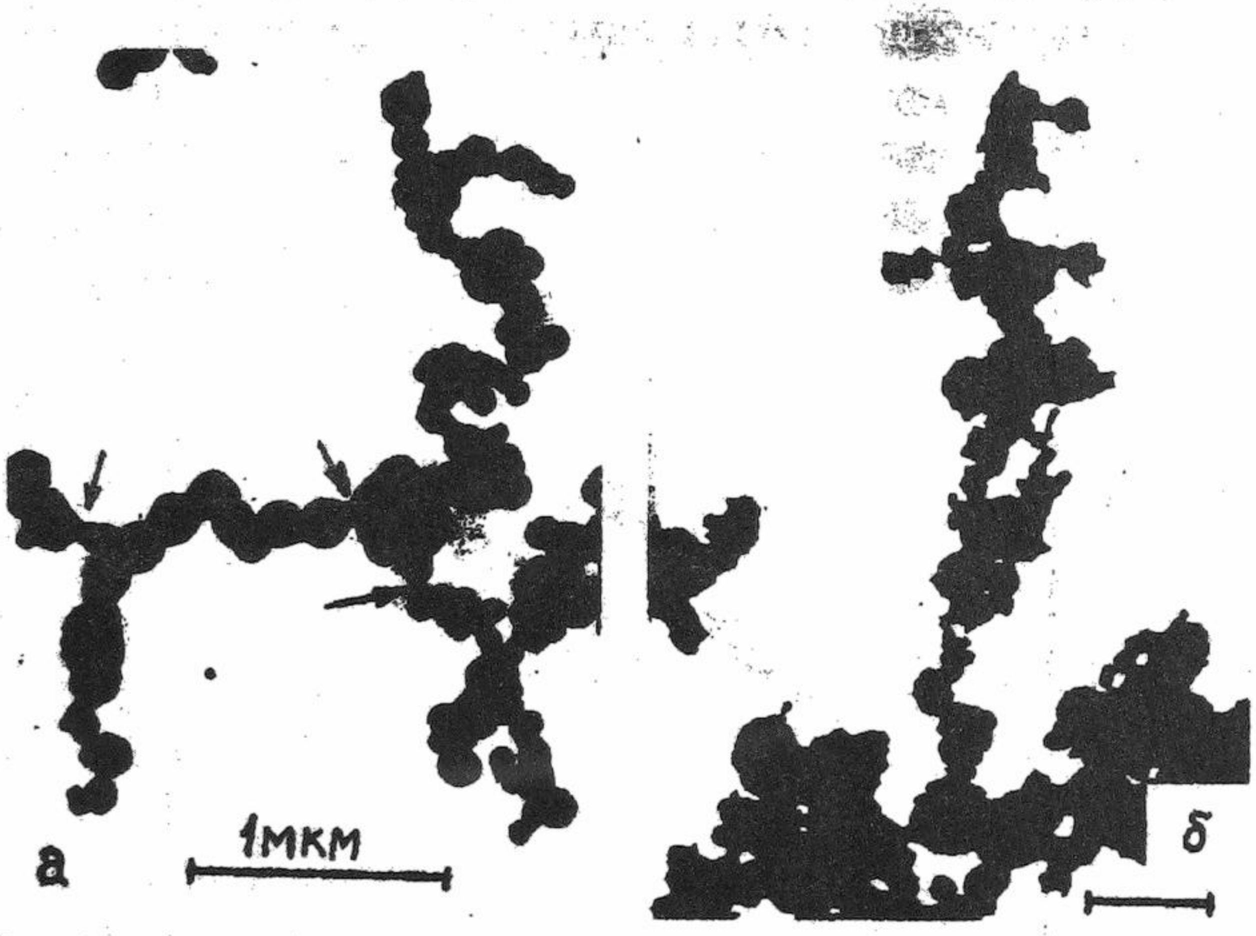


Рис.2. Фрактальный кластер серебра как продукт горения оксалата серебра (а); фрактальный кластер кристаллов меди как продукт термического разложения оксалата меди (б).

Рассмотрим более детально этот механизм формирования порошка серебра. При поджигании раскаленной спиралью небольшого количества (≈ 1 ммоль) соли, локальный быстрый нагрев со скоростью ≈ 100 град/с, приводит к горению соли с образованием облака из агрегатов микрокристаллов серебра, представляющих собой фрактальные кластеры взрывного разложения [6-8]. Как видно из электронномикроскопического снимка, представленного на рис. 2а, фрактальный агрегат серебра представляет собой слегка разветвленную волокнистую систему из первичных частиц, различных по величине, и имеющих ограненную, близкую к округлой, форму. Линейный размер агрегатов примерно соответствует величине кристаллов соли, а общая масса металла адекватна массе металла в кристалле соли. На основании этого можно полагать, что отдельный кластер металла образуется, в среднем, из одного кристалла соли при агрегировании первичных частиц. Величина одной первичной частицы металла составляет в среднем ≈ 80 нм, а их число в кластере ≤ 100.

Механизм формирования такого кластерного агрегата можно представить следующим образом. Как известно [2, 3], горению соли соответствует послойное самораспространение фронта экзотермической реакции. При продвижении фронта вдоль кристалла соли отдельная частица серебра образуется из некоторого объема разлагающегося кристалла соли. Полагая нижним пределом скорости продвижения фронта реакции величину 10^{-3} м/с, можно оценить длительность разложения кристалла соли величиной 1 мкм как 10^{-3} с. Тогда длительность разложения малой части кристалла соли, из которой образуется отдельная частица кластера серебра, составит $\sim 10^{-3}$ с. Поэто-му можно считать, что скорость кристаллизации меньше скорости образования вещества, и в начальный момент металл находится в жидкоподобном состоянии, так как стадия кристаллизации запаздывает.

Косвенно на это указывает близкая к сферической, хотя и ограненная, форма большинства первичных частиц в агрегатах серебра (рис.2а), свидетельствуя в пользу механизма превращения жидкость $\rightarrow$ кристалл.

В момент образования облака, при быстром расширении за счет газообразного CO_2, частицы серебра сталкиваются случайным образом и взаимно припекаются с образованием перешейков. Между некоторыми частицами образуются растянутые перешейки вследствие случайного раздвижения частиц после соприкосновения, что также может служить подтверждением существования промежуточного жидкоподобного состояния металла. На рис.2а отмечены стрелкой такие перешейки. Взаимное припекание может осуществляться и при столкновении закристаллизовавшихся частиц, так как длительность припекания по механизму поверхностной диффузии, в рамках модели припекающихся сфер, достаточно мала (~10^{-5} с при 700 К).

Разветвления агрегатов могут быть результатом соприкосновения кластеров. Фрактальная размерность кластеров определялась по электронномикроскопическим снимкам агрегатов серебра, меди и оксалата меди по методике, изложенной ранне [6, 7]. При наложении на снимок (рис.2а) сетки квадратных ячеек подсчитывается число заполненных ячеек N. Величина кластера R определяется как среднее геометрическое из наибольшей длины кластера и его величины в перпендикулярном направлении. В координатах $\ln N$ — $\ln R$ точки дают прямую, из наклона которой определяется фрактальная размерность (размерность Хаусдорфа) D на основании соотношения $N \sim R^D$. Для серебра $D = 1.4 \pm 0.1$, что заметно меньше, чем у кластеров коллоидного золота и конденсата паров металла, для которых $D = 1.75$ [7, 8]. Меньшая степень разветвленности кластеров взрывного разложения обусловлена ориентированным продвижением фронта реакции вдоль кристалла соли и быстротечностью процесса в условиях дефицита вещества.

Перейдем к рассмотрению термолиза оксалата меди. При осаждении соли из раствора образуются кристаллы величиной 0.2 – 0.1 мкм, имеющие округлую форму без четко выраженного габитуса. В отличие от одиночных кристаллов оксалата серебра, для оксалата меди характерно образование агрегатов при слипании кристаллов в процессе осаждения (рис.1б), которые можно трактовать как фрактальные кластеры осаждения. Они состоят из небольшого числа (≤ 100) кристаллов соли различной величины. На рис.3 представлена зависимость $\ln N$ от $\ln R$, построенная по 50 кластерам, для которой $D = 1.65$. Свойство кристаллов оксалата меди агрегироваться сказывается, в дальнейшем, при термолизе соли, на агрегации образующихся кристаллов меди. Из агрегата кристаллов соли образуется агрегат кристаллов меди. Разложение оксалата меди в соответствии с уравнением (2) идет при $T \geq 530$ К без горения, хотя и довольно быстро, на что указывает узкий пик экзотермического эффекта термограммы. При этом, из одного кристалла соли образуется одна или несколько первичных частиц кластера меди (рис.2б). Величина первичных частиц 0.1 – 0.5 мкм, а их число в агрегатах меньше, чем у серебра. Механизм агрегации для меди, по-видимому, тот же, что и для серебра – взаимное припекание частиц; фрактальная размерность кластеров равна 1.60.

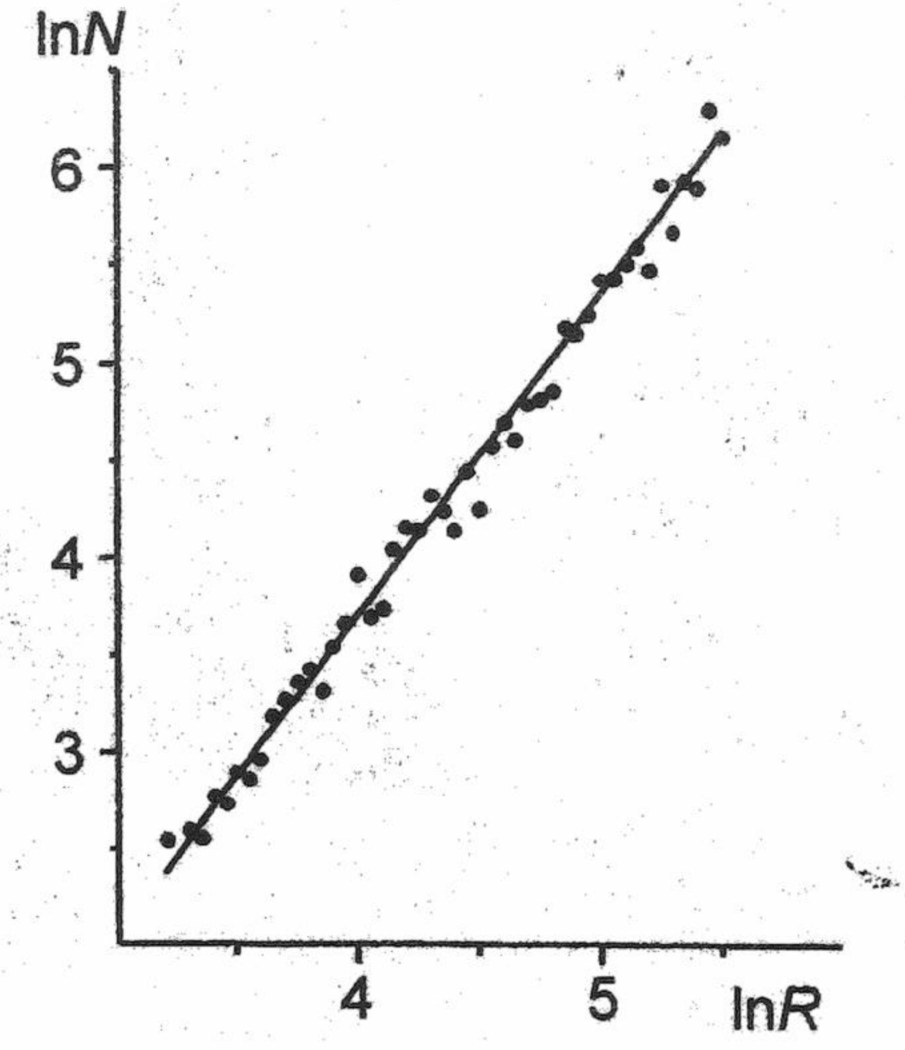


Рис. 3. Зависимость $\ln N$ от $\ln R$ для фрактальных кластеров оксалата меди. $D = 1.65$.

В бинарной системе оксалатов серебра и меди существует небольшая растворимость. По данным термографического анализа она составляет всего несколько мольных процентов с обеих сторон. Поэтому бинарная система, полученная при соосаждении оксалатов, содержит кристаллы твердых растворов, и характер разложения зависит от соотношения компонентов. Для состава системы в интервале 70 –100 мольных процентов оксалата серебра, при поджигании раскаленной спиралью, наблюдается горение с образованием облака кластеров металла, причем устойчивость и величина облака убывают с уменьшением содержания оксалата серебра. При большем содержании оксалата меди разложение проходит спокойнее, без образования облака. В системе Ag – Cu взаимная растворимость невелика [10], и агрегаты металлической системы состоят из более крупных частиц меди и меньших по величине частиц серебра. Взаимное припекание обеспечивает формирование кластеров с фрактальной размерностью 1.4 – 1.6.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях, формируется фрактальная структура порошка металла. На основании вышеизложенного можно считать, что в результате быстропротекающего необратимого процесса разложения соли в открытой системе, образуется неравновесная система микрокристаллов металла, для которой стремление к минимуму поверхностной энергии приводит к самоорганизации в форме фрактальных кластеров.

Литература

1. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1969. 540 с.
2. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИИЛ, 1962. С.38.
3. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. С.204.
5. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С.242.
6. Колесников В.Н. Вестник Харьк. ун-та. 1998. Химия. №2. С.78-81.
7. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
8. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1961. 260 с.
9. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1. М.: ГНТИЧЦМ, 1962. С.31.

Поступила в редакцию 11 октября 2000 г.

Kharkov. University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). V.N.Kolesnikov. Formation of fractal aggregates of metal at thermal decomposition of salts in the system of silver and copper oxalates.

Electronic microscopy of powders of silver and copper oxalates obtained by precipitation from water solutions shows that the former consists of single crystals and the latter consists of fractal aggregates of micro-crystals. At the explosive decomposition, in the form of burning, of silver oxalate, a cloud of fractal clusters of silver micro-crystals with Hausdorf dimension $D = 1.4$ is formed. At the thermal decomposition of copper oxalate fractal aggregates of copper micro-crystals with $D = 1.6$ are formed.

At thermolysis of the binary salt system, cluster aggregates of copper micro-crystals are also formed. Thus it is shown that the chaos of quick decomposition of silver and copper oxalates is accompanied by partial self-organization of decomposition products into fractal clusters of metal micro-crystals.