

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ
МОНОГИДРОКСИДА СТРОНЦИЯ

© 2019 г. В. Н. Беляев^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: yalerij.beljaew2016@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

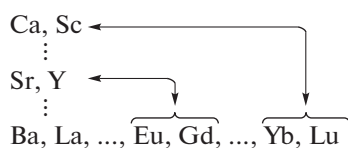
Спектрофотометрическим методом и из физической модели определен для моногидроксида стронция полный набор энергетических характеристик, описывающих диссоциацию ($D_0(\text{Sr}-\text{OH}) = 401.8 \pm 3.0$ кДж/моль), ионизацию ($I_0(\text{SrOH}) = 5.372 \pm 0.042$ эВ) и мощность излучения в видимой части спектра, где находятся наиболее яркие полосы с моментами R_e (ат. ед.) переходов $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ (2.08 ± 0.15) и $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ (1.79 ± 0.13).

Ключевые слова: спектр и энергетические характеристики моногидроксида стронция

DOI: 10.1134/S0044453719110062

Валентная оболочка щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) ns^2 ($n = 3-6$) аналогична редкоземельным лантанидам (РЗЛ) $6s^2$, что предполагает сходство физико-химических свойств (в частности энергетических) этих элементов. Но у них же серьезное отличие, состоящее в незаполненном у РЗЛ компактного (и потому не участвующего в образовании химической связи) $4f$ -остова, а у ЩЗМ он, как у инертных газов, $-(n-1)(s^2p^6)$. Одинаково направленные магнитные моменты неспаренных электронов $4f$ -остова делают его источником сверхсильного магнитного поля, достигающего 1800 Тл в $\text{Eu}^+(4f^7 6s, ^2S_{1/2})$ и расщепляющего вырожденные состояния, происходящие от валентных оболочек РЗЛ.

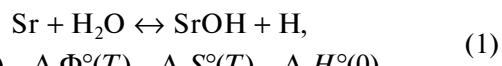
Особенно это сходство проявляется у европия со стронцием [1–3] и иттербия с кальцием [4]. Они образуют цепочку:



В ее горизонтальной части более тяжелые РЗЛ из-за лантанидного сжатия аналогичны легким ЩЗМ, образующим вертикальную составляющую цепочки. В пересечении находятся барий и лантан, первый из которых, будучи ЩЗМ, рассматривается нулевым $4f^0$ -элементом семейства лантанидов.

Изучение подобия ЩЗМ и РЗЛ начато в [1] на спектрах Eu и Sr , Eu^+ и Sr^+ . Оно объяснено на базе внутриатомного эффекта Зеемана. Чтобы применить такой подход к соединениям РЗЛ, необходимы точные данные об их параметрах. Они есть для SrF [5], EuF [6, 7], SrOH^+ [2], EuOH^+ [3], для моногалогенидов и моногидроксидов CaX и YbX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ [4] и ссылки в этой статье).

В данной работе (в продолжение [1–4]) определены энергетические характеристики молекулы SrOH . Для нее, несмотря на исследования разными методами, надежных значений энергии связи, как это ни парадоксально, нет до сих пор. Наиболее значимы в определении $D_0(\text{Sr}-\text{OH})$ работы [8–12]. В них изучено равновесие:



$$K^\circ(T), \Delta_r\Phi^\circ(T), \Delta_rS^\circ(T), \Delta_rH^\circ(0).$$

В [8–11] эта реакция протекала в пламенах $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и изучалась спектрофотометрически, в [12] она исследовалась масс-спектрометрически в ячейке Кнудсена с оксидом стронция и напуском H_2 . В [8–11] парциальные давления $P(\text{Sr})$ и $P(\text{SrOH})$ определялись по интенсивностям линий Sr (460.7 нм) и оранжевых полос (600–612 нм), отнесенных к SrOH [13]. Парциальные давления $P(\text{H})$, значительно превышающие свои равновесные значения, находились по методике Li/LiOH [14], а величина $P(\text{H}_2\text{O}) = P_e(\text{H}_2\text{O})$, отвечавшая в отличие от $P(\text{H})$ равновесию, вычислялась. Из-за отсутствия радиационных характеристик моногидроксида SrOH по его излу-

Таблица 1. Принятые параметры молекулы SrOH (см⁻¹)

Терм	T_{000}	B_{000}	ν_1	$\nu_2(2)$	Литература
$\tilde{X}^2\Sigma^+$	0.0	0.2492032(21)	531.8(10)	361(1)	[16, 17]
$\tilde{A}^2\Pi$	14674.332(2)	0.2539873(27)	544(1)	400(20)	[17]
$\tilde{B}^2\Sigma^+$	16377.505(1)	0.25224(2)	528(3)	397(3)	[16]

Примечание. Характеристическая частота ν_3 принята одинаковой **3700 (100)** см⁻¹ для всех трех термов. В [16] еще определены вращательные константы (см⁻¹): $B_{000} = 0.24921(2) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $B_{000} = 0.25224(2) - \tilde{B}^2\Sigma^+$, $B_{100} = 0.24772(3) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $B_{100} = 0.25067(3) - \tilde{B}^2\Sigma^+$, $B_{01'0} = 0.24859(4) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $B_{01'0} = 0.25134(4) - \tilde{B}^2\Sigma^+$ и параметр центробежного растяжения связи Sr–OH (см⁻¹, $\times 10^7$): $D_{000} = 2.14(3) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $D_{000} = 2.15(3) - \tilde{B}^2\Sigma^+$, $D_{100} = 2.15(9) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $D_{100} = 2.18(9) - \tilde{B}^2\Sigma^+$, $D_{01'0} = 2.19(8) - \tilde{X}^2\Sigma^+$, $D_{01'0} = 2.22(8) - \tilde{B}^2\Sigma^+$. Для $\tilde{A}^2\Pi$ найдено $D_{000} = 2.1735(30)$ [17]. По этим данным подсчитан параметр колебательно-вращательного взаимодействия (см⁻¹, $\times 10^3$) $\alpha_1 = 1.49$ ($\tilde{X}^2\Sigma^+$), **1.57** ($\tilde{B}^2\Sigma^+$) и $\alpha_2 = 0.31$ ($\tilde{X}^2\Sigma^+$), **0.45** ($\tilde{B}^2\Sigma^+$) и параметр $D_{\langle\nu_1\rangle, \langle\nu_2(2)\rangle} \approx 2.3 \times 10^{-7}$ см⁻¹ центробежного растяжения связи Sr–OH для термически средних чисел $\langle\nu_1\rangle \approx 3$ и $\langle\nu_2(2)\rangle \approx 4 + 4 = 8$ термов $\tilde{X}^2\Sigma^+$, $\tilde{A}^2\Pi$, $\tilde{B}^2\Sigma^+$. В работе [16] изучен также спектр SrOD, поэтому ее авторы получили межъядерные расстояния (нм): $r_{000}(\text{Sr–OH}) = 0.2111$ ($\tilde{X}^2\Sigma^+$) и 0.2098 ($\tilde{B}^2\Sigma^+$), $r_{000}(\text{SrO–H}) = 0.0922$ ($\tilde{X}^2\Sigma^+$) и 0.0921 ($\tilde{B}^2\Sigma^+$).

Значение $\nu_1 = 531.8$ см⁻¹ получено из выражения $G_{01}(\nu_1) = \nu_1\nu_1 - \nu_1x_1\nu_1^2 = 531.8\nu_1 - 3.83\nu_1^2$, описывающего четыре колебательных уровня (см⁻¹) с частотой ν_1 и ангармоничностью $\nu_1x_1 = 3.83$ см⁻¹: $G_{01}(\nu_1 = 0) = 0$, $G_{01}(\nu_1 = 1) = 528$, $G_{01}(\nu_1 = 2) = 1048$, $G_{01}(\nu_1 = 3) = 1561$ [17].

Спин-орбитальное расщепление термина $\tilde{A}^2\Pi$ составляет $A = 263.51741$ (34) см⁻¹ [17].

Частота $\nu_2(2) = 400(20)$ см⁻¹ термина $\tilde{A}^2\Pi$ взята с учетом ее близости к значению для $\tilde{B}^2\Sigma^+$.

чению найдены только относительные константы равновесия (1) – $K_{\text{rel}}^\circ(T)$, отражающие ее температурный ход, поэтому $\Delta_r H^\circ(0)$ и $D_0(\text{Sr–OH})$ получены по методу II закона термодинамики (кДж/моль): $D_0(\text{Sr–OH}) = 389 \pm 13$ [8], 397 ± 13 [9, 10] и 415 ± 30 [11]. На основе двух первых значений в справочном издании [5] рекомендована величина $D_0(\text{Sr–OH}) = 389 \pm 20$ кДж/моль. В [12] использовался только метод III закона термодинамики для определения $D_0(\text{Sr–OH}) = 385 \pm \pm 17$ кДж/моль. Значения $\Phi^\circ(\text{SrOH}, \text{г}, T)$ взяты в [15].

На первый взгляд, данные [8–12] не расходятся друг с другом. Однако авторы [8–10] рассматривали оранжевый спектр SrOH состоящим из одной полосы, поэтому фактор $B(T)$, трансформирующий интенсивности $I(\text{SrOH})$ и $I(\text{Sr})$ в относительную величину $P_{\text{rel}}(\text{SrOH})/P_{\text{rel}}(\text{Sr})$, ими находился как:

$$B(T) = \frac{Q(T)}{Q_{\text{Sr}}(T)Q_r'(T)} \times \exp\left[\frac{c_2}{T}(T_{000} + G'_{000}[\nu_1', \nu_2'(2), \nu_3'] - T_{\text{Sr}})\right]. \quad (2)$$

Однако этот спектр является диагональной севквенцией [13, 16], поэтому

$$B(T) = \frac{Q(T)}{Q_{\text{Sr}}(T)Q_{rv}(T)} \exp\left[\frac{c_2}{T}(T_{000} - T_{\text{Sr}})\right]. \quad (3)$$

Перерасчет [8–10] с применением в (3) спектроскопических данных [16, 17] вместо оценок в (2) дает $D_0(\text{Sr–OH}) = 430.5 \pm 7.5$ кДж/моль (2.1 σ). Перерасчет [12] с так же вычисленными $\Phi^\circ(\text{SrOH}, \text{г}, T)$ дает $D_0(\text{Sr–OH}) = 378.8 \pm 1.5$ кДж/моль (2.2 σ). Различие в ≈ 50 кДж/моль служит очень веской причиной снова изучить равновесие (1), чтобы найти точное значение $D_0(\text{Sr–OH})$, отсутствующее в литературе адиабатический потенциал ионизации $I_0(\text{SrOH})$ и радиационные параметры SrOH.

Предыдущий эксперимент [18] с 94 значениями $K^\circ(T)$ дополнен новыми измерениями этой величины (85 точек). Общее число составило 179 значений $K^\circ(T)$ при $T = 2127\text{–}2879$ К ($\Delta T \approx 750$ К). Этот массив еще дополнен измерениями $K^\circ(T)$ по методике синхронного эксперимента, как в [3]. Методика обработки эксперимента тоже отличается от использованной в [18]:

– вместо $f_{\text{Sr}} = 1.80 \pm 0.15$ взято более точное значение 2.03 ± 0.10 , как в [2];

– учитывалась реабсорбция линии Sr(460.7 нм) аналогично [2];

– наряду с методом II закона термодинамики применялся также III;

– использованы спектроскопические данные SrOH (табл. 1), а не оценки.

Для определения $K^\circ(T)$ необходимы радиационные параметры SrOH. Чтобы их получить, воспользуемся подобием в электронной структуре монооксида стронция с его моногалогенида-

Таблица 2. Радиационные характеристики SrCl, SrBr, SrI [19] и SrOH ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$)

Молекула	$\tau_r(B^2\Sigma^+)$, нс	R_e^2, D^2	C	$R_r(5p \rightarrow 5s), D$
SrCl	$38.8 \pm 4.8(2.3\sigma)$	21.1 ± 2.6	0.9441 ± 0.034	10.17 ± 0.63
SrBr	$42.2 \pm 4.5(2.8\sigma)$	20.8 ± 2.2	0.9511 ± 0.022	9.77 ± 0.52
SrI	$46.0 \pm 5.2(2.6\sigma)$	19.6 ± 2.2	0.9675 ± 0.023	8.79 ± 0.50
SrOH	35 ± 5	20.63 ± 3.0	0.9543 ± 0.0047	9.58 ± 0.7

Примечание. В свободном ионе Sr^+ величина $R_r(5p \rightarrow 5s) = 10.3 D$ [19]. Доверительный интервал величины $R_r(5p \rightarrow 5s) = 9.58 \pm 0.7 D$ для SrOH взят с учетом ее значений в моногалогенидах стронция и свободном ионе Sr^+ . Он полностью определяет погрешности в радиационных характеристиках этой молекулы.

ми. Для последних радиационные времена жизни τ_r и моменты R_e перехода $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ известны (табл. 2). Моногидроксид состоит из остова $Sr^{2+}(^1S_0)(OH)^-(^1\Sigma^+)$ с замкнутой оболочкой и электрона, находящегося на локализованной вблизи металла несвязывающей орбитали, поляризованной полем аниона. Этот электрон слабо влияет на связь в Sr–OH, поэтому его переход дает в спектре яркие диагональные секвенции. Основной терм $Sr(OH)(\tilde{X}^2\Sigma^+)$ происходит из $5s$ -орбитали металла. Первые возбужденные $\tilde{A}^2\Pi$ и $\tilde{B}^2\Sigma^+$ возникают при расщеплении его $5p$ -орбитали полем аниона. Они образуют начало ридберговской серии, сходящейся к пределу $Sr^{2+}(OH)^-(\tilde{X}^1\Sigma^+) + e$. Анион $(OH)^-(^1\Sigma^+)$ изоэлектронен $F^-(^1S_0)$ и в объединенном атоме становится им, поэтому изложенное касается и моногалогенидов.

Чтобы воспроизвести в моногалогенидах стронция момент R_e переходов $A \rightarrow X$ и $B \rightarrow X$, авторы [19] использовали для описания несвязывающих орбиталей состояний $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ базис из двух слейтеровских функций Sr^+ :

$$\begin{aligned} |X^2\Sigma^+\rangle &= C|5s\sigma\rangle + (1 - C^2)^{0.5}|5p\sigma\rangle, \\ |B^2\Sigma^+\rangle &= (1 - C^2)^{0.5}|5s\sigma\rangle - C|5p\sigma\rangle, \\ |A^2\Pi\rangle &= |5p\pi\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

В нем $R_e^2(A \rightarrow X)$ и $R_e^2(B \rightarrow X)$ связаны с радиальной частью момента перехода $R_r(5p \rightarrow 5s) = \int_0^\infty \mathcal{P}_{5p}^*(r)er\mathcal{P}_{5s}(r)r^2 dr$ в свободном ионе Sr^+ [19]:

$$\begin{cases} R_e^2(A \rightarrow X) = \frac{1}{3}C^2R_r^2(5p \rightarrow 5s), & (5a) \\ R_e^2(B \rightarrow X) = \frac{1}{3}(2C^2 - 1)^2R_r^2(5p \rightarrow 5s). & (5b) \end{cases}$$

Величины $R_e^2(A \rightarrow X)$ и $R_e^2(B \rightarrow X)$ для SrCl, SrBr и SrI использовались в [19], чтобы из (5a) и (5b) определить C и $R_r(5p \rightarrow 5s)$ (табл. 2). Дрейф их значений для моногалогенидов, как отмечено ав-

торами [19], почти не превышает погрешностей в них, поэтому указанные величины ими считались постоянными. Это подтверждено значением C для SrOH, определенным из отношения моментов переходов $q = R_e^2(B \rightarrow X)/R_e^2(A \rightarrow X) = 0.741 \pm 0.025$ [20]. Корень биквадратного уравнения $C = \{0.5 + 0.125[q + (q^2 + 8q)^{0.5}]\}^{0.5} = 0.9543 \pm 0.0047^1$, полученного делением (5б) на (5a), совпадает с его средним для моногалогенидов – $C = (0.9441 + 0.9511 + 0.9675)/3 = 0.9542$. В качестве $R_r(5p \rightarrow 5s)$ для SrOH тоже взято среднее значение (табл. 2). Из (5a) и (5б), чтобы определить $P(SrOH)$ из $I^\circ(SrOH)$, найдены $R_e^2 = 27.8 \pm 4.0$ и **$20.63 \pm 3.0 D^2$** , вероятности $A_e = (2.75 \pm 0.4$ и **2.83 ± 0.4**) $\times 10^7 \text{ с}^{-1}$ переходов $\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma$ и $\tilde{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+$ и их силы осцилляторов $f_e = 0.38 \pm 0.05$ и **0.158 ± 0.023** :

$$\begin{aligned} P(SrOH) &= \frac{km_e T}{2\pi\hbar e^2 l} \frac{Q(T)}{g_e'' f_e \tilde{\nu}_{000}^3 Q_{rv}'(T)} \times \\ &\times \exp\left[\frac{c_2 T_{000}}{T}\right] I^\circ(SrOH). \end{aligned} \quad (6)$$

Данные по $P(SrOH)$ использовались в расчете $K^\circ(T)$ вместе со значениями $P(Sr)$, найденными по интенсивностям $I^\circ(Sr)$ линии $Sr(\lambda = 460.7 \text{ нм})$:

$$I^\circ(Sr) = 2hc^2 \tilde{\nu}_{Sr}^5 \exp\left[-\frac{c_2 T_{Sr}}{T}\right] A_G[P(Sr)l]. \quad (7)$$

В отсутствие реабсорбции это уравнение становится аналогичным (6):

$$P(Sr) = \frac{km_e T}{2\pi\hbar e^2 l} \frac{Q_{Sr}(T)}{g_{Sr}'' f_{Sr} \tilde{\nu}_{Sr}^3} \exp\left[\frac{c_2 T_{Sr}}{T}\right] I^\circ(Sr). \quad (7a)$$

В случае реабсорбированной линии расчет величины $P(Sr)$ по соотношению (7a) был исходным приближением для ее уточнений. Они завершились совпадением в пределах заданной точности (1%) двух значений $A_G[P(Sr)l]$, одно из которых найдено по уравнению (7) из $I^\circ(Sr)$, а другое – по уточненной величине $P(Sr)$ с учетом

¹ Погрешность в C соответствует неопределенности в q .

Таблица 3. Результаты спектрофотометрического исследования равновесия реакции (1), N – номер съемки, $n_{\text{п}}$ – число пламен, $n_{\text{т}}$ – число точек

N	$n_{\text{п}}$	$\Delta T, \text{K}$	$n_{\text{т}}$	$\langle T, \text{K} \rangle = n / \sum_i (T_i)^{-1}$	$\Delta_r H^\circ(0)$ кДж/моль		$\Delta_r S^\circ(\langle T \rangle),$ Дж/(моль К) II закон
					III закон	II закон	
I	25	2143–2879	31	2466	$93.1 \pm 1.6(2\sigma)$	$64.4 \pm 18.3(2\sigma)$	$25.9 \pm 7.4(2\sigma)$
II	7	2143–2400	22	2217	$95.2 \pm 1.1(2.1\sigma)$	$90.4 \pm 28.2(2.1\sigma)$	$34.6 \pm 12.7(2.1\sigma)$
I–II	25	2143–2879	53	2356	$94.0 \pm 1.1(2\sigma)$	$87.1 \pm 13.5(2\sigma)$	$34.3 \pm 5.8(2\sigma)$
III	25	2143–2879	31	2486	$89.7 \pm 1.1(2\sigma)$	$105.2 \pm 15.2(2\sigma)$	$43.7 \pm 6.1(2\sigma)$
I–III	25	2143–2879	84	2403	$92.4 \pm 0.9(2\sigma)$	$99.4 \pm 11.1(2\sigma)$	$40.2 \pm 4.6(2\sigma)$
IV	25	2127–2876	29	2464	$88.8 \pm 1.2(2\sigma)$	$91.0 \pm 14.6(2\sigma)$	$38.3 \pm 6.0(2\sigma)$
I–IV	25	2127–2879	113	2418	$91.5 \pm 0.8(2\sigma)$	$99.4 \pm 9.6(2\sigma)$	$40.6 \pm 4.0(2\sigma)$
V	25	2127–2876	47	2416	$92.4 \pm 1.2(2\sigma)$	$81.6 \pm 13.3(2\sigma)$	$32.9 \pm 5.5(2\sigma)$
I–V	25	2127–2879	160	2418	$91.8 \pm 0.7(2\sigma)$	$94.0 \pm 7.9(2\sigma)$	$38.2 \pm 3.3(2\sigma)$
VI	3	2240–2751	19	2673	$93.6 \pm 1.7(2.1\sigma)$	$115.3 \pm 24.2(2.1\sigma)$	$45.9 \pm 9.1(2.1\sigma)$
I–VI	25	2127–2879	179	2442	$92.0 \pm 0.6(2\sigma)$	$93.0 \pm 7.2(2\sigma)$	$37.81 \pm 2.95(2\sigma)$

Примечания. Интересны осцилляции значений $\Delta_r H^\circ(0)$, полученных методами II и III законов термодинамики. Они для эксперимента I противоречивы, так как различие ~ 30 кДж/моль. По мере роста статистической представительности (степени рандомизации) экспериментальных данных значения $\Delta_r H^\circ(0)$ рандомизируются настолько полно, что энтальпии, найденные этими методами для всех шести экспериментов, сходятся уже в пределах 1 кДж/моль. Причина разногласия значений $\Delta_r H^\circ(0)$, полученных методами II и III законов термодинамики в эксперименте I, обусловлена ошибкой в дозировке кислорода и воздуха, допущенной автором и обнаруженной им после выполнения фотометрирования спектра. Она касалась, в основном, шести окислительных пламен и повлияла на результаты только метода II закона термодинамики. Ее учет уменьшил разногласие. Оно устранено в ходе роста статистической представительности всех экспериментов, что поучительно в методическом плане. В остальных экспериментах $h_c = 2$ см и $P(\text{H}) = P_c(\text{H})$.

самопоглощения. Полное поглощение $A_G[P(\text{Sr})]$ вычислялось для фойхтовского контура линии $\text{Sr}(460.7 \text{ нм})$ без изотопической и сверхтонкой структур с параметром уширения $a = 1.0$ [21]².

Толщина аналитической зоны пламен $l = 0.57$ см и постоянные k, c, m_e, h, e [5] входят в (6), (7), (7а), но без реабсорбции $K^\circ(T)$ от них не зависит.

Суммы $Q(T)$ по внутренним состояниям SrOH , в частности для $\tilde{B}^2\Sigma^+ - Q'_{rv}(T)$, и волновое число $\tilde{\nu}_{000} = T_{000}$ перехода $\tilde{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+$ вычислены по данным табл. 1 (с примечаниями), в которых употребленные величины выделены жирным шрифтом. Значения $Q(T)$ и $Q_{\text{Sr}}(T)$ [5] использовались в уравнениях (6) и (7), (7а) для расчета $P(\text{SrOH})$, $P(\text{Sr})$, соответственно, а также $\Delta_r \Phi^\circ(T)$. В расчете $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ еще применяли $\Phi^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{r}, T)$ и $\Phi^\circ(\text{H}, \text{r}, T)$, а в расчете $P(\text{Sr}) - \tilde{\nu}_{\text{Sr}}^1 = T_{\text{Sr}}$ для перехода $(5s5p)^1P_1 \rightarrow (5s^2)^1S_0$, вторая радиационная постоянная $c_2 = hc/k$ [5]. Проведены шесть экспериментов (табл. 3), три из которых графически представлены в [18], а остальные – новые. Результаты статистической обработки даны, как для

эксперимента в отдельности, так и вместе с предыдущими.

Фотометрирование спектров в одном из пламен (1Б, рис. 2), эксперимента II сделано на разных расстояниях h_c от сопла горелки, включая короткие < 1.6 см, где $P(\text{H})$ неравновесны.

Фотометрирование спектров в одном из пламен (8Б), эксперимента VI проводилось в присутствии хлора. В зону горения он поступал в виде $\text{CCl}_4(\text{r})$ в количестве до 2.7 об. %. Его добавка снижала температуру этого пламени в пределах 10 К, немного меняла равновесный состав продуктов горения – значения $P(\text{H})$ снижались в пределах $\approx 7.5\%$, и увеличивала время достижения равновесия, но не настолько, чтобы оно не успевало его достичь на 2 см от сопла горелки. В остальных пламенах никаких дополнительных добавок не делалось.

Все эксперименты выполнены в пламенах природный газ–кислород–воздух. Они (числом 25) охватывали интервал $T = 2127–2879$ К. За его пределами устойчивое горение на горелке Меккера нарушалось. Отношение горючее/окислитель максимально варьировалось, поэтому пламена подразделяются на окислительные, стехиометрические и восстановительные. Они образуют изотермические группы, включающие по одному из пламен этих подразделений. Добавление литеры к номеру пламени связано с изменением состава

² В [21] дается значение $a = 1.1$ для $T = 2500$ К, пересчитанное к температуре используемых здесь пламен ~ 2700 К, в которых самопоглощение было наибольшим, но не более 20%.

Таблица 4. Значения $P(H)$ в пламени 1Б на разных расстояниях от сопла горелки

$P(H) \times 10^4$, атм	3.84	2.69	1.47	1.10	0.884	0.844	0.776	0.773
N	2	3	4	5	6	7	8	9
h_c , см	0.43	0.63	0.83	1.03	1.23	1.43	1.63	1.83
t , мс	0.22	0.33	0.43	0.53	0.64	0.74	0.84	0.95
$P(H) \times 10^4$, атм	0.784	0.762	0.780	0.787	0.772	0.780	0.775	0.777
N	10	11	12	13	14	15	16	Равновесие
h_c , см	2.03	2.23	2.43	2.63	2.83	3.03	3.23	∞
t , мс	1.05	1.16	1.26	1.36	1.47	1.57	1.67	∞

природного газа. В первых экспериментах (70-е годы XX века) метана (основной компонент) в нем было ≈ 83 об. % (Саратовское месторождение, пламена с литерой А и без литер), в последующих (80-е годы XX века) ≈ 92 об. % (Ухтинское месторождение, литера Б). В синхронном эксперименте (конец XX и начало XXI века) применялся природный газ Сибирских месторождений, почти полностью (≈ 99 об. %) состоящий из метана. Из-за состава горючего температуры пламен менялись на 70 К. В пламенах достигается термодинамическое равновесие (кроме излучения, необратимо уходящего), включая химическое, чем они выгодно отличаются от водородных.

В [2], чтобы доказать равновесность состава продуктов горения, изучался ход интенсивностей линий Li, Sr и Sr^+ на разных расстояниях h_c от сопла горелки в пламенах с $T \approx 2500$ К, которые были низкотемпературными для реакции с участием $SrOH^+$. Реакция (1) изучена и при более низких температурах, начиная с $T = 2127$ К, когда равновесие достигается за большее время.

В связи с этим отфотометрированы линии Ag (рис. 1а), Li (рис. 1б), Sr и полосы SrOH (рис. 1в) по высоте h_c пламени 1 (1Б). Зависимость $I(Li) = f(h_c)$ изучена также в стехиометрических пламенах 14Б и 15Б (рис. 1б). В них отклонения от равновесия больше, чем в низкотемпературном и окислительном пламени 1 (1Б). Еще рассмотрено, как на ход $I(Li)$ влияет хлор. Из $I(Li) = f(h_c)$ получена зависимость $P(H) = f(h_c)$ (табл. 4), сравненная с аналогичной для водородного пламени [22] с близкой температурой (рис. 2). В нем $P(H)$ выше равновесных даже на дистанциях > 10 см (!) от сопла горелки, тогда как в метановых равновесие наступает через время ≤ 0.8 мс, за которое продукты горения проходят ≤ 1.6 см. Это — главное преимущество метановых пламен перед водородными, обеспечивающее надежные результаты в изучении равновесий с целью получения термодинамических характеристик их участников.

Равновесие (1) изучено в различных условиях как для реакции с участием $SrOH^+$ [2]. В эксперименте III измерены интегральные интенсивности

полос SrOH (600–612 нм) при широкой выходной щели монохроматора ДМР-4. В остальных экспериментах они сканировались узкими щелями. Вследствие всеобъемлющего варьирования характеристик пламен и условий эксперимента, достигнута рандомизация достаточно полная, чтобы систематическая ошибка отдельных экспериментов модифицировалась в статистическую, и тем самым практически не искажалось нормальное распределение значений $\Delta_r H^\circ(0) \rho[\Delta_r H^\circ(0)] = 0.0925/\exp\{1/2 \times [\Delta_r H^\circ(0) - 92.2]^2/4.39^2\}$ всех экспериментов табл. 3 (рис. 3).

Найденная из оптимизации параметров $(\text{кДж/моль})^{-1}$ нормального распределения предэкспонента $A_0 = 0.09251$ близка к ее значению $A_0 = [(2\pi)^{1/2}\sigma_0]^{-1} \approx 0.09085$, полученному из среднеквадратичного отклонения $\sigma_0 = 4.391$. Статистическая обработка результатов метода III закона термодинамики (табл. 3) тоже приводит к близкому значению $\sigma_0 = 4.141$.

Значение σ_0 в ≈ 2 раза меньше σ_0^+ , поскольку для образования $SrOH^+$ из доминирующего в наших пламенах $Sr(OH)_2$ необходима еще энергия $I_0(SrOH)$, близкая к $D_0(SrOH-OH)$. Отсюда флуктуация температуры пламени T статистически варьирует величины в $\exp[-D_0(SrOH-OH)/RT]$ и $\exp\{-\Delta_r^+ H^\circ/RT\}$ в 2 раза сильнее в экспоненте с $\Delta_r^+ H^\circ = D_0(SrOH-OH) + I_0(SrOH) \approx 2D_0(SrOH-OH) \approx 2I_0(SrOH)$, во столько же увеличивая σ_0^+ в законе нормального распределения $\exp[-1/2(\Delta_r^+ H^\circ - \langle \Delta_r^+ H^\circ \rangle)^2/\sigma_0^{+2}]$.

В экспериментах табл. 3 линия Sr и полосы SrOH фотометрировались поочередно на монохроматоре ДМР-4, поэтому выполнено их синхронное фотометрирование (табл. 5), как в [3], для проверки соотношения между случайной и систематической погрешностями в $\Delta_r H^\circ(0)$. Она дает ответ на вопрос: “Включает ли доверительный интервал $\Delta_r H^\circ(0)$ объективно существующее значение этой величины?”. Для этого в трех изотермических пламенах (окислительном 5/2, сте-

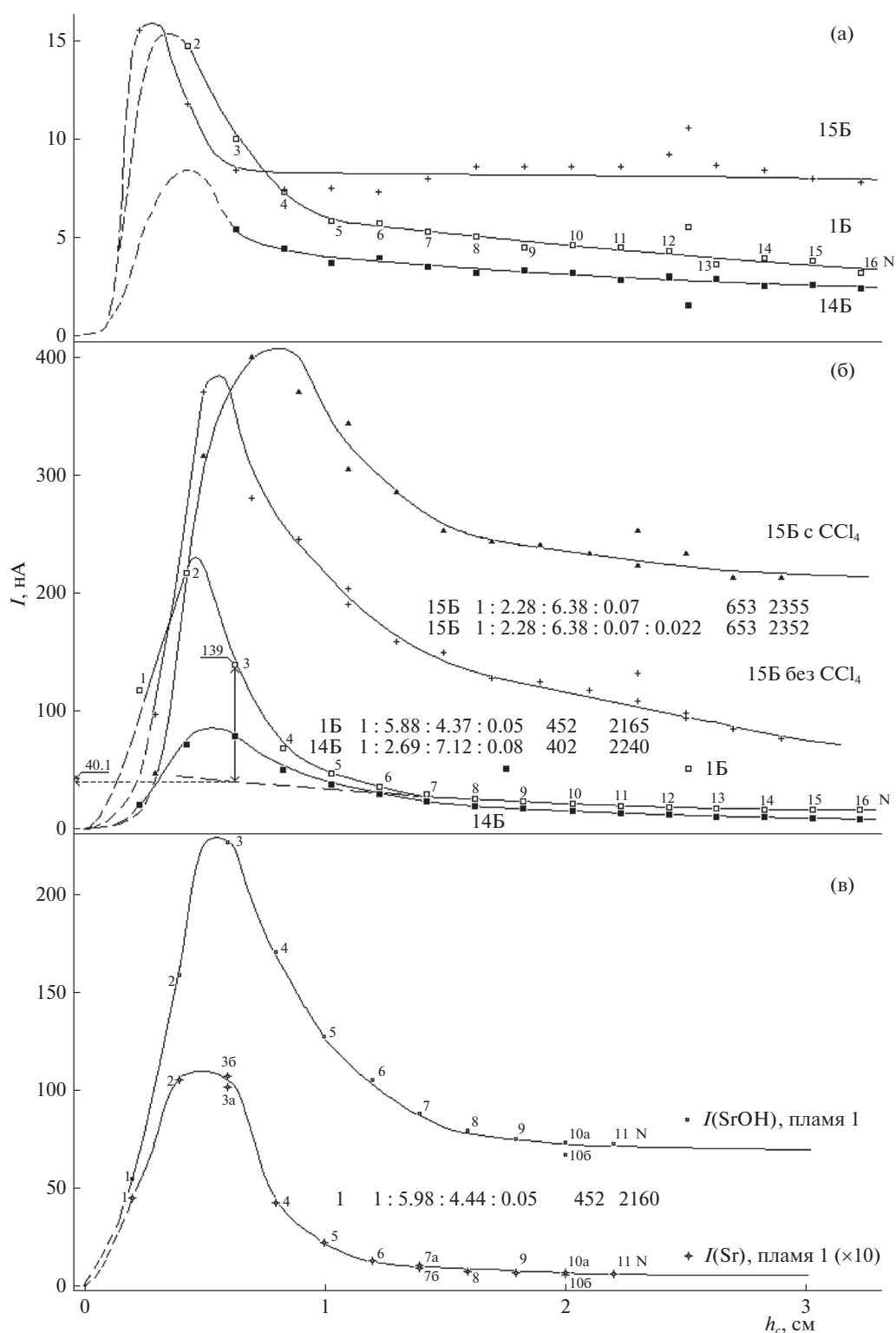


Рис. 1. Зависимости интенсивностей (а — линии Ag(328.1 нм), б — линии Li (670.8 нм), в — линии Sr (460.7 нм) и полос SrOH (606 нм)) от высоты пламени h_c . Приводятся данные в последовательности: идентификационный номер, отношения горючее/ $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$, теплотопери на горелку (Дж/мин), температура (К). (а) Участок зависимости $I(\text{Ag}) = f(h_c)$ при $h_c \geq 1$ см относится к центральной зоне пламени, где его температура постоянна, а небольшой спад $I(\text{Ag})$ связан с диффузией. (б) Интенсивность $I(\text{Li})$ связана с атомарным водородом и отражает его убыль по высоте пламени вследствие рекомбинации, в том числе в присутствии хлора (пламя 15Б). По превышению величины $I(\text{Li})$ над ее экстраполированной на малые значения h_c частью $I_e(\text{Li})$ получены $P(\text{H})$ для центральной зоны пламени, в которой на малых h_c рекомбинационное равновесие не достигнуто. Величина $I_e(\text{Li})$ соответствует равновесным значениям $P_e(\text{H})$, ее ход показан для пламени 1Б пунктиром. Значения $P(\text{H})$ на разных h_c представлены графически на рис. 2 и в табл. 4 для пламени 1Б. (в) Интенсивности $I(\text{Sr})$ и $I(\text{SrOH})$ на разных расстояниях от сопла горелки h_c .

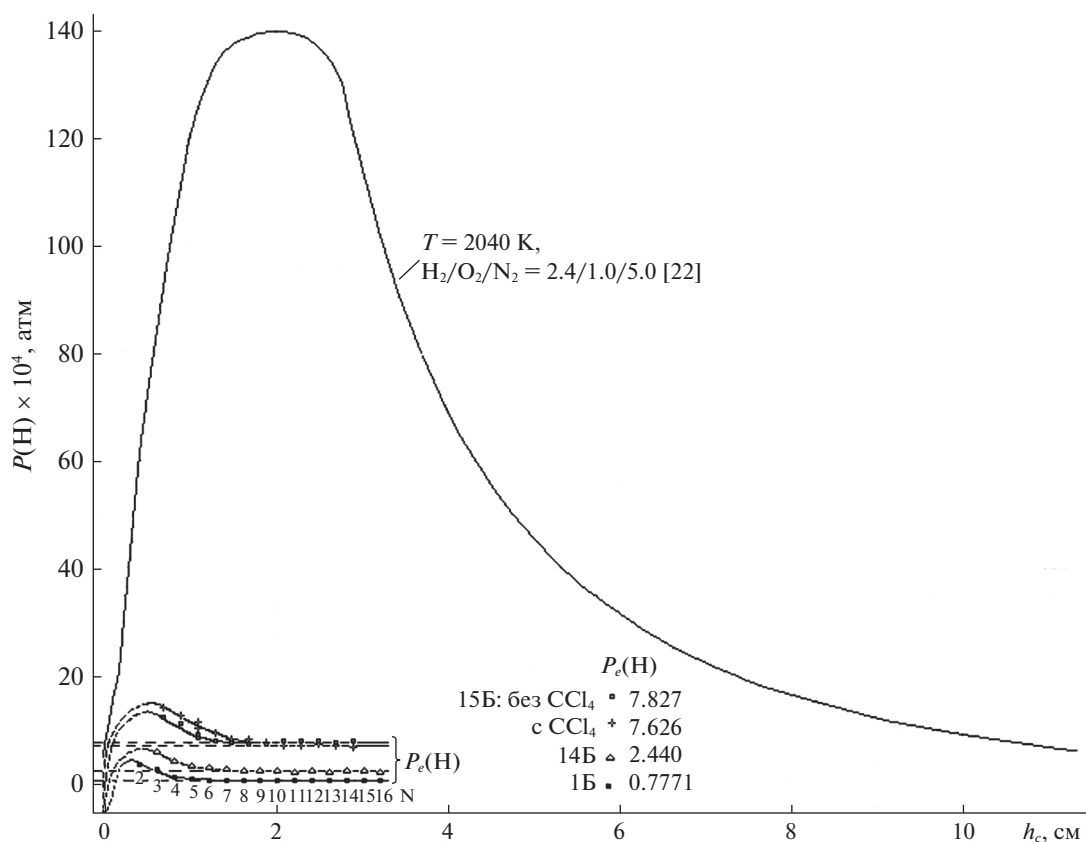


Рис. 2. Парциальные давления атомарного водорода $P(\text{H})$ на разных расстояниях от сопла горелки h_c в низкотемпературных пламенах (окислительное 1Б и стехиометрические 14Б и 15Б). Значения $P(\text{H})$ получены из интенсивностей $I(\text{Li})$ и $I_e(\text{Li})$, графически представленных на рис. 1б, и сравнены с их величинами в восстановительном водородном пламени [22]. Добавка CCl_4 в горючую смесь пламени 15Б (≈ 0.23 об. %) заметно увеличивает время достижения равновесия в нем с 0.6 мс ($h_c = 1.20$ см) до 0.8 мс ($h_c = 1.60$ см).

хиометрическом 17 и восстановительном 18) сканировались полосы SrOH (600–612 нм) на монохроматоре МДР-23 и синхронно фотометрировались три линии. Это Ag (338.3 нм) на монохроматоре ДМР-4, Sr (460.7 нм) и Sr^+ (407.8 нм) на приборе СДМС, переделанном для работы на двух длинах волн одновременно (рис. 4) – смена методики с применением других приборов рандомизирует с ними связанные систематические ошибки и уменьшает их, превращая в случайные. На рис. 4в дан синхронизированный к точке 3 спектр SrOH , примененный в расчете $P(\text{SrOH})$ по уравнению (6). Различие между синхронизированными интенсивностями и измеренными связано в основном с релаксационным понижением количества аэрозоля в ультразвуковом генераторе после подачи газа-носителя. Это видно из дрейфа соразмерных друг другу интенсивностей $I_{\text{син}1}(\text{Ag})/I_{\text{син}5}(\text{Ag}) = 7.70/7.21 = 1.068 \approx 1.067 = 1146/1074 = I_{\text{син}1}(\text{Sr})/I_{\text{син}5}(\text{Sr})$, наибольшего для точек 1 и 5. При нестабильной температуре пламени такой пропорциональности нет.

Данные цифровой фильтрации интенсивности линии Sr (460.7 нм, рис. 4а), измеренной в максимуме спектра SrOH (606 нм, опорная точка 3, рис. 4в), использовались в расчете $P(\text{Sr})$, как описано выше. По значениям $P(\text{Sr})$ и $P(\text{SrOH})$ найдены $K^\circ(T)$ и методом III закона энтальпия $\Delta_r H^\circ(0)$. Она в среднем отличается от общего результата меньше, чем на 2 кДж/моль, что и определяет предел рандомизации результатов экспериментов I–VI (табл. 3).

Систематическая ошибка еще происходит от неопределенностей в силах осцилляторов f_{Sr} и f_e и энтропии $\text{SrOH}(\text{r})$. Последняя определяется параметрами $\tilde{X}^2\Sigma^+$ (табл. 1), среди которых отсутствие ангармоничностей колебаний $\nu_2(2)$ обуславливает в основном их неопределенность. Она оценена через эффективные частоты колебаний для самых заселенных уровней SrOH при температуре эксперимента [2]. Различие между эффективной частотой и гармонической, трактуемое неопределенностью в $\nu_2(2)$, трансформируется в неопределенность значений $\Phi^\circ(\text{SrOH}, \text{r}, T)$.

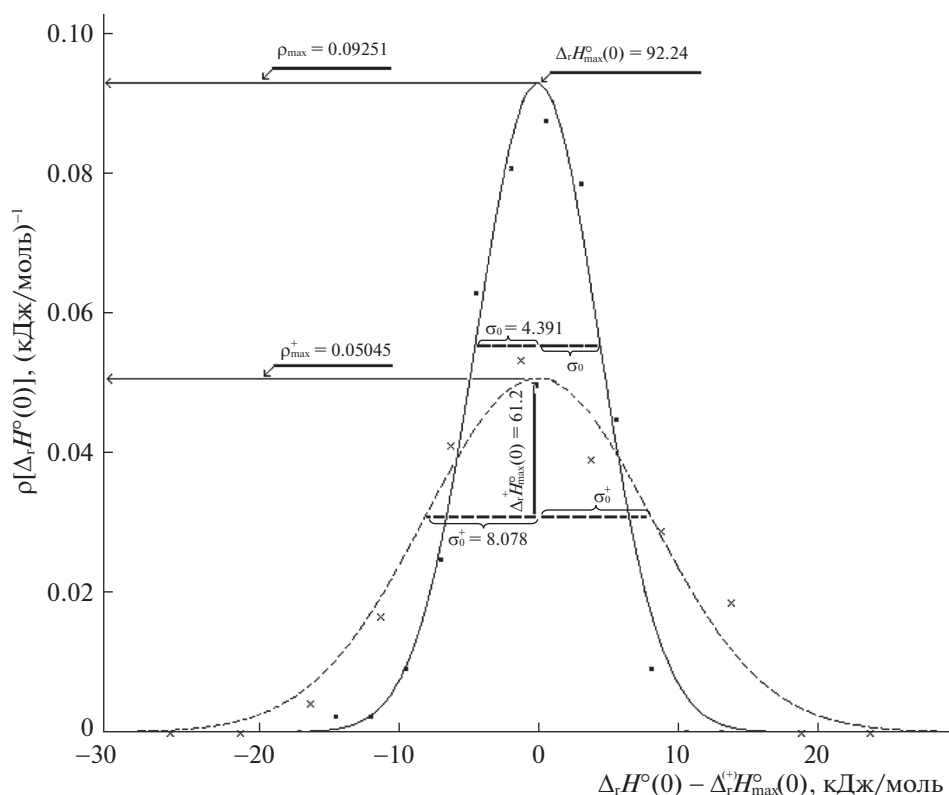


Рис. 3. Статистическое распределение $\rho[\Delta_r H^\circ(0)]$ значений $\Delta_r H^\circ(0)$, полученных методом III закона термодинамики (табл. 3, эксперименты I–VI, точки обозначены ■, их количество 179) в сравнении с подобным для энтальпии реакции с участием SrOH^+ [2] – точки обозначены ×, их количество 98.

Для SrOH^+ оценена частота $\nu_2(2) = 370 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [2]. Доверительный интервал найден с учетом неопределенности эффективного значения $\nu_2(2)$ на самых заселенных колебательных уровнях ($\nu \approx 0-10$) при температурах эксперимента. Полагается, что эффективное значение $\nu_2(2)$ в SrOH , так же

как в SrOH^+ отличается не более, чем на $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ от гармонического, которое известно (табл. 1). Поэтому берем частоту $\nu_2''(2) = 361 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ для SrOH такой, как ее нашли в спектре [16], но с погрешностью $\pm 10 \text{ см}^{-1}$, как оценено для SrOH^+ , а не $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, как в [16]. Соответствующая неопре-

Таблица 5. Результаты синхронного эксперимента в изотермической группе пламен (P_i – парциальные давления, атм, $n = 4$ для H_2O и H , $n = 10$ для Sr и SrOH)

Пламя	T , К	$P_i \times 10^n$				$P(\text{SrOH})f_e \times 10^{10}$, атм	$\Delta_r \Phi^\circ(T)$, Дж/моль К	$\Delta_r H^\circ(0)$, кДж/моль
		H_2O	H	Sr ($a = 1.1$)	SrOH			
5/2	2471	2286	10.79	259.9	16138	2550	27.262	92.6
17	2494	2376	26.64	1295	27631	4366	27.360	97.9
18	2526	2585	54.42	374.4	6605	1044	27.495	90.3

Примечание. Результат синхронного эксперимента (3 точки), III закон: $\Delta_r H_{\text{доп}}^\circ(0) = 93.6 \pm 9.7(4.3\sigma)$.

Общий результат (179 точек + 3 точки), III закон: $\Delta_r H_{\Sigma}^\circ(0) = 92.0 \pm 0.6(2\sigma)$ кДж/моль; II закон ($\langle T \rangle = 2443$ К): $\Delta_r H_{\Sigma}^\circ(\langle T \rangle) = 117.9 \pm 7.2(2\sigma)$, $\Delta_r H_{\Sigma}^\circ(0) = 92.9 \pm 7.2(2\sigma)$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ(\langle T \rangle) = 37.78 \pm 2.94(2\sigma)$. Расчет по данным табл. 1: $\Delta_r S^\circ(\langle T \rangle) = 37.36 \pm 0.42$ Дж/(моль К).

Линия Sr и полосы SrOH отфотометрированы в пламенах, образованных сжиганием смеси состава (л/мин): горючее – 1.30, 2.53, 3.23; воздух – 5.06, 15.13, 14.70; кислород – 4.32, 1.83, 2.27; вода(г) – 0.044, 0.132, 0.128; теплотери на горелку (кДж/мин) 0.661, 1.180, 1.397; состав (об. %) горючего (Западно-Сибирское месторождение): CH_4 – 98.79, C_2H_6 – 0.21, C_3H_8 – 0.12, C_4H_{10} – 0.05, N_2 – 0.70, O_2 – 0.10, Ar – 0.025, CO_2 – 0.005, состав воздуха: O_2 – 21, N_2 – 79.

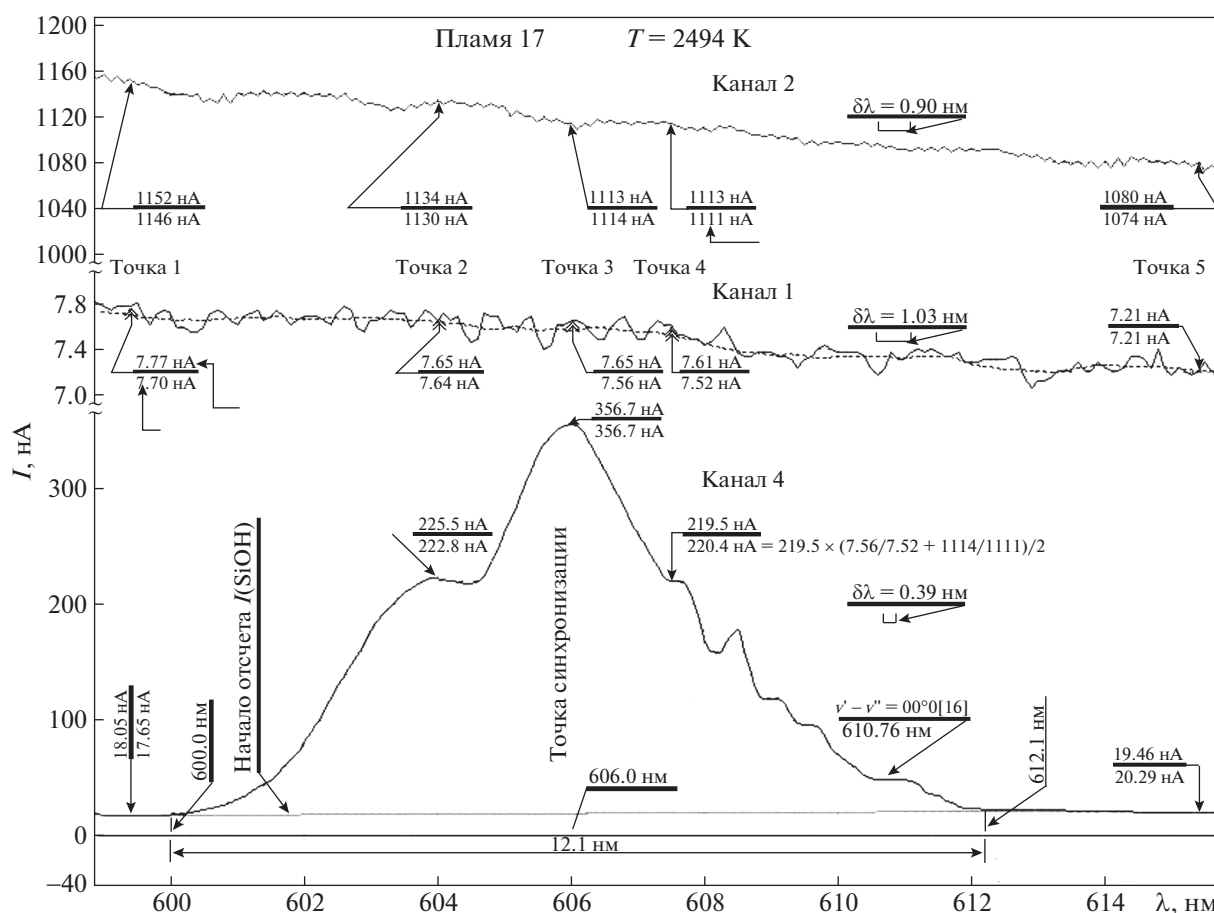


Рис. 4. Диагональная секвенция перехода $\tilde{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+$ молекулы SrOH (канал 4, монохроматор МДР-23, решетка 600 штр/мм, обратная дисперсия 2.6 нм/мм, спектральная ширина щелей 0.39 нм, значения длин волн даны по счетчику МДР-23 без его калибровки и поправки на атмосферу). Эта секвенция, содержащая практически все излучение указанного перехода, сканирована синхронно с фотометрированием линий Sr (460.7 нм, канал 2, монохроматор СД-МС, решетка 1200 штр/мм, обратная дисперсия 1.2 нм/мм, спектральная ширина щелей 0.90 нм) и Ag (338.3 нм, канал 1, монохроматор ДМР-4, кварцевые призмы, обратная дисперсия 4.3 нм/мм, спектральная ширина щелей 1.03 нм). Для монохроматоров МДР-23 и СДМС даны паспортные данные по дисперсии, для ДМР-4 – измеренные автором. (В числителе – измеренный ток ФЭУ, в знаменателе – результат цифровой фильтрации или синхронизации (курсив), нА).

деленность в значениях $\Phi^\circ(\text{SrOH}, \text{г}, T)$ есть $\delta[\Delta_r\Phi^\circ(T)] \approx \pm 0.4$ Дж/(моль К). Но она не влияет на точность метода III закона [хотя $\Delta_r\Phi^\circ(T) = \Delta_r\Phi^\circ_{\text{пост}}(T) + \Delta_r\Phi^\circ_{\text{внут}}(T)$ его уравнение включает] из-за внутримолекулярной части $\Phi^\circ_{\text{внут}}(\text{SrOH}, \text{г}, T) = R \ln Q(T)$, входящей еще в $K^\circ(T)$ через парциальное давление $P(\text{SrOH})$ – уравнение (6). Поскольку $K^\circ(T)$ в III законе термодинамики находится под логарифмом со знаком, противоположным $\Delta_r\Phi^\circ(T)$, то в итоге $Q(T)$ выпадает и остаются параметры только излучающего терма $\tilde{B}^2\Sigma^+ - Q'_{rv}(T)$.

Изученности термов $\tilde{X}^2\Sigma^+$ и $\tilde{B}^2\Sigma^+$ близки (табл. 1), поэтому, взяв $\nu'_2(2) = 397 \pm 10$ см⁻¹, получаем ту же неопределенность в приведенной

энергии Гиббса $\delta\{\Phi^\circ[\text{SrOH}(\tilde{B}^2\Sigma^+), \text{г}, \langle T \rangle]\} = \delta\{R \ln[g'_e Q'_{rv}(\langle T \rangle)]\} \approx \pm 0.38$ Дж/(моль К). Вклад ее в погрешность $\delta[\Delta_r H^\circ(0)] = \langle T \rangle \times \delta\{\Phi^\circ[\text{SrOH}(\tilde{B}^2\Sigma^+), \text{г}, \langle T \rangle]\} \approx 2443 \times (\pm 0.38) \approx \pm 0.9$ кДж/моль. Применяя (8) из [3], находим вклад в $\delta[\Delta_r H^\circ(0)]$ от ошибок в силах осцилляторов f_{Sr} и f_e : ± 1.0 и ± 3.1 кДж/моль соответственно. Полная погрешность метода III закона равна $\sqrt{0.6^2 + 0.9^2 + 1.0^2 + 3.1^2} \approx \pm 3.3$ кДж/моль.

Общим результатом методов II и III законов термодинамики является средневзвешенное значение $\Delta_r H^\circ(0) = 92.3 \pm 3.0$ кДж/моль с обратными погрешностями в качестве весов. Со знаком \pm дана общая погрешность этих методов, как независимых, найденная через накопление обратной дисперсии, в качестве которой взяты ее ошибки

$(\sqrt{3.3^{-2} + 7.2^{-2}})^{-1} = \pm 3.0$ кДж/моль. Значение $\Delta_r H^\circ(0)$ применено для расчета энергии связи $D_o(\text{Sr}-\text{OH}) = D_o(\text{H}-\text{OH}) - \Delta_r H^\circ(0) = 401.8 \pm \pm 3.0$ кДж/моль, где $D_o(\text{H}-\text{OH}) = 494.044 \pm \pm 0.22$ кДж/моль [5].

Ранее из равновесия с участием SrOH^+ определена величина $D_o(\text{Sr}^+-\text{OH}) = 432.87 \pm 2.7$ кДж/моль [2], которая вместе с $I_o(\text{Sr}) = 5.694901(12)$ эВ [5] и полученной здесь $D_o(\text{Sr}-\text{OH})$ дает возможность впервые узнать с высокой точностью адиабатический потенциал ионизации моногидроксида стронция $I_o(\text{SrOH}) = I_o(\text{Sr}) - D_o(\text{Sr}^+-\text{OH}) + D_o(\text{Sr}-\text{OH}) = 5.372 \pm 0.042$ эВ. Со знаком \pm дана погрешность обоих исследований, найденная по правилу накопления дисперсии, в качестве которой взяты ее ошибки $\sqrt{3.0^2 + 2.7^2}/96.48455 = \pm 0.042$ эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев В.Н.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1669.
2. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л.* // Там же. 2012. Т. 86. № 6. С. 1026.
3. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л.* // Там же. 2010. Т. 84. № 11. С. 2019.
4. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С.* // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1429.
5. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание // Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
6. *Дмитриев Ю.Н.* Электронные спектры GdO и EuF : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1988. 147 с.
7. *Kleinschmidt P.D., Lau K.H., Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 1. P. 653.
8. *Гурвич Л.В., Рябова В.Г., Хитров А.Н., Старовойтов Е.М.* // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 2. С. 290.
9. *Gurvich L.V., Ryabova V.G. and Khitrov A.N.* // Faraday Symp. Chem. Soc. 1973. № 8. P. 83.
10. *Хитров А.Н.* Определение энергий диссоциации галоидных и кислородных соединений щелочноземельных металлов методом спектрофотометрии пламен: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1974. 150 с.
11. *Jensen D.E., Jones G.A.* // Proc. Roy. Soc. London. 1978. V. A364. № 1719. P. 509.
12. *Murad E.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4080.
13. *Van der Hurk J., Hollander Tj., Alkemade C.Th.J.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 1973. V. 13. P. 273.
14. *Bulewicz E.M., James C.G. and Sugden T.M.* // Proc. Roy. Soc. London. 1956. V. A235. № 1200. P. 89.
15. *Chase M.W., Jr., Curnutt J.L., McDonald R.A., Syverud A.N.* JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978. V. 7. № 3.
16. *Nakagawa J., Wormsbecher R.F., Harris D.O.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 97. № 1. P. 37.
17. *Brazier C.R., Bernath P.F.* // Ibid. 1985. V. 114. № 1. P. 163.
18. *Беляев В.Н., Лебедева Н.Л., Краснов К.С., Гурвич Л.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 7. С. 834.
19. *Dagdigian P.J., Cruse H.W., Zare R.N.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 6. P. 2330.
20. *Лебедева Н.Л., Беляев В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 6. С. 27.
21. *Hinnov E., Kohn H.* // J. Opt. Soc. Amer. 1957. V. 47. № 2. P. 156.
22. *Friswell N.J., Jenkins D.R.* // Combustion and Flame. 1972. V. 19. P. 197.