

ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ  
ФИЗИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

ТОМ

65

ВЫПУСК

12



«НАУКА»

1991





АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ЖУРНАЛ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65

Декабрь 1991

Вып. 12

Москва

«Наука»

УДК 537.36

© 1991 г.

*Дыдышко П. И.*

**ТЕРМОЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ  
В КАПИЛЛЯРНЫХ АНИЗОТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Сформулирована научная гипотеза и установлено существование термоэлектрокинетического явления в капиллярных системах, находящихся в анизотермическом состоянии. Показано, что под воздействием градиента температуры ( $\nabla T$ ) в двойном электрическом слое возникает разность электрических потенциалов в направлении  $\nabla T$ , которая вызывает поток электролита. При физическом моделировании на различных объектах (грунты, волокнистые материалы, цилиндрические и щелевые капилляры) измерены значения трех взаимосвязанных параметров этого явления и установлены количественные зависимости между ними. Проведено сравнение с экспериментальными данными. Показана научная и практическая значимость открытия термоэлектрокинетического явления в капиллярных системах, дополняющего электрокинетические эффекты.

Вода в жидкой фазе, покрывающая пленкой поверхность твердого тела (стенки капилляра), в соответствии с известной закономерностью тепло-массопереноса [1], перемещается из влажной зоны в более сухую и из теплой в холодную. При этом количество перенесенной влаги пропорционально градиентам влажности ( $\nabla w$ ) и температуры  $\nabla T$ . Роль  $\nabla T$  в этом процессе при определенных условиях может быть преобладающей. Например, в куске мяса при жарке на сковороде жидкость, преодолевая силу тяжести, поднимается наверх, разливаясь здесь лужицей. На кончиках ворси-

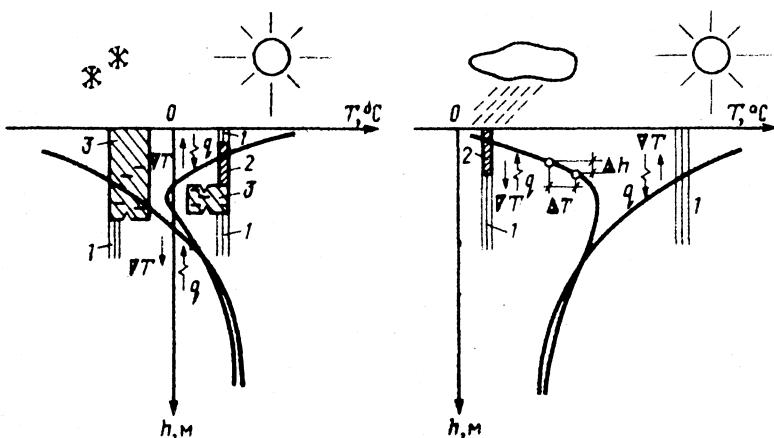


Рис. 1. Схемы распределения температуры грунта по глубине и направленности градиентов температуры ( $\nabla T$ ) и потоков влаги ( $q$ ) по временам года: 1, 2 — соответственно маловлажные и переувлажненные грунты; 3 — мерзлые грунты

нок меха в отсыревших зимних ботинках, поставленных под горячую батарею отопления, скапливаются капельки воды, которые можно поймать на пальцы, засунутые внутрь для проверки. В промерзающих связных грунтах (почвах) экспериментально установлено влияние  $\nabla T$  на количество миграционной влаги и интенсивность пучения [2—4]. Наблюдаемое движение влаги в теплый период приводит к переувлажнению грунта и уменьшению его несущей способности в верхних слоях весной до момента окончания оттаивания, а также осенью, когда поток влаги направлен вверх и является как бы запором, препятствующим инфильтрации выпадающих жидких осадков вглубь (рис. 1). Летом влага уходит в более глубокие горизонты. Причины миграции, в том числе в талом грунте при отсутствии фазовых переходов, до настоящего времени изучены недостаточно. К решению этого вопроса подходят в основном феноменологически.

Исследование проблемы перемещения влаги в капиллярных системах при их анизотермическом состоянии актуально ввиду широкого распространения в природе таких систем, являющихся объектами человеческой деятельности.

### Научная гипотеза

На границе раздела твердое тело — жидкость известны следующие электрокинетические эффекты: электроосмос, электрофорез, потенциалы течения и седиментации (оседания). Теоретическое объяснение этих эффектов стало возможным с развитием положения о двойном электрическом слое, сформулированном Квинке и Гельмгольцем, и получившем дальнейшее развитие в электростатической теории разбавленных сильных электролитов Дебая — Хюккеля, в работах Штерна, Гуи, Чепмена и др. [5, 6]. Экспериментально были установлены потенциалы Уоркмана — Рейнольдса [7], возникающие на границе фазовых превращений, в частности при замерзании воды.

Разность электрических потенциалов при промерзании грунта исследовалась в небольшом количестве работ [8—10]. Однако природа этих полей

тракуется противоречиво (потенциалы течения, Уоркмана — Рейнольдса и др.).

Двойной электрический слой (ДЭС) рассматривается как плоско-параллельный конденсатор, состоящий из противоположных по знаку слоев зарядов. Поверхность большинства природных тел заряжена отрицательно [6, 11]. Потенциал в глубину раствора меняется не резко в пределах толщины одной молекулы, как предполагал Гельмгольц, а убывает постепенно на определенном расстоянии от поверхности. При этом снижается степень связанности воды с поверхностью твердого тела. Вблизи поверхности слой зарядов остается неподвижным и электролит в капилляре сдвигается относительно этого слоя. Электрокинетическим или дзета-потенциалом является потенциал в движущемся слое.

В случае рассмотрения отдельного иона и ионной атмосферы вокруг него электрический потенциал  $\varphi$  и плотность заряда  $\rho$  связаны уравнением Пуассона и принципом распределения Больцмана. На основании этого Дебаем и Хюккелем [5, 12] для бинарного сильного электролита определено

$$\rho = nq_0 [\exp(-q_0\varphi/kT) - \exp(+q_0\varphi/kT)], \quad (1)$$

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho/\epsilon, \quad (2)$$

где  $n$  — количество ионов в единице объема,  $q_0$  — заряд иона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\nabla^2$  — оператор Лапласа.

Для заряженной поверхности, представив ее в виде большого шара, малую часть можно считать плоскостью. Тогда для одномерного случая, рационализовав систему единиц [13], имеем

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3)$$

или

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{q_0 n}{\epsilon} [\exp(-q_0\varphi/kT) - \exp(+q_0\varphi/kT)]. \quad (4)$$

Для растворов с низкой концентрацией

$$\exp(\pm q_0\varphi/kT) = 1 \pm q_0\varphi/kT.$$

Решение (4) дает значение потенциала

$$\varphi = A \exp(-x/D), \quad (5)$$

где  $A$  — постоянная;  $D$  — дебаевская длина, мера толщины ДЭС. Для электролита со смесью ионов различных концентраций  $n_i$  и валентностей  $z_i$

$$D^2 = \epsilon kT / q_0^2 \sum n_i z_i^2. \quad (6)$$

При известном заряде поверхности  $\sigma$  при  $x=0$  потенциал поверхности

$$\varphi_0 = \sigma D / \epsilon. \quad (7)$$

Анализ выражений (5)–(7) показывает, что толщина ДЭС или слоя связанной воды у поверхности, а также потенциал увеличиваются по мере повышения температуры. То же происходит при снижении концентрации раствора и при наличии ионов меньшей валентности. При отрицательно заряженной поверхности твердого тела около нее сосредотачивается боль-

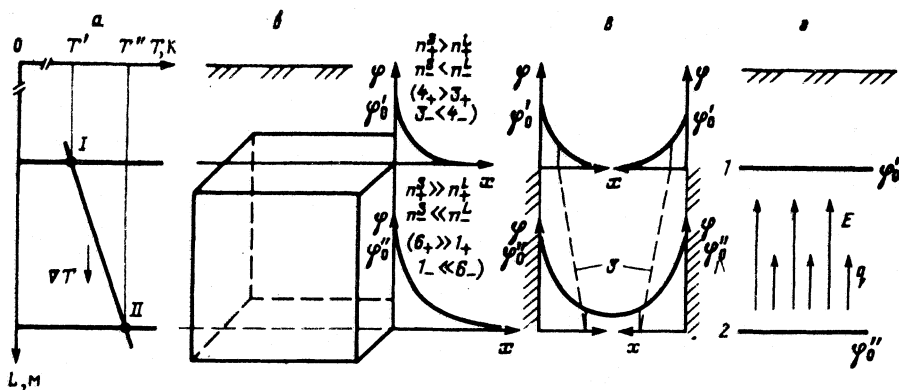


Рис. 2. Схема возникновения термоэлектрокинетического явления при анизотермическом состоянии капиллярной системы: а — распределение температуры в системе, б — распределение потенциала и ионов в диффузном слое у поверхности, в —  $\varphi(x)$  в капилляре;  $g$  — естественное электрическое поле  $E$  и поле движения пленочной влаги  $q$ ; 1 и 2 — эквипотенциальные поверхности в системе, нормальные тепловому потоку; 3 — то же в отдельном капилляре, параллельные этому потоку

шее количество положительных ионов, а отрицательные скапливаются на периферии ДЭС. Такое распределение является следствием достижения равновесного состояния между электростатическим притяжением поверхностных зарядов и тепловым движением, при котором ионы обоих знаков стремятся смешаться в объеме раствора равномерно.

На основании изложенных закономерностей формирования ДЭС на границе раздела твердое тело — жидкость рассмотрим капиллярную систему, находящуюся в анизотермическом состоянии. Известные электрокинетические эффекты на указанной границе возникают как при замкнутой поверхности (цилиндрический капилляр) или двух разобщенных (щелевой капилляр), так и при одной открытой поверхности. При этом обязательным является следующее условие: размер поверхности в направлении движения жидкости должен быть значительно больше толщины капиллярного отверстия или ДЭС. В грунтах, сложенных частицами крупных фракций, поры имеют четкообразную форму: узкие перемычки непосредственного контакта частиц перемежаются расширениями и данное условие не выполняется. В связанных неагрегированных при промерзании — оттаивании грунтах такая форма пор выражена в меньшей степени. Однако, как показывают лабораторные опыты и полевые наблюдения, движение влаги и морозное пучение в таких грунтах затруднено. В агрегированном грунте вода перемещается преимущественно в пространствах между агрегатами, которые в совокупности представляют собой систему связанных между собой щелевых капилляров. Размер граней агрегатов составляет несколько миллиметров.

Выделим в объеме грунта отдельный агрегат, имеющий например, форму куба с температурами верхней и нижней граней, равными соответственно  $T'$  и  $T''$  (рис. 2, а и б). По граням, параллельным тепловому потоку (вектору  $\nabla T$ ), в точке с меньшей температурой  $T$  значение потенциала поверхности  $\varphi_0'$  в соответствии с формулами (6) и (7) меньше потенциала  $\varphi_0''$ . Распределение ионов в ДЭС при  $T'$  характеризуется тем, что количество противоионов (катионов) у поверхности  $n_+^s$  больше, чем в подвижном слое  $n_+^L$ . Распределение анионов ( $n_-^s$  и  $n_-^L$ ) противоположно (см.

влияние температуры на потенциалы ионных систем. При более высокой температуре  $T''$  это различие больше. Взаимное влияние поверхностей щелевого капилляра на  $\varphi(x)$  принято по Б. В. Дерягину и Н. В. Чураеву. Очевидно, что при рассмотрении  $\varphi(x)$  от двух поверхностей целесообразно применить также принцип суперпозиции (рис. 2, в). Представленная схема характеризует также и другие капиллярные системы.

Таким образом, в ДЭС при наличии перепада температур или его удельной величины, градиента, образуется разность потенциалов ( $E$ ). Материальным носителем электричества являются ионы, перемещающиеся в растворе под воздействием этой разности  $E$  в противоположных направлениях. Это обстоятельство в комплексе и тесной взаимосвязи с движением ионов, направленным на выравнивание концентраций по эквипотенциальным поверхностям, параллельным тепловому потоку (см. рис. 2, в), обуславливает движение раствора по щелевому капилляру в пределах подвижной части слоя. Результирующая этого движения направлена в сторону уменьшения температуры, так как количество анионов в указанном слое раствора, во-первых, больше, а во-вторых, эти ионы по своему размеру превосходят катионы. «Ближняя» и «дальняя» гидратация ионов (по О. Я. Самойлову) способствует вовлечению в движение больших масс воды как растворителя, что позволяет наблюдать этот процесс на макроуровне. Рассматриваемые электрические и кинетические поля носят скорее вероятностный, нежели детерминистический характер. Закономерность при этом проявляется через случайность.

Разность потенциалов на границе твердое тело — жидкость при анизотермическом состоянии капиллярной системы равна

$$E = (\sigma/q_0) \left( k/\epsilon \sum n_i z_i^2 \right)^{1/2} [(T'')^{1/2} - (T')^{1/2}]. \quad (8)$$

Более теплая сторона капиллярной системы, имеющая температуру  $T''$ , по отношению к холодной стороне заряжается отрицательно. При повышении перепада температур или его удельной величины  $\nabla T$  разность потенциалов с той же направленностью знаков возрастает. Эффективной является разность дзета-потенциалов, воздействующая на подвижную часть ДЭС. Эквипотенциальные поверхности в этой системе располагаются нормально к тепловому потоку, а линии естественного электрического поля и движения пленочной влаги согласно этому потоку (рис. 2, в).

**Вывод.** На основании теоретического анализа с использованием положений о двойном электрическом слое и электростатической теории разбавленных сильных электролитов Дебая — Хюккеля установлен ранее не описанный новый вид электрокинетического эффекта, дополняющий известные — термоэлектрокинетическое явление. Это явление возникает в грунтах и других капиллярных системах при их анизотермическом состоянии. В соответствии с общим законом сохранения и превращения энергии происходит преобразование температурного поля в естественное электрическое, которое вызывает перенос электролита в данных системах.

#### Экспериментальное обоснование

Для экспериментального подтверждения выдвинутой научной гипотезы выполнено физическое моделирование, а также проведено сопоставление с материалами натурных наблюдений за тепломассопереносом в грунтах.

Рассматриваемые процессы изучали на образцах грунтов высотой до 1 и диаметром до 0,25 м, которые подвергали анизотермическому воздействию (многократному промораживанию — оттаиванию, нагреванию — охлаждению). Глинистые грунты использовали в виде паст или монолитов. Грунтовыми пастам при первичном промораживании придавали морозную текстуру. После оттаивания такой грунт характеризовался макроотдельностями, аналогичными агрегатам в естественном залегании. Проводили испытания супесей, суглинков и глин (каолиновых).

Помимо физических моделей с грунтом использовали другие капиллярные системы: волокнистые материалы (древесина, мясо), пакеты стеклянных капилляров и пластин, слюды и т. п. На них производили опыты в анизотермическом состоянии с измерением характеристик температурных и естественных электрических полей, а также движения влаги.

Опыты с грунтами выполняли как в открытой, так и в закрытой системах, т. е. с подпитыванием образца снизу водой или без подпитывания. С одной стороны образцы нагревали кондуктивно или лучевым способом с автоматическим поддержанием температуры. Температуру образцов измеряли дистанционно термометрами сопротивления или ртутными (в зависимости от вида опытов). В качестве электродов в грунте использовали платиновую проволоку. Разность потенциалов измеряли вольтметрами с входным сопротивлением более  $10^{12}$  Ом (ВК2-16, ЭМ-1 и др.). Опытные образцы вместе с измерительной аппаратурой размещали в морозильной камере, обитой металлическими листами, что исключало влияние внешних электрических полей. Провода заключали в коаксиальную металлическую оплетку.

Деформации грунтового образца указанного выше максимального размера измеряли индикаторами часового типа. Влажность грунта определяли весовым способом на пробах, взятых при подготовке образца, микробурения в процессе опытов и при разборке. Проведены опыты с пятью такими образцами, продолжительность опытов была от 1 до 4 месяцев. Они отличались характером промораживания для создания морозной текстуры (одномерное или объемное), начальной влажностью грунтовой пасты и рядом других параметров.

Другие физические модели будут описаны ниже при рассмотрении результатов исследования.

В больших образцах были испытаны подмосковные покровные пылеватые суглинки ( $w_p=18,5$ ;  $w_L=30$  и  $I_p=11,5\%$ ). Их влажность варьировали от 23 до 28%. Набивку грунта с расчетной влажностью и плотностью производили в цилиндрическую обойму из оргстекла. Параллельно с укладкой грунта в соответствии со схемой клали электроды и термометры сопротивления, выводя провода от них наверх. Подготовленный образец устанавливали на слой песка толщиной 1 см, насыпанный на пористый камень, помещенный в емкость с водой и подогревателем с автоматическим регулированием температуры. Затем установку теплоизолировали листами пенопласта ПС-4 с боков и снизу (рис. 3). В одном цикле промораживания температуру снизу устанавливали постоянной с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  и изменяли в опытах в диапазоне от 5 до  $20^\circ\text{C}$ . Температуру в морозильной камере при промораживании поддерживали до минус  $12^\circ\text{C}$ . Характер распределения температуры в физической модели (образец IV, рис. 4) адекватно отражает сезонное промерзание — оттаивание грунта в природных условиях.

При увеличении температуры подогрева снизу, а следовательно, температурного градиента  $\nabla T$  в талом слое агрегированного грунта, возраста-

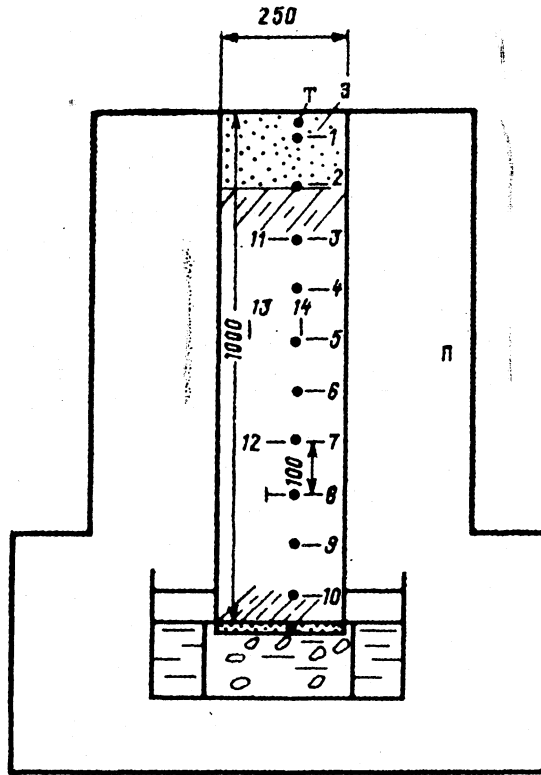


Рис. 3. Схема опытной установки для промораживания - оттаивания грунтов: Т - термометры, Э - электроды, П - пенопласт

ет поток миграционной влаги к фронту промерзания, величина и интенсивность пучения (рис. 5). Зависимость  $f(\nabla T)$  аналогична натурной при дополнительном источнике тепла. Взаимосвязь параметров массопереноса с  $\nabla T$  в мерзлом слое не установлена. Движение влаги под воздействием температурного градиента и морозное пучение в неагрегированном грунте (грунтовой пасте) практически не наблюдалось. В агрегированном грунте в проведенных опытах удельный расход, называемый далее потоком влаги, достигал в талой части образцов  $5 \cdot 10^{-4}$  мл/(см<sup>2</sup>·ч) при температурном градиенте до 40° С/м.

При  $\nabla T$  более 25° С/м установлено движение влаги к фронту промерзания и морозное пучение при влажности вплоть до нижнего предела числа пластичности  $w_p$ . При меньших значениях  $\nabla T$  массоперенос реализуется при влажности большей, чем  $w_p$ . Таким образом, пороговое для массопереноса значение влажности находится в обратной зависимости от величины температурного градиента.

В соответствии с изложенной выше методикой одновременно с измерением температуры производились измерения разностей потенциалов на электродах, расположенных на различных глубинах, попарно, а также в паре на одной и той же глубине (при  $\nabla T=0$ ). Исследованное электрическое поле носит естественный характер.

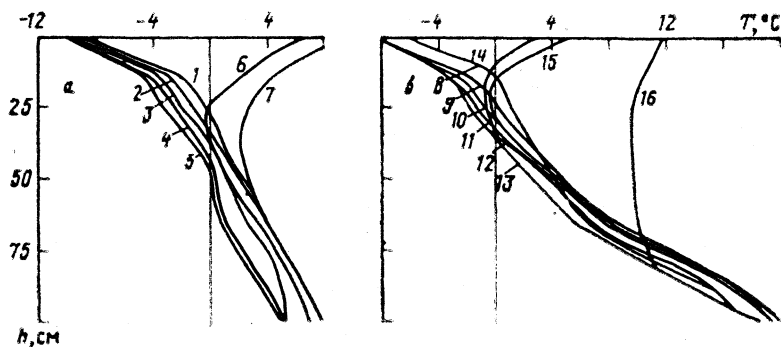


Рис. 4. Графики распределения температуры в образце грунта соответственно в третьем (а) и четвертом (б) циклах промораживания — оттаивания при следующих датах измерения: 1—5 — 24, 25, 26, 27, 28 июня, 6 — 1, 7 — 2, 8 — 3, 9 — 5, 10 — 8, 11 — 11, 12 — 15, 13 — 17, 14 — 18, 15 — 19, 16 — 22 июля

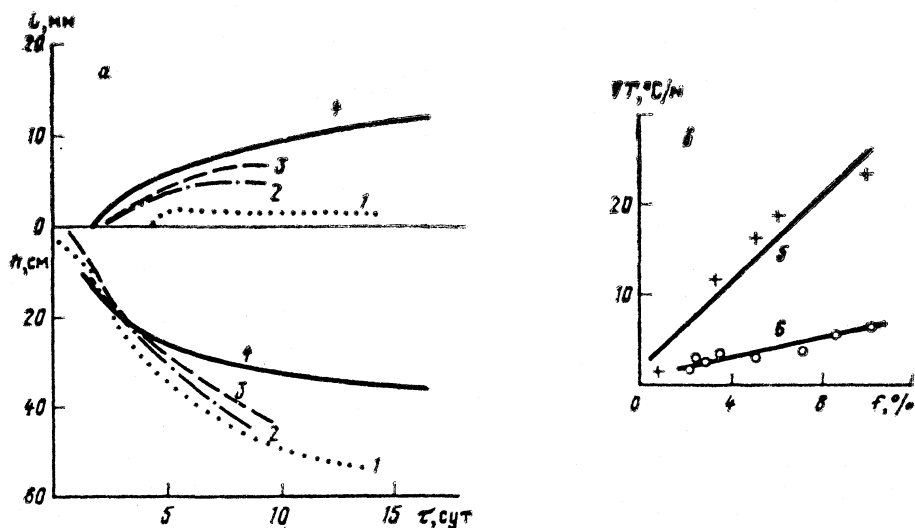


Рис. 5. Графики изменения глубины промерзания  $h$  и величины пучения  $l$  грунта (а), а также зависимости интенсивности пучинообразования  $f$  от температурного градиента (б): 1 — первый цикл промораживания ( $T_{\text{ж}} = 12^{\circ}\text{C}$ ); 2—4 — последующие циклы при  $T_{\text{ж}}$  соответственно 5, 12 и  $20^{\circ}\text{C}$ ; 5 — данные физической модели; 6 — натурные данные (образец IV)

Сопоставим ход изменения градиентов температур  $\nabla T$  и разности потенциалов  $E^*$  во времени для различных горизонтов (рис. 6). Анализ данных по всем испытанным образцам в многократных циклах промораживания — оттаивания показал, что имеется коренное отличие в характере возникновения разности потенциалов в неагрегированном и агрегированном связных грунтах. В первом случае величина  $E^*$  остается практически постоянной во всем диапазоне изменения температурного градиента, достигающем  $30\text{--}40^{\circ}\text{C}/\text{м}$  (см. рис. 6, а). Об этом свидетельствуют функции  $\nabla E^*(\nabla T)$ , где  $\nabla E^*$  — градиент разности потенциалов, построенные по полученным экспериментальным точкам (рис. 7, а).



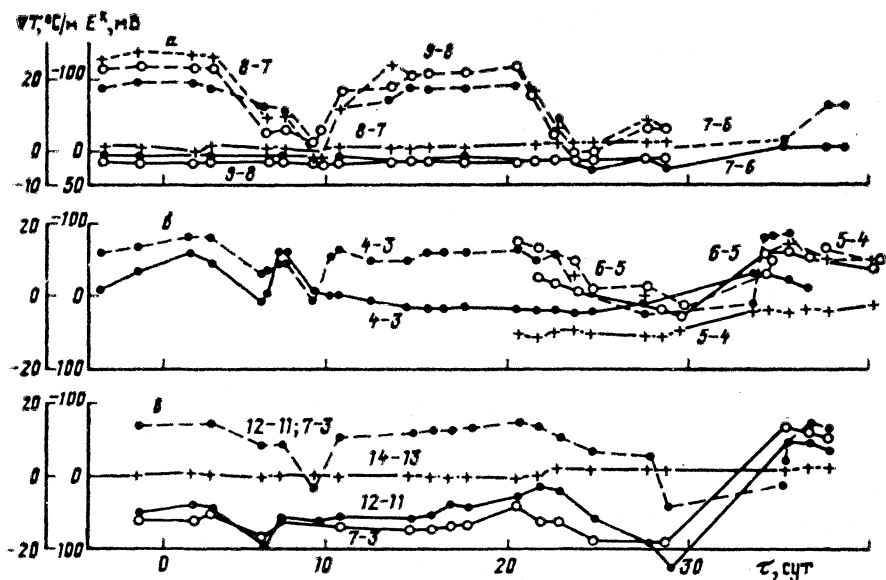


Рис. 6. Графики (образец 1) изменения  $\nabla T$  (пунктирные линии) и  $E^*$  (сплошные линии) во времени соответственно в неагрегированном (а), агрегированном (б) грунтах и между этими грунтами (в); у кривых обозначены электроды (рис. 3), на которых проводилось измерение; нуль на оси  $\tau$  — 1 мая

Во втором случае (см. рис. 6, б и в) при увеличении температурного градиента происходит повышение (по модулю) разности потенциалов. Процесс носит вероятностный характер. Так же как в электростатической теории сильных электролитов соблюдается такое положение, когда в каждый отдельно взятый момент времени возможно не только описанное выше распределение ионов в ДЭС, но и противоположное по знаку зарядов. Однако среднее из многих значений градиента разностей потенциалов находится в прямой зависимости от величины температурного градиента (рис. 7, б). Изменению  $\nabla T$  на  $10^\circ \text{C}/\text{м}$  соответствует изменение  $\nabla E^*$  от 350 до 650 мВ/м. Меньшее значение получено при средней влажности грунта  $\sim 20\%$  (электроды 5-4), а большее — при  $w \approx 21,5\%$  (электроды 4-3 и 6-5). Пары электродов 12-11, а также 7-3, расположенные рядом и независимо на одних горизонтах (см. рис. 3), причем так, что один из пары размещается внизу в неагрегированном грунте, а второй сверху, в агрегированном, показывают практически синхронность изменения разности потенциалов (см. рис. 6, в). Различия по агрегированности определили меньшее в несколько раз значение  $\nabla E^*$  (примерно 100 мВ/м при изменении  $\nabla T$  на  $10^\circ \text{C}/\text{м}$ ). В то же время на электродах 13-14, уложенных на одной глубине, вследствие чего температурный градиент между ними при одномерном тепловом потоке оставался равным нулю, разность потенциалов сохранялась неизменной.

Аналогичные зависимости между параметрами теплового и естественного электрического полей получены на других испытанных больших образцах, в том числе при начальном объемном промораживании грунта (рис. 8, 9). Удельные значения  $\nabla E^*$ , приходящиеся на определенную величину изменения  $\nabla T$ , здесь также находятся в зависимости от влажности грунта. Численные значения разности потенциалов с увеличением расстояния между электродами повышаются. Электроды в образце IV разме-

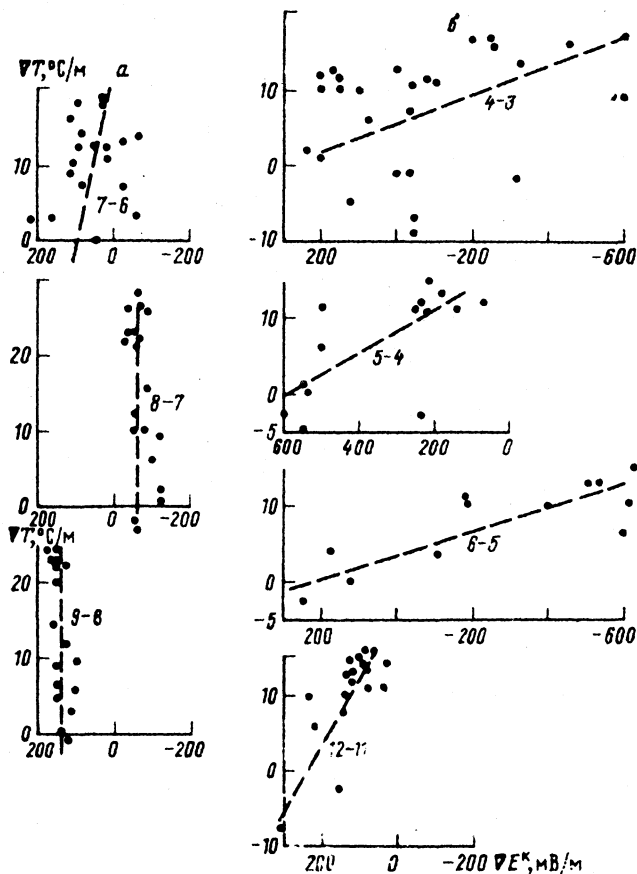


Рис. 7. Графики зависимости  $\nabla E^k$  ( $\nabla T$ ) в неагрегированном (а) и в агрегированном (б) грунтах (образец I)

щаются по порядку номеров через 15 см и, следовательно, в парах 6—4 и 6—3 они располагаются соответственно на расстояниях 30 и 45 см, показывающая (см. рис. 8, б) соответствующее возрастание разностей потенциалов (до  $-700$  мВ). Удельные значения  $\nabla E^k$  при этом не увеличиваются (см. рис. 9).

Для более широкого варьирования параметрами теплового поля выполнена серия опытов с образцами грунта диаметром до 12 и высотой до 25 см, которые после одномерного или объемного промораживания — оттаивания ставились на одномерное прогревание снизу в открытой системе. Образцы теплоизолировали с боков. Электроды и термометры в них размещали на трех горизонтах, отстоящих друг от друга на 5 см.

Ход изменения  $\nabla T$  и разности потенциалов в одном из опытов с подмосковным покровным суглинком показан на рис. 10. В грунтовой пасте при градиентах более  $90^\circ\text{C}/\text{м}$  зафиксирована максимальная разность потенциалов от  $-5$  до  $-50$  мВ (25 июля). При примерно таких же параметрах теплового воздействия после объемного промораживания грунта разность потенциалов достигала  $-400$  мВ. Эти опыты показывают, что в капиллярной системе различие в температурах двух электродов имеет подчиненное значение по сравнению с влиянием других факторов. Количест-

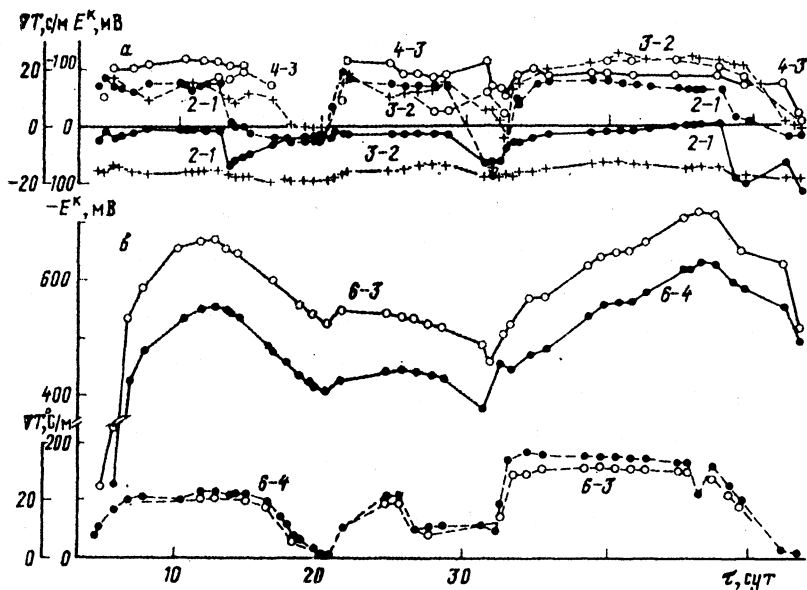


Рис. 8. Графики (образец IV) изменения  $\nabla T$  (пунктирные линии) и  $E^k$  (сплошные линии) во времени соответственно при расстоянии между электродами 15 (а); 30 и 45 см (б); (10 — на оси  $\tau$  — 10 июня)

венная оценка этого различия будет дана ниже при рассмотрении моделей с волокнистыми материалами.

Опытным путем на больших и малых образцах установлена инерционность возникновения разности потенциалов по сравнению с градиентом температуры. Она может исчисляться как несколькими часами, так и несколькими сутками (см. рис. 8 и 10), и объясняется ограниченной скоростью перемещения ионов как материальных носителей электрических зарядов в ДЭС. В связи с этим отмечается определенный стохастический разброс экспериментальных точек функций  $\nabla E^k$  ( $\nabla T$ ). Однако вместе с тем в одном цикле повышения температурного градиента наблюдается достаточно строгая зависимость между рассматриваемыми параметрами (см. рис. 9 и 10, б). Указанное обстоятельство по своей физической сущности позволяет не определять для всего массива экспериментальных точек тесноту связи между двумя исследуемыми величинами (коэффициент корреляции), ограничившись установлением линейной функциональной зависимости.

На малых образцах из суглинка при их одномерном промораживании — оттаивании, так же как и при нагревании, проявляется отмеченная инерционность (рис. 11). Проведены опыты с монолитными образцами тяжелой супеси, имеющими такой же размер, и пастами каолиновой глины. Полученные результаты качественно идентичны описанному. Количественные отличия по сравнению с суглинком существенны, особенно для каолиновых глин, где градиенту  $10^\circ \text{C}/\text{м}$  соответствовал градиент  $\nabla E^k = 70 \text{ мВ}/\text{м}$ . Эти глины (глуховецкого месторождения) при промораживании в лабораторных условиях ( $w_n$  изменяли в диапазоне от 45 до 57%) характеризуются массивной морозной текстурой без видимых ледяных включений в нижней части и слоистой — в верхней. После оттаивания они теряют 1–2% влажности. В монолите супеси наблюдали в среднем удельное при-

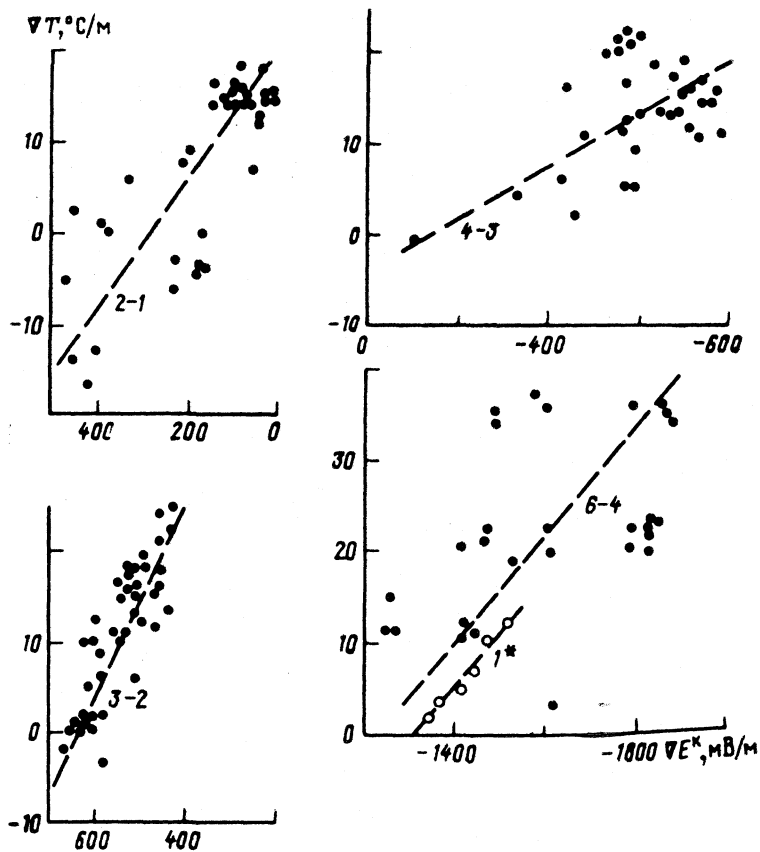


Рис. 9. График зависимости  $VE^k (VT)$ ; 1\* — в одном цикле (образец IV)

ращение разности потенциалов на  $10^\circ \text{C}/\text{м}$  равно  $200 \text{ мВ}/\text{м}$ . При этом поток влаги за время опыта (10 дней) составлял  $\sim 10^{-2} \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ .

С целью установления количественной зависимости между потоком влаги и величиной температурного градиента в агрегированном грунте в течение нескольких месяцев проводились опыты в специальной установке. Из пенопласта марки ПС-4 были изготовлены цилиндрические формы (диаметр 7,5 см, длина 13 см) для грунтовых образцов. Внешний диаметр цилиндра составлял 14 см. В грунтовом образце размещали дистанционно термометры сопротивления, образец проморозили и оттаяли. По образующей цилиндра был произведен пропи́л и стенки сжаты для заполнения свободного кольцевого пространства между ними и грунтом, чем было предотвращено протекание здесь воды за счет поля гравитации. Затем пропи́л склеили и с торцов приклеили емкости для воды. К этим емкостям подсоединили измерительные стеклянные трубки с площадью поперечного сечения  $0,3 \text{ см}^2$ .

Система заполнена водой и теплоизолирована для возможности реализации одномерного потока тепла. Ось цилиндрического грунтового образца так же как и измерительные трубки располагается горизонтально. Темпе-

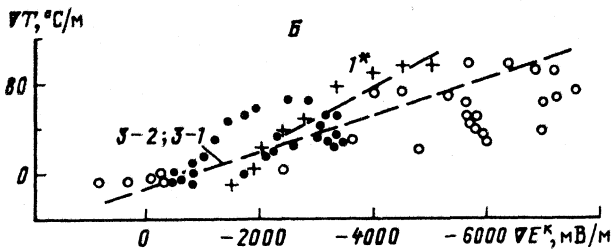
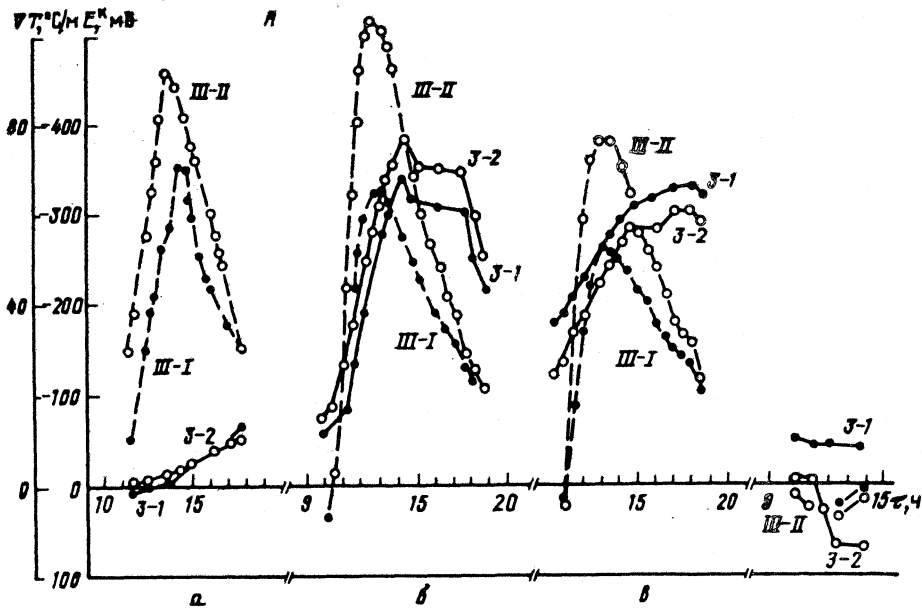


Рис. 10. Графики изменения  $VT$  (пунктирные линии) и  $E^*$  (сплошные линии) во времени (А), и зависимости  $VE^*$  от  $VT$  (Б) при нагреве снизу; 1\* — в одном цикле. Измерения проведены 25 (а), 29 (б), 30 (в), 31 июля (г)

ратура окружающей среды в морозильной камере (с одной стороны грунтового образца) была отрегулирована примерно на  $0^\circ\text{C}$ . С другой стороны через тепловое реле производился регулируемый нагрев образца лучевым способом. Поток влаги измеряли по перемещениям менисков в измерительных трубках: в трубке на холодном конце происходил прирост столба воды, а на теплом — убыль. Как показали специально поставленные методические опыты и полевые наблюдения за влажностью связных грунтов, подстилаемых водонасыщенными флювиогляциальными отложениями (песками), водонасыщение этих грунтов в таких условиях не наступает, капиллярное поднятие не происходит и вода перемещается в ненасыщенном потоке в пленочном виде. В изотермическом режиме ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) одновременно находился контрольный образец с агрегированным грунтом. Перемещение влаги в нем не наблюдалось. В опытной установке использован подмосковный покровный суглинок.

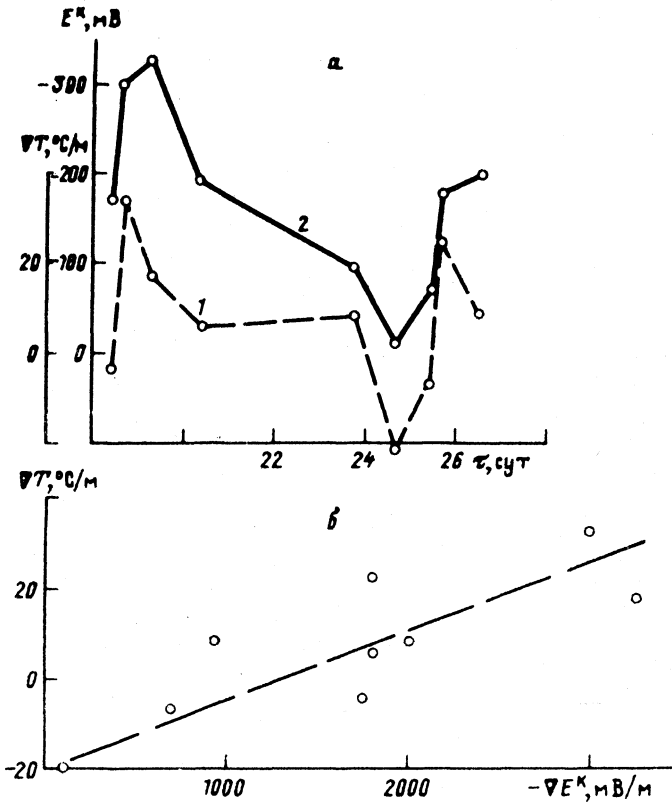


Рис. 11. Графики изменения  $\nabla T$  (1) и  $E^k$  (2) во времени (а) и зависимость  $\nabla E^k$  от  $\nabla T$  (б) при промораживании — оттаивании суглинки (малый образец)

В ходе испытаний варьировали величину температурного градиента от 0 до  $0,4^\circ \text{C}/\text{см}$ . Получена линейная экспериментальная зависимость между  $\nabla T$ ,  $^\circ \text{C}/\text{см}$ , и потоком влаги

$$q, \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}) = -b \nabla T, \quad (9)$$

где  $b$  — коэффициент пропорциональности, для данного вида грунта  $b=0,01$ .

В реальных природных условиях на глубинах больших, чем толщина слоя суточных колебаний температуры, величина температурного градиента, как правило, меньше  $10^\circ \text{C}/\text{м}$  и здесь величина потока влаги может составлять до  $10^{-3}$  мл/( $\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ ), что подтверждается результатами расчета этого параметра по данным наблюдений за изменением влажности и морозного пучения в условиях центра европейской части страны.

Более высокие градиенты температуры отмечаются непосредственно в верхних слоях грунтов (почв) в зоне суточных колебаний. Так, по Дрэвиду (1940 г) [14], в слое грунта на глубинах от поверхности от 2 до 5 см зафиксированы температуры, знакопеременные градиенты которых изменялись от  $-160$  (днем) до  $65^\circ \text{C}/\text{м}$  (ночью). «Количество воды, удаляющееся из почвенных капилляров при повышении температуры почвы и заполняющее их при понижении температуры, представляется настолько

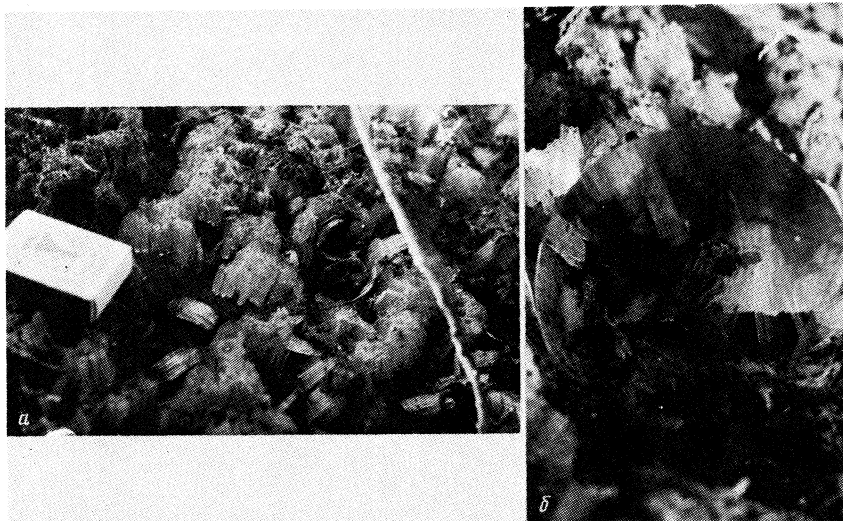


Рис. 12. Щетка льда на суглинке: а — общий вид; б — вид сrostка при увеличении

большим, — пишет Кинг (1892 г.), — что трудно понять, как может простое уменьшение поверхностного натяжения почвенной воды привести в движение всю эту массу» [14]. Удовлетворительного объяснения интенсивного перемещения воды с известных позиций теории теплопереноса до настоящего времени нет.

На Байкало-Амурской железной дороге в районе Норы осенью нами наблюдался аналогичный интенсивный приток влаги в поверхностном слое бугра суглинка ( $w_L=36,85$ ;  $w_p=26,65$ ;  $I_p=10,2\%$ ), выдавленного в результате происходящих реологических процессов на поверхность бермы. Здесь в течение ночи при отрицательной температуре воздуха на поверхности бугра с его юго-западной стороны вырастали щетки кристаллов льда высотой до 25 мм (рис. 12). Каждый отдельный кристалл в сrostке имеет поперечный размер примерно 1 мм. Наверху щетки и внутри сrostков кристаллов наблюдаются отдельные агрегаты (комочки) грунта, поднятые при росте кристаллов. Грунт на поверхности находится в текучепластичном, ниже — в мягкопластичном состоянии. Он имеет мелкосетчатую текстуру с размерами отдельностей до 1—2 мм. При взятии грунт рассыпается на крупинки. В нижней части щетки лед прорастает грунт (грунт размещается между кристаллами). Толщина этого слоя, находящегося в мерзлом состоянии, достигает 10 мм. Поверхность грунта после снятия щетки ровная, покрытая пленкой воды (пленка проблескивает на контакте щетки с грунтом, см. рис. 12), а за пределами щетки — ноздреватая. За день кристаллы таяли, и процесс повторялся в следующую ночь. Подобные образования, называемые стебельковым льдом, широко распространены в природе [15, 16].

Рост кристаллов в щетках (для таких образований целесообразно применить термин минералогии) происходит за счет поступления пленочной воды из более теплых нижних слоев как результат возникающего здесь описанного и экспериментально установленного термоэлектрокинетического явления. Поток влаги в этих природных условиях при среднем значении  $\nabla T \approx 12^\circ \text{C}/\text{м}$  составил согласно выполненным на основе полученных данных расчетам  $0,15 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ .

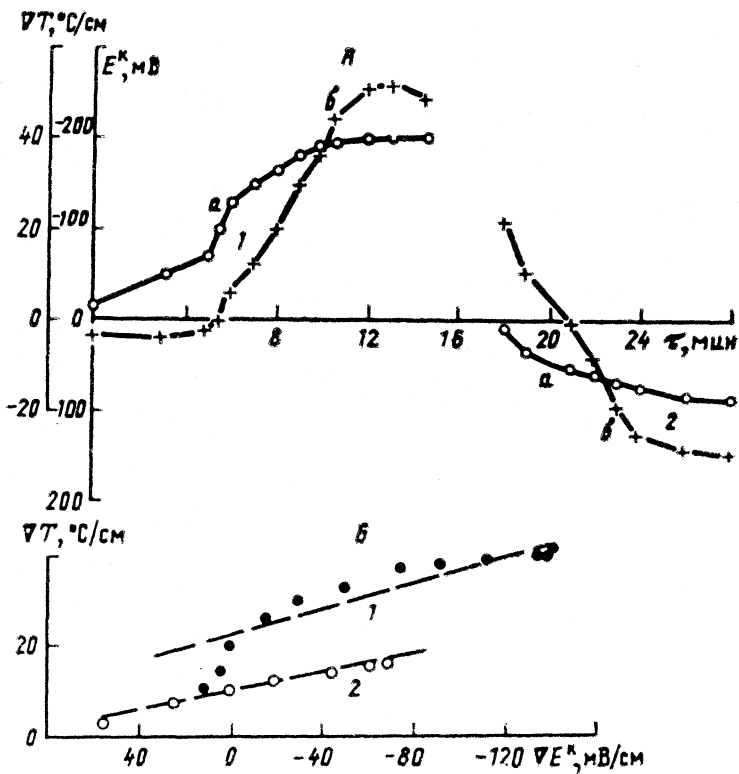


Рис. 13. Графики изменения  $\nabla T$  (а),  $E^*$  (б) во времени (А) и зависимости  $\nabla E^*$  от  $\nabla T$  (Б) при жарке мяса с одной (1) и другой (2) сторон (16 мин — изменение сторонности нагрева)

Материалы физического моделирования и натуральных наблюдений позволяют адекватно действительности объяснить также известные процессы сегрегационного льдообразования в связных грунтах и происходящей при этом миграции влаги в зону промерзания. Прослойки льда в мерзлом грунте ориентируются, как правило, нормально тепловому потоку (вектору  $\nabla T$ ), а кристаллы льда по направлению своих оптических осей — параллельно ему. Пленочная влага, перемещаясь в межагрегатных щелевых капиллярах, на фронте промерзания кристаллизуется. При росте кристаллов в прослойке горизонтально ориентированные щелевые капилляры постепенно раскрываются и вышележащий слой мерзлого грунта поднимается, отрываясь от талого (см. аналогичный подъем грунта на рис. 12). Происходит морозное пучение. Количество поступающего тепла и пленочной воды на фронте промерзания находится в термодинамическом равновесии. В случае дефицита последней отпадает необходимость затрат скрытой теплоты льдообразования, процесс кристаллизации приостанавливается и фронт промерзания без задержки продвигается вниз, промораживая относительно сухую прослойку грунта. За это время снизу подходит дополнительное количество пленочной воды и процесс повторяется.

Более высокое значение температурного градиента и, следовательно, разности электрических потенциалов в начальный период промерзания определяет при прочих равных условиях частое расположение ледяных включений в верхней части. С уменьшением градиента  $\nabla T$  к концу зимнего се-



зона [17] ледяные прослойки в нижней части образуются реже и, наконец, на границе промерзания наблюдаются лишь ориентированные в вертикальной плоскости нитевидные кристаллы льда.

Рассмотрим моделирование термоэлектрического явления в других капиллярных системах. В оттаявшую говяжью вырезку толщиной 3 см с поперечным расположением волокон с обеих сторон вставляли в надрезы, расположенные на 0,5 см от поверхности, платиновые проволочные электроды и ртутные термометры. Вырезку помещали на сковороду, поставленную на пламя газовой горелки. Температура внизу и сверху составляла первоначально соответственно 12 и 6° С. По мере роста градиента температуры увеличивалось значение разности потенциалов со знаком минус (рис. 13, а). Знак принят по нижнему электроду. При температуре внизу ~80° С на поверхность, температура которой не превышала 18° С, начала изливаться изнутри жидкость, преодолевая гравитационные силы. Ее объем достигал 6 мл. Поток пленочной влаги составлял при этом ~0,07 мл/(см<sup>2</sup>·мин). При достижении максимальной величины разности потенциалов вырезку переворачивали.

Знак величины  $E^*$  определялся по тому же электроду, который после переворачивания оказался сверху. Разность потенциалов по мере нагрева другой стороны стала понижаться по модулю, сменила знак и начался ее рост с другим знаком. Суммарно эта величина по экстремумам достигла 400 мВ. Так же как и в грунте наблюдалась линейная зависимость между градиентами этого параметра и температуры (рис. 13, б). В данной зависимости знаки  $\nabla T$  и  $\nabla E^*$  соответствуют природной направленности в обоих циклах нагрева. Изменению  $\nabla T$  на 10° С/м соответствует изменение  $\nabla E^*$  примерно 100 мВ/м. На поверхности вновь, сменив направление движения, выступала жидкость. Влияние температуры электродов на измеренную разность потенциалов определяли экспериментально в ячейке, где две емкости с водой соединены  $\Pi$ -образной трубкой. Температуру воды в одной из емкостей изменяли. Более теплый электрод по отношению к холодному заряжался отрицательно. Разности температур 10° С соответствует разность потенциалов ~5 мВ. В данном опыте с говяжьей вырезкой, характеризуемом наибольшим перепадом температур, измеренные значения  $E^*$  на порядок выше указанной величины, обусловленной различием температур электродов.

На этой физической модели одновременно визуально и инструментально зафиксированы все три взаимосвязанные процесса термоэлектрокинетического явления: тепловой, электрический и кинетический. Ее можно рассматривать как демонстрационную.

Физическое моделирование с использованием цилиндрических и щелевых капилляров выполняли, как и в других опытах, при одномерном тепловом потоке. Капилляры собирали в пакеты, которые располагали с целью нейтрализации поля гравитации горизонтально. Пленочная вода в капиллярах переходила в объем измерительных трубок аналогично описанному выше опыту с горизонтально лежащим грунтовым образцом, при этом в цилиндрических капиллярах — непосредственно, а в щелевых — через коллекторы. Диаметр первых составлял от 50 до 200 мкм (21 штука в полиэтиленовой оболочке диаметром 1 мм). Толщина щелевых капилляров, измеренная весовым и линейным способами, была равна 10 мкм. Было использовано пять пластин в пакете. Измерительные трубки здесь были закольцованы; индикатором движения раствора служила воздушная перемычка. Капилляры под вакуумом заполняли 10<sup>-4</sup> н. раствором КСl. Пакеты стеклянных пластин собирали под водой. Почвенный раствор для них

получали при отмывке подмосковного покровного суглинка [18] (400 г раствора из сухой навески 300 г).

В результате создания вдоль цилиндрических капилляров температурного градиента (от 1 до 4° С/см) возникала разность потенциалов до 170 мВ (проволочные платиновые электроды размещались в измерительных трубках) и наблюдался приток электролита в сторону холодного конца. Поток влаги достигал 20 мм<sup>3</sup>/(мм<sup>2</sup>·ч). Расчет для капилляров выполнен в отличие от грунтовой системы на живое сечение. Максимальная величина разности потенциалов после снятия нагрева с одной стороны и охлаждения с другой постепенно и инерционно, так же как в грунте, снижалась. На этой же установке выполнены измерения потенциалов течения при создании гидравлического уклона до 0,25. Верх капилляров заряжается отрицательно, а низ положительно, что соответствует получаемым в натуральных условиях данным [19]. В указанном опыте измерена разность потенциалов до 20 мВ. Возникающее значение  $E^*$  в анизотермическом состоянии капиллярной системы, таким образом, на порядок выше потенциалов течения.

В пакете щелевых капилляров после сборки с целью проверки кинетики было наложено внешнее электрическое поле и зафиксировано движение пленочной влаги в системе при электроосмосе. В измерительной трубке по перемещению воздушной перегородки установлен поток влаги в щелевых капиллярах, равный 3 мм<sup>3</sup>/(мм<sup>2</sup>·ч) при напряжении 1,5 В. При напряжении 60 В постоянного тока поток составлял 70 мм<sup>3</sup>/(мм<sup>2</sup>·ч). При отсутствии внешнего электрического поля и величине  $\nabla T$  до 1,2° С/см под воздействием естественного электрического поля поток влаги составлял 0,5 мм<sup>3</sup>/(мм<sup>2</sup>·ч).

Термоэлектрокинетическое явление наблюдали также в древесине (тополь), на шерсти, в пластинках слюды. Перемещение влаги под воздействием температурного градиента происходит также на поверхностях, не замкнутых в капилляры, например, на мокрых шерстяных вещах, положенных на батарею отопления, или поставленных под нее для сушки меховых ботинках. На концах ворсинок собираются капельки воды.

Изменение температуры может резко менять свойства систем при той же фазе. Сухой хлеб становится мягче при нагревании за счет увеличения толщины слоя связанной воды (см. формулу (6)). Температурный фактор воздействует на показатели пластичности, фильтрации, движения влаги в пенасыщенном потоке (в том числе при анизотермическом состоянии) и другие характеристики объектов материального мира.

Обобщим полученные экспериментальные количественные зависимости. Градиент разности электрических потенциалов равен

$$\nabla E^*, \text{ мВ/см} = -a\nabla T, \quad (10)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности;  $\nabla T$ , °С/см. В зависимости от вида капиллярной системы, а также степени влажности грунта  $a=7\div 70$ . Поток влаги описывается выражением (9). В физических моделях грунта установлены значения  $b=1,5\cdot 10^{-3}\div 10^{-2}$ . Это хорошо согласовывается с реальным миграционным потоком при сегрегационном льдообразовании. В других системах, в частности в мясе, а также при измененных условиях реализации потока в природе, например, при образовании щеток (стебелькового) льда, этот коэффициент может увеличиваться еще на 1–2 порядка.

#### Заключение. Научная и практическая значимость

В результате выполненного физического моделирования в различных капиллярных системах при их анизотермическом состоянии экспериментально доказана правильность научной гипотезы о существовании термо-

электрокинетического явления. Измерены значения трех взаимосвязанных параметров этого явления: температурного градиента, разности электрических потенциалов и потока пленочной влаги и установлены количественные зависимости между ними. Проведено сравнение с натурными данными. Таким образом, открыто новое природное электрокинетическое явление, дополняющее известные (электроосмос, электрофорез, потенциалы течения и седиментации).

Научная и практическая значимость данного открытия состоит в том, что на его основе можно адекватно действительности интерпретировать ряд процессов и явлений и качественно по-новому подойти к управлению тепломассопереносом в природных системах и производствах (выращивание сельскохозяйственных культур, обеззараживание земель, предупреждение коррозии металлов, защита сооружений, пищевая промышленность и другое).

Колебания величин  $\nabla T$  и  $E^k$  в годовом и суточном циклах приводят к миграции влаги, сегрегационному льдообразованию, засолению почв при орошении и т. д. Управляя градиентом  $\nabla T$ , можно стимулировать, замедлять или изменить направление движения пленочной влаги в соответствии с поставленной целью. Росту и плодоношению растений будет способствовать подогрев почвы снизу в условиях теплиц или на открытых площадях, позволяющий при соответствующих технологиях получать продукцию промышленным способом. Без дополнительного источника тепла благоприятный влажностный режим будет создан в том случае, если не допускать чрезмерного перегрева и охлаждения почв. Органические удобрения, которые эффективно связывают и удерживают влагу в верхних горизонтах и обладают низкой теплопроводностью, имеют по этим факторам преимущество по сравнению с неорганическими. Последние, повышая год от года концентрацию почвенного раствора, уменьшают толщину слоя связанной воды, что затрудняет ее усвоение растениями. Таким образом, неорганические удобрения неблагоприятно влияют на физико-химические процессы в почвах и их применение, учитывая прогрессирующую вредность при аккумуляции в биологических цепочках, нецелесообразно в сельскохозяйственном производстве.

Длительное использование минеральных, химических удобрений и ядохимикатов приводит, как показал опыт, к их накоплению и выводу земель из хозяйственного оборота. Угодья заражаются также радиоактивными веществами при их выбросах или взрывах, засоляются при орошениях и т. п. В отличие от первых двух путей заражения засоление происходит естественным образом, как следствие рассмотренного термоэлектрокинетического явления. При интенсивных поливах в аридных зонах пленочная влага с растворенными в ней солями ночью поднимается к поверхности, где в это время холоднее, чем в глубине. В ходе нагрева почвы днем (в том числе за счет солнечной радиации) часть влаги уходит в глубину, а часть испаряется, оставляя выкристаллизовавшуюся здесь соль. Повышенная влажность почвы при поливе интенсифицирует этот процесс. Предупредить неблагоприятные последствия орошения можно единственным путем — вносить дополнительно только минимум необходимого для роста растений количества воды. В противном случае в суточное циклическое перемещение воды [14] и отложение солей вовлекаются большие ее объемы.

Выведение вредных веществ из деятельного слоя, в котором располагается корневая система сельскохозяйственных культур, возможно двумя способами: 1) удалением верхнего слоя почвы или специально уложенных здесь гидрофильных материалов вместе с этими веществами после направ-

ленного движения влаги вверх (например, в конце зимнего периода); 2) тепловой изоляцией или подогревом сверху, способствующим миграции влаги вниз и консервации ее там при  $\nabla T \rightarrow 0$ .

Для продления срока службы современных инженерных конструкций или сохранения памятников древних цивилизаций в случае, если они представляют собой капиллярные системы, движение влаги должно быть сведено к минимуму (в том числе и при изготовлении бетона). Путем достижения этой цели является исключение в максимальной степени перепадов температур или физико-химическое изменение свойств этих систем. Аналогичные меры следует принимать также для предупреждения коррозии металлов, которая в определенных условиях является следствием термоэлектродинамического явления и возникающей при этом разности электрических потенциалов.

Экспериментальные исследования автор выполнил совместно с Н. Д. Кочеровой, которой он приносит свою благодарность.

#### Список литературы

1. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1956. 464 с.
2. Боженова А. П. // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М.: Изд-во АН СССР, 1953. № 1. С. 52–64.
3. Орлов В. О. Криогенное пучение тонкодисперсных грунтов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 188 с.
4. Тигоев В. П., Дыдышко П. И., Цуканов Н. А., Аверочкина М. В. // II Международная конференция по мерзлотоведению. Доклады и выступления. Вып. 8. Проблемы мерзлотоведения. Якутск: Якутское книжное изд-во, 1975. С. 264–267.
5. Измайлов П. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
6. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Курс лекций. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. 199 с.
7. Eyerer P. // Advan. Colloid Interface Sci. 1972. V. 3. № 3. P. 223.
8. Winterkorn H. F. // Highway Research Board. Washington. 1947. P. 443–455.
9. Яркин И. Г. // II Международная конференция по мерзлотоведению. Доклады и сообщения. Вып. 4. Физика, физикохимия и механика мерзлых горных пород и льда. Якутск: Якутское книжное изд-во, 1973. С. 230–234.
10. Боровицкий В. П. // Вопросы гидрогеологии и гидрогеохимии. Вып. IV. Иркутск, 1969. С. 180–186.
11. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. Г. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.; Л.: Химия, 1964. 332 с.
12. Гетман Ф., Даниельс Ф. Основы физической химии. М.; Л.: Госхимиздат, 1941. 628 с.
13. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1966. 296 с.
14. Физические условия почвы и растения. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 568 с.
15. Уошборн А. Л. Мир холода. Геокриологические исследования. М.: Прогресс, 1988. 382 с.
16. Тараканов А. И., Быкасов В. Е. // Проблемы геокриологии. М.: 1988. С. 65–71.
17. Дыдышко П. И. // Прогрессивные способы и технологические процессы повышения стабильности земляного полотна и балластного слоя. М.: 1989. С. 57–80.
18. Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1968. 347 с.
19. Семенов А. С. Электроразведка методом естественного электрического поля. Л.: Изд-во ЛГУ, 1955. 212 с.

Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта  
Москва

Поступила в редакцию  
3.1.1991

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7 : 550.89

© 1991 г.

*Огородова Л. П., Киселева И. А.*

### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛА ХИОЛИТА $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$

Методом высокотемпературной калориметрии растворения на микрокалориметре типа Тиана – Кальве определена энтальпия образования природного минерала хиолита  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , входящего в состав промышленных алюминиевых руд. Получены следующие величины энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 К) хиолита из составляющих фторидов и элементов:  $-102,5 \pm 16,7$  и  $-7516,6 \pm 18,0$  кДж/моль соответственно.

Разработка новых генетических воззрений на процессы образования алюминиевых руд, создание современных технологических схем их обогащения требуют надежной термодинамической информации. Однако такие данные имеются в настоящее время только для главного минерала алюминиевых руд – криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . В ассоциации с криолитом в различных типах промышленных руд встречаются и другие алюмофториды, в том числе минерал хиолит  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$ . По литературным данным хиолит устойчив до 734 [1], 735 [2], 737°С [3], а затем разлагается на криолит и  $\text{NaAlF}_4$ . Низкотемпературная теплоемкость синтетического хиолита в интервале 5,8–300 К была измерена методом адиабатической калориметрии [4]. Приведенное авторами значение стандартной энтропии ( $115,6 \pm 0,2$  кал/(моль·К) =  $483,7 \pm 0,8$  Дж/(моль·К)) было впоследствии исправлено ими же на  $123,15 \pm 0,2$  кал/(моль·К) =  $515,26 \pm 0,8$  Дж/(моль·К). В той же работе было проведено определение значений высокотемпературных составляющих энтальпии ( $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$ ) хиолита до 1000 К традиционным методом смешения и рассчитана соответствующая температурная зависимость:  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$ , кал/моль =  $122,461 T + 10,158 \cdot 10^{-3} T^2 + 17,894 \cdot 10^5 T^{-1} - 43 416$  или  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$ , Дж/моль =  $512,377 T + 42,501 \cdot 10^{-3} T^2 + 74,868 \cdot 10^5 T^{-1} - 181 652$ .

В более ранней работе Холма [1] значения этих функций были измерены на микрокалориметре Кальве методом «сброса» для природного образца (Гренландия) хиолита в интервале 677–1173 К в твердом и жидком состояниях и рассчитана энтальпия его плавления:  $H^\circ(T) -$

Стандартные свободные энергии и энтальпии (кДж/моль) образования хиолита из элементов при 298,15 К

$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	Метод	Реакция
7185,1	7502,6	I	$5\text{NaF(тв.)} + 3\text{AlF}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{тв.})$ [5]
7135,6	7488,2	II	$\frac{5}{3}\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв.}) + \frac{1}{3}\text{AlF}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{тв.})$ [6]
$7166,5 \pm 16,0$	$7537,9 \pm 16,0$	III	$0,625\text{NaF(ж)} + 0,375\text{AlF}_3(\text{ж}) = 0,125\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{ж})$ [1]
7151,3	7504,4	II	$\frac{4}{3}\text{NaBF}_4(\text{ж}) + \frac{1}{3}\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{тв.}) = \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв.}) + \frac{1}{3}\text{BF}_3(\text{г})$ [7]
7130,1	7492,9	I	$5\text{NaF(ж)} + 3\text{AlF}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{тв.})$ [8]
$7145,2 \pm 18,0$	$7516,6 \pm 18,0$	IV	$5\text{NaF(тв.)} + 3\text{AlF}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{тв.})$

*Примечание.* Приведенные значения пересчитаны нами с использованием справочных данных [9], величины  $S^\circ(298,15 \text{ К})$  и зависимости  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$  для хиолита [4]. Методы исследования: I — измерение ЭДС реакции, II — изучение равновесия реакции, III — изотермическая калориметрия смешения расплавов, IV — микрокалориметрия Кальве (высокотемпературное растворение).

$-H^\circ(298,15 \text{ К, тв.})$ , Дж/моль =  $574,59 T - 184 975$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К, ж})$ , Дж/моль =  $960,10 T - 345 134$ . Расхождение полученных значений энтальпий в работах [1, 4] составляет от 2 до 4%. В работе [1] калориметрическим методом была определена также энтальпия образования хиолита из жидких компонентов NaF и AlF<sub>3</sub> как энтальпия их смешения при 1273 К. Полученная величина была пересчитана нами к стандартным условиям с использованием функций  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$ , определенных Холмом [1] (табл. 1). В ряде работ [5–8] различными методами изучения равновесий с участием хиолита (ЭДС, гетерогенных равновесий) были получены значения свободной энергии образования хиолита и рассчитаны соответствующие величины энтальпии и энтропии его образования. В табл. 1 представлены результаты этих исследований, пересчитанные нами к комнатной температуре с использованием справочных данных [9], значения  $S^\circ(298,15 \text{ К})$  и зависимости  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})$  от температуры хиолита, полученных экспериментально Стьюе и Ферранте [4]. Расхождение значений свободной энергии образования хиолита, полученных разными авторами различными методами, составляет ~50 кДж/моль.

Настоящая работа посвящена экспериментальному калориметрическому определению энтальпии образования хиолита.

### Экспериментальная часть

Энтальпию образования хиолита определяли методом высокотемпературной калориметрии растворения на дифференциальном микрокалориметре типа Тиана — Кальве [10]. Растворение хиолита осуществляли методом «сброса» термостатированного при комнатной температуре образца в расплав состава  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  при  $702^\circ \text{С}$  ( $975 \text{ К}$ ), при этом измеряли суммарную функцию, включающую теплопоглощение вещества при нагревании его от 25 до  $702^\circ \text{С}$  и энтальпию растворения при заданной температуре:  $(H^\circ(975 \text{ К}) - H^\circ(298,15 \text{ К})) + \Delta H_{\text{раств}}^\circ(975 \text{ К})$ . Растворение фторида натрия проводили двумя способами: методом «сброса» и с помощью специального сконструированного авторами устройства для ввода исследуемого вещества в расплав-растворитель [11].

Всю серию опытов по растворению проводили из одной большой порции расплава. При навесках исследуемых минералов 1,5–10 мг и массе растворителя 30 г соотношение растворитель — растворенное вещество могло быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору. Калибровку калориметра осуществляли методом «сброса» термостатированных при комнатной температуре образцов платины в расплав, находящийся при температуре эксперимента по растворению. Эффект теплопоглощения платины рассчитывали по данным [9].

Экспериментальные данные для изученных минералов (кДж/моль)

Минерал		T, K	$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$	$\Sigma$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$
NaF (виллиомит)	искусств.	973	56,74±0,38 (12)	92,72±0,79 (7)	35,925 [9]
	искусств.	985	56,02±1,09 [13]		
	природн.	973	56,79±0,79		
AlF <sub>3</sub> Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> (хиолит)	искусств.	985	15,73±0,75 [13]	807,9±16,7 (7)	64,655 [9]
	природн.	975			
	природн.	975			
	искусств.	975			375,3 [1]
					365,966 [4]

*Примечание.* Представлены погрешности, выраженные 95%-ным доверительным интервалом, в скобках — число определений; значение  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  для природного виллиомита рассчитано из экспериментально определенных значений функции  $\Sigma = H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(T)$  и справочных данных по теплосодержаниям NaF [9]; величины  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$  для природного и искусственного хиолита рассчитаны соответственно по данным [1] и [4].

Величину  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$  хиолита измеряли методом «сброса», подробно описанным нами ранее [12]. В качестве эталона использовали корунд (стандартный образец термодинамических свойств № 149-76), необходимые данные для которого заимствовали из [9].

Наблюдаемые тепловые эффекты записывали на самописце в виде кривых теплопоглощения и обрабатывали цифровым интегратором с точностью 0,1%. Ошибку воспроизводимости выражали 95%-ным доверительным интервалом.

Исследования проводили на природных образцах хиолита и виллиомита и реактиве NaF («ос. ч.»). Хиолит (Гренландия) в виде белых прозрачных кристаллов высокой чистоты состава Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> был любезно предоставлен авторам профессором Ж. Л. Холмом (Институт силикатов и высокотемпературной химии, Трондхеймский университет, Норвегия). Ранее этот образец был использован им в работе [1] для определения зависимости  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$  от температуры хиолита. Виллиомит (Кольский полуостров) NaF представлял зерна темно-вишневого цвета. Навески изучаемых минералов для одного опыта составляли 1,5–10 мг, взвешивание проводили с точностью ±2·10<sup>-6</sup> г.

### Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены значения энтальпий растворения и теплосодержаний хиолита и составляющих его фторидов, полученные экспериментально нами, имеющиеся в литературе и рассчитанные из справочных данных [9]. Как видно из табл. 2, измеренная нами величина энтальпии растворения искусственного фторида натрия в пределах приводимых погрешностей согласуется с результатами, полученными в работе [13] на реактиве NaF, и практически совпадает с рассчитанной на основании экспериментальных данных по суммарной функции  $\Sigma = (H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})) + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$  для природного образца и справочных по  $(H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K}))$  для NaF [9]. Этот факт подтверждает возможность определения энтальпии образования фторидных минералов методом «сброса».

Как видно из табл. 2, полученные нами методом микрокалориметрии Кальве значения функции энтальпии  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$  при 975 K для природного образца хиолита практически совпадают с результатами исследования Стьюве и Ферранте [4], выполненного классическим методом смешения на искусственном соединении.

На основании экспериментальных данных табл. 2 определена величина энтальпии реакции образования хиолита из составляющих фторидов

при стандартных условиях:



$$\Delta H_{(1)}^\circ(298,15 \text{ K}) = -102,5 \pm 16,7 \text{ кДж.}$$

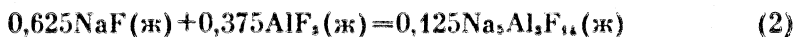
Расчет проводили по формуле:

$$\Delta H_{(1)}^\circ(298,15 \text{ K}) = \sum_i \nu_i [H^\circ(975 \text{ K}) - H^\circ(298,15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{раств}}^\circ(975 \text{ K})]_i.$$

В работе Холма [1] из экспериментальных данных Гржотхейма [6] рассчитана энтальпия этой реакции при 910 К:

$$\Delta H_{(1)}^\circ(910 \text{ K}) = 90,4 \pm 40,2 \text{ кДж.}$$

Пересчет ее к стандартной температуре с использованием справочных данных [9] по теплосодержаниям  $\text{NaF}(\kappa)$  и  $\text{AlF}_3(\kappa)$  и значения  $H^\circ(910 \text{ K}) - H^\circ(298,15 \text{ K})$  для хиолита, полученного Холмом [1], привел к величине  $\Delta H_{(1)}^\circ(298,15 \text{ K})$ , равной  $-92,0 \pm 40,2$  кДж. Измеренная Холмом [1] калориметрически энтальпия смешения для расплава хиолитового состава соответствует энтальпии реакции:



и составляет по его данным  $-15,9 \pm 1,7$  кДж при 1273 К. Пересчет этой величины к стандартной температуре с использованием результатов Холма по  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})$  для расплава хиолитового состава и хиолита привел к значению энтальпии образования хиолита из твердых фторидов натрия и алюминия (реакция (1)), значительно более отрицательному, чем приведенное выше:  $\Delta H_{(1)}^\circ(298,15 \text{ K}) = -123,8 \pm 13,7$  кДж. Полученное нами методом расплавной калориметрии значение энтальпии образования хиолита из фторидов (реакция (1)) находится между указанными и согласуется с ними в пределах приводимых погрешностей.

С учетом справочных данных [9] по  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$  фторидов натрия и алюминия рассчитано значение энтальпии образования хиолита из элементов при стандартных условиях:  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K}) = -7516,6 \pm 18,0$  кДж/моль (табл. 1). Погрешности определяли по закону накопления ошибок соответствующих экспериментальных и справочных данных. Полученное значение является результатом калориметрического определения энтальпии образования хиолита. Приведенные в табл. 1 значения  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$  хиолита рассчитаны из экспериментальных данных, полученных различными методами изучения равновесий. Рекомендованная Стьюве и Ферранте [4] первоначально величина энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K}) = -7824 \pm 45$  кДж/моль была рассчитана из свободной энергии реакции (1), полученной Дьюингом [5], с использованием их данных по энтропии (115,6 кал/(моль·К)) и высокотемпературной составляющей энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})$  хиолита, впоследствии была исправлена ими же на  $-1803,6$  ккал/моль =  $-7546,3$  кДж/моль так же, как и значение энтропии (123,15 кал/(моль·К)).

Использование величины стандартной энтропии хиолита, также рекомендованной Стьюве и Ферранте [4] (515,26 Дж/(моль·К)) позволило нам рассчитать свободную энергию образования хиолита из элементов  $\Delta_f G^\circ(298,15 \text{ K}) = -7145,2 \pm 18,0$  кДж/моль (табл. 1). Это значение хорошо согласуется с полученными из измерений ЭДС и констант равновесий



(табл. 1) и практически совпадает со средним из этих значений (-7150,5 кДж/моль).

Авторы выражают искреннюю благодарность И. Л. Ходаковскому за интерес к работе и полезные замечания.

#### Список литературы

1. *Holm J. L.* // High temperature Sci. 1974. V. 6. P. 16.
2. *Людина З. Ф.* // Тр. Всесоюз. Аллюм.-магн. ин-та. 1936. Т. 13. С. 6.
3. *Ginsberg H., Wejers K.* // Z. Erzbergbau Metallhut. tenwesen. 1967. B. 20. S. 156.
4. *Stuve J. M., Ferrante M. J.* // Bur. Mines. Report. Invest. 1980. № 8442. P. 1.
5. *Dewing E. W.* // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2211.
6. *Grjotheim K., Motzfeld K., Rao D. B.* // Light Metals Proc. AIME Meeting N. Y. 1971. V. 1; P. 223.
7. *Cantor S., Hitch B. F., Heatherly D. E.* // Molten Salts Proc. Int. Symp. Electrochem. Soc. Princeton. 1976. P. 417.
8. *Stern A., Hamberg K., Macland J.* // Acta Chem. Scand. 1982. V. A36. № 4. P. 329.
9. *Robie R. A., Hemingway R. S., Fisher J. R.* // Geol. Surv. Bull. Washington. 1978. 456 p.
10. *Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В.* // Вестн. МГУ Моск. Ун-та, Геология. 1976. № 1. С. 63.
11. *Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 521.
12. *Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В.* // Геохимия. 1972. № 3. С. 335.
13. *Weistrich H. R., Navrotsky A.* / Amer. J. Sci. 1981. V. 281. № 8. P. 1091.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Геологический факультет

Поступила в редакцию  
9.X.1989

УДК 541.115 : 541.452.9

© 1991 г.

*Гаравин В. Ю.*

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

На основе представлений Герни выявлены особенности влияния температуры на тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах. Предложено количественное соотношение, позволяющее прогнозировать изменение знака  $\Delta_r H^\circ$  процесса при изменении температуры. Сформулированы условия, при которых изменение теплоемкости в реакциях диссоциации близко к нулю.

Абсолютное большинство данных по термодинамическим характеристикам реакций в растворах относится к 298 К. К этой же температуре относятся некоторые закономерности. Изменение температуры может, однако, внести существенные коррективы в полученные оценки. Известно значительное число реакций в растворах, кривая зависимости  $\lg K = f(T)$  которых имеет минимум при некоторой температуре  $\Theta$ . Подобный характер изменения величины  $\lg K$  соответствует изменению знака теплового эффекта процесса в интервале  $T_1 < \Theta < T_2$ . Прогнозирование возможности достижения  $\Theta$  в интересующей области температур базируется, как правило на полуколичественных оценках: сравнительно небольшой тепловой эффект реакции (5–10 кДж/моль) и достаточно сильная зависимость энтальпии реакции от температуры ( $\Delta_r C_p^\circ \approx 100 \div 200$  Дж/(моль·К)). Более конкретный анализ зависимости  $\lg K$  от  $T$  может быть сделан при использовании подхода, основанного на представлениях Герни [1]. Изменение стандартной энергии Гиббса некоторого процесса по Герни складывается из трех составляющих:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r G_s^\circ + \Delta_r G_{\text{нз}}^\circ + \Delta_r G_{\text{кр}}^\circ, \quad (1)$$

где  $\Delta_r G_s^\circ$  — зависящий от температуры вклад, определяемый электростатической природой взаимодействия и чувствительный к окружению иона;  $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$  — независящее от температуры и окружения иона слагаемое, связанное с ковалентным вкладом в энергию связи;  $\Delta_r G_{\text{кр}}^\circ$  — так называемая «кратическая» составляющая или упаковочный член, характеризующий переход от практических констант, рассчитанных в моляльной шкале концентраций, к рациональным или унитарным константам, выраженным через мольные доли реагирующих частиц. Некоторые количественные следствия подхода Герни и физический смысл используемых параметров достаточно подробно обоснованы в работах [2, 3]. Рассмотрим процесс диссоциации многоосновной кислоты:



Для реакции (2), обратной реакции протонирования, в соответствии с [3], изменение энтальпии ( $\Delta_r H^\circ$ ) рассчитывается как сумма температурнозависимого ( $\Delta_r H_3^\circ$ ) и температурнонезависимого ( $\Delta_r H_{нз}^\circ$ ) слагаемых:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_3^\circ + \Delta_r H_{нз}^\circ. \quad (3)$$

Поскольку ионы в водных растворах гидратированы, то температурнонезависимый член характеризует разность в энергии связи протона с молекулами растворителя и протоноакцепторными центрами реагентов.

Величина  $\Delta_r H_3^\circ$  рассчитывается по известным значениям изменения энтропии в реакциях диссоциации ( $\Delta_r S^\circ$ ):

$$\Delta_r H_3^\circ = (\Delta_r S^\circ + nR \ln 55,506) (T - \nu). \quad (4)$$

Здесь  $n$  — число протонов, переносимых при ионизации исходной частицы (для ступенчатых процессов диссоциации  $n = -1$ );  $\nu$  — характеристическая температура растворителя (для воды  $\nu = 219$  К). Остальные символы имеют общепринятый смысл. Численное значение  $\nu$  получено обработкой данных по зависимости диэлектрической проницаемости воды от температуры по уравнению  $D = D_0 \exp(T/\nu)$ .

Температурнонезависимые составляющие энтальпии легко определяют из совместного решения уравнений (3) и (4) при известных  $\Delta_r H^\circ$ . Значения  $\Delta_r H_3^\circ$  и  $\Delta_r H_{нз}^\circ$ , а также исходные данные для их расчета приведены в таблице.

При  $T = \Theta$  имеем  $\Delta_r H^\circ = 0$  и  $|\Delta_r H_3^\circ| = |\Delta_r H_{нз}^\circ|$ , т. е.  $\lim_{T \rightarrow \Theta} (|\Delta_r H_3^\circ| - |\Delta_r H_{нз}^\circ|) = 0$ .

Таким образом, близость абсолютных значений  $\Delta_r H_3^\circ$  и  $\Delta_r H_{нз}^\circ$  может рассматриваться как указание на возможность изменения знака теплового эффекта реакции (см. таблицу). Напротив, если  $|\Delta_r H_3^\circ| \ll |\Delta_r H_{нз}^\circ|$ , то величина  $\Theta$  всегда находится вне пределов температурной области существования жидкой фазы. Отметим, что температурнозависимая составляющая теплоемкости по Герни определяется выражением:

$$\Delta_r C_{p3}^\circ = (\Delta_r S^\circ + nR \ln 55,506) T/\nu. \quad (5)$$

С учетом этого максимальная величина разности абсолютных значений составляющих энтальпии  $|\Delta_r H_{\max}^\circ|$ , при которой изменение температуры может привести к изменению знака теплового эффекта, рассчитывается по формуле:

$$|\Delta_r H_{\max}^\circ| = |(\Delta_r S^\circ + nR \ln 55,506) (T_{\max} - T) T/\nu|. \quad (6)$$

Принимая  $T = 298,15$  К и  $T_{\max} = 373,15$  К (для разбавленных водных растворов можно считать  $T_{\max}$  равной температуре кипения воды), получаем количественное соотношение, позволяющее разделить рассматриваемые процессы на изменяющие знак  $\Delta_r H^\circ$  при изменении температуры и не изменяющие знака теплового эффекта (кДж/моль):

$$|\Delta_r H_{298,15}^\circ| \leq |102(\Delta_r S^\circ + 33,396n)| = |\Delta_r H_{\max}^\circ|. \quad (7)$$

Рассчитанные значения  $|\Delta_r H_{\max}^\circ|$  приведены в таблице. Видно, что величины  $|\Delta_r H_{\max}^\circ|$  изменяются в достаточно широких пределах, однако, во всех случаях при выполнении неравенства (7) изменение температуры приводит к изменению знака теплового эффекта реакции. Следует отметить, что для расчета  $|\Delta_r H_{\max}^\circ|$  используются только термодинамические характеристики, относящиеся к 298,15 К.

**Стандартные термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах**

Г. К	pK°	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ$	$-\Delta_r C^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r H^\circ_{\text{НС}}$
			Дж/(моль·К)		кДж/моль	
<b>Нас <math>\rightleftharpoons</math> Ас<sup>-</sup>+Н<sup>+</sup> [4], <math>\Delta z^2=2</math></b>						
283	4,44±0,02	1,97±0,27	78,1±0,9	162±8	7,1	9,1
291	4,44±0,02	0,64±0,11	82,8±0,6		8,5	9,1
298	4,44±0,02	-0,41±0,11	86,4±0,6	( $\Theta=295$ К)	9,5	9,1
303	4,44±0,02	-1,32±0,09	89,3±0,6		10,4	9,1
313	4,44±0,02	-2,84±0,22 (11,38)	94,0±0,8		11,9	9,1
<b>H<sub>2</sub>Sal <math>\rightleftharpoons</math> HSal<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> [4], <math>\Delta z^2=2</math></b>						
298	2,95±0,05	3,74±0,02	43,9±1,2	182±1	6,1	9,9
313	2,95±0,05	0,80±0,03	53,9±1,2		9,1	9,9
318	2,96±0,05	-0,22±0,03	57,4±1,2	( $\Theta=317$ К)	10,1	9,9
323	2,96±0,05	-0,84±0,03	59,3±1,3		10,7	9,9
328	2,96±0,05	-1,72±0,02 (7,89)	61,9±1,3		11,6	9,9
<b>H<sub>3</sub>Ida<sup>+</sup> <math>\rightleftharpoons</math> H<sub>2</sub>Ida<sup>±</sup>+H<sup>+</sup> [5], <math>\Delta z^2=0</math></b>						
288	2,83±0,07	5,31±0,34	35,6±1,7	184±17	3,8	9,1
298	2,80±0,07	3,05±0,34	43,5±1,7		6,1	9,1
308	2,78±0,07	1,55±0,34 (7,04)	48,1±1,7	( $\Theta=315$ К)	7,5	9,1
<b>H<sub>1</sub>Ids<sup>±</sup> <math>\rightleftharpoons</math> H<sub>3</sub>Ids<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> [6], <math>\Delta z^2=2</math></b>						
298	2,17±0,08	4,35±0,50	27,0±2,4	183±40	4,9	9,2
308	2,17±0,08	3,00±0,50	31,8±2,4		6,2	9,2
318	2,17±0,08	0,56±0,50 (6,16)	39,8±2,4	( $\Theta=322$ К)	8,6	9,2
<b>H<sub>3</sub>Ids<sup>-</sup> <math>\rightleftharpoons</math> H<sub>2</sub>Ids<sup>2-</sup>+H<sup>+</sup> [6], <math>\Delta z^2=4</math></b>						
298	3,61±0,04	0,92±0,20	66,1±1,2	125±15	7,8	8,6
308	3,61±0,04	-0,40±0,20	70,3±1,2		9,0	8,6
318	3,60±0,04	-1,57±0,20 (10,14)	73,9±1,2	( $\Theta=305$ К)	10,3	8,6
<b>H<sub>2</sub>Ids<sup>2-</sup> <math>\rightleftharpoons</math> HIds<sup>3-</sup>+H<sup>+</sup> [6], <math>\Delta z^2=6</math></b>						
298	5,10±0,04	1,96±0,30	91,1±1,4	225±15	9,7	11,6
308	5,09±0,04	-0,82±0,20	100,1±1,4		12,5	11,6
318	5,08±0,04	-2,45±0,25 (12,70)	105,0±1,4	( $\Theta=307$ К)	14,0	11,6
<b>H<sub>3</sub>L<sup>-</sup> <math>\rightleftharpoons</math> H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>+H<sup>+</sup> [6], <math>\Delta z^2=4</math></b>						
298	6,20±0,07	4,83±0,11	102,5±1,4	143±13	10,6	15,4
308	6,17±0,07	3,35±0,11	107,3±1,4		12,0	15,4
318	6,15±0,07	1,94±0,11 (13,86)	111,7±1,4	( $\Theta=332$ К)	13,4	15,4
<b>H<sub>2</sub>Asp<sup>±</sup> <math>\rightleftharpoons</math> HAsp<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> [7], <math>\Delta z^2=2</math></b>						
288	4,00±0,05	5,48±0,25	57,7±1,7	143±13	6,0	11,5
298	3,97±0,05	3,83±0,25	63,2±1,7		7,7	11,5
308	3,95±0,05	2,53±0,25 (9,30)	67,4±1,7	( $\Theta=336$ К)	9,0	11,5

T, K	pK°	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ$	$-\Delta_r C^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r H^\circ_{\text{из}}$
			Дж/(моль·K)		кДж/моль	
$\text{ImH}_2^+ \rightleftharpoons \text{ImH} + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=0$						
298	7,00±0,02	37,05±0,16	9,8±0,7	-5±15	3,4	40,4
308	6,79±0,02	37,05±0,19	9,8±0,7		3,4	40,4
318	6,59±0,02	37,13±0,19 (4,41)	9,5±0,7	( $\Theta > 373$ K)	3,2	40,3
$\text{ImH} \rightleftharpoons \text{Im}^- + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=2$						
298	14,47±0,05	61,16±0,38	71,9±1,6	99±30	8,3	69,5
308	14,12±0,05	60,26±0,46	74,8±1,8		9,2	69,5
318	13,80±0,05	59,17±0,48 (10,74)	78,2±1,8	( $\Theta > 373$ K)	10,3	69,5
$\text{BImH}_2^+ \rightleftharpoons \text{BImH} + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=0$						
298	5,69±0,08	30,31±0,28	7,3±1,8	7±21	3,2	33,5
308	5,51±0,08	30,22±0,27	7,4±1,8		3,3	33,5
318	5,35±0,08	30,11±0,30 (4,11)	7,8±1,8	( $\Theta > 373$ K)	3,4	33,4
$\text{BImH} \rightleftharpoons \text{BIm}^- + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=2$						
298	11,31±0,08	55,98±0,28	28,8±1,8	143±22	4,9	60,9
308	10,99±0,08	54,41±0,34	33,8±1,9		6,5	60,9
318	10,69±0,08	53,18±0,33 (6,35)	37,5±1,9	( $\Theta > 373$ K)	7,7	60,9
$\text{H}_3\text{G}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{G}^{++} + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=2$						
298	1,64±0,10	4,10±0,07	17,6±2,0	88±16	4,0	8,1
308	1,62±0,10	3,18±0,06	20,7±2,0		4,8	8,0
318	1,59±0,10	2,34±0,06 (5,21)	23,1±2,0	( $\Theta = 345$ K)	5,6	8,0
$\text{H}_2\text{G}^+ \rightleftharpoons \text{HG}^{++} + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=0$						
298	6,00±0,02	29,91±0,16	14,6±0,7	8±15	3,8	33,7
308	5,83±0,02	29,83±0,22	14,8±0,8		3,9	33,7
318	5,67±0,02	29,76±0,23 (4,90)	15,0±0,8	( $\Theta > 373$ K)	3,9	33,7
$\text{HG}^\pm \rightleftharpoons \text{G}^- + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=2$						
298	9,30±0,03	44,02±0,21	30,4±0,9	65±15	5,1	49,1
308	9,05±0,03	43,31±0,21	32,7±0,9		5,9	49,2
318	8,82±0,03	42,72±0,21 (6,51)	34,6±0,9	( $\Theta > 373$ K)	6,4	49,1
$\text{H}_2\text{Ala}^+ \rightleftharpoons \text{HAla}^\pm + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=0$						
298	2,43±0,04	3,39±0,13	35,2±0,9	126±10	5,4	8,8
308	2,41±0,04	2,07±0,11	39,4±0,9		6,5	8,6
318	2,39±0,04	0,87±0,13	43,0±0,9	( $\Theta = 325$ K)	7,6	8,7
328	2,39±0,04	-0,48±0,10 (7,00)	45,8±0,9		9,1	8,6
$\text{HAla}^\pm \rightleftharpoons \text{Ala}^- + \text{H}^+ [8], \Delta z^2=2$						
298	10,09±0,04	45,54±0,27	40,4±1,2	55±22	6,0	51,5
308	9,83±0,04	45,06±0,34	42,0±1,4		6,4	51,5
318	9,59±0,04	44,43±0,34 (7,53)	44,0±1,4	( $\Theta > 373$ K)	7,1	51,5

Примечания: Ac — уксусная кислота, Sal — салициловая кислота, Ida — иминодиуксусная кислота, Ids — иминодиуксусная кислота, L — l-аминоэтилден-1,1-дифосфоновая кислота, Asp — аспарагиновая кислота, Im — имидазол, BIm — бензимидазол, G — L-гистидин, Ala — α-аланин. Значения температуры округлены; величины рассчитаны в предположении о постоянстве  $\Delta_r C_p$ ; в скобках даны  $|\Delta_r H_{\text{макс}}|$ , значения  $\Delta_r H^\circ$  для первых двух процессов получены экстраполяцией МНК по данным [1].

При близких значениях  $|\Delta_r H_3^\circ|$  и  $|\Delta_r H_{нз}^\circ|$  наблюдается существенное влияние температуры на тепловые эффекты процессов. Чем больше разность  $|\Delta_r H_3^\circ| - |\Delta_r H_{нз}^\circ|$ , тем величина  $\Delta_r C_p^\circ$  как правило меньше. Крайнее проявление этой тенденции — полная независимость теплот ионизации от температуры. Вслед за Харнедом и Оуэном [9] считается, что величина  $\Delta_r C_p^\circ$  близка к нулю в изоэлектрических процессах ( $\text{HL}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$ ,  $\Delta z^2 = 0$ ;  $\Delta z^2$  — разность квадратов зарядов продуктов и исходных веществ). Данные, представленные в таблице, позволяют сделать вывод, что равенство  $\Delta z^2 = 0$  является необходимым, но недостаточным условием равенства  $\Delta_r C_p^\circ$  нулю. При  $\Delta z^2 = 0$  все процессы ионизации по величине  $\Delta_r C_p^\circ$  могут быть разделены на две группы: 1)  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$ ; 2)  $\Delta_r C_p^\circ \approx 110 - 130$  Дж/(моль·К). В первом случае  $|\Delta_r H_3^\circ| \ll |\Delta_r H_{нз}^\circ|$ , во втором — температурнозависимых и температурнонезависимых членов примерно одинаковы. Таким образом, величина  $\Delta_r C_p^\circ$  близка к нулю только при одновременном соблюдении условий:  $\Delta z^2 = 0$  и  $|\Delta_r H_3^\circ| \ll |\Delta_r H_{нз}^\circ|$ .

#### Список литературы

1. Gurney R. W. *Ionic Processes in Solution*. N. Y.; L.: McGraw-Hill. 1953. 273 p.
2. Васильев В. П. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
3. Васильев В. П. // Там же. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.
4. Теория растворов / Тр. II Всесоюз. конф. по теории растворов. Алма-Ата: Изд-во Казахск. ГУ, 1971. С. 294.
5. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д., Самошкина Т. Д. // Журн. общей химии. 1981. Т. 51. № 2. С. 292.
6. Черников В. В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтиленди-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметилфосфоновой кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 14 с.
7. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Ивенькова С. Г., Кугуров М. В. // Журн. общей химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1657.
8. Гаравин В. Ю. Термодинамика реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах имидазола, бензимидазола, гистамина, L-гистидина и  $\alpha$ -аланина. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1985. 27 с.
9. Харнед Г., Оуэн Б. *Физическая химия растворов электролитов*. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.

Академия наук СССР  
Институт химии неводных растворов  
Иваново

Поступила в редакцию  
13.IV.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

*Сервский Л. А.*ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ  
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

## II. БИНОДАЛЬ, СПИНОДАЛЬ

Продолжено исследование трехпараметрического обобщения уравнения Ван-дер-Ваальса, начатое в предыдущих работах автора. Проанализированы результаты расчетов параметров бинодали и спинодали. Показано, что полученные для рассматриваемой модели зависимости качественно, а в некоторых случаях и количественно хорошо отображают свойства реальных веществ.

В работах [1, 2] показано, что, используя представление о кривой идеального газа (КИГ), можно получить обобщение уравнения Ван-дер-Ваальса

$$Z=1+k_B\omega [1/(1-\omega)-1/\tau], \quad (1)$$

где  $Z=pV/RT$  — коэффициент сжимаемости;  $\tau=T/T_B$ ;  $T_B$  — температура Бойля;  $\omega=\rho/\rho_0$ ;  $\rho_0$  — плотность, соответствующая экстраполяции КИГ к  $T=0$ ;  $k_B=\rho_0 V_B$  — параметр Холлерана [3];  $V_B$  — объем Бойля, которое отвечает однопараметрическому закону соответственных состояний [4]. Уравнение (1) так же, как и исходное уравнение Ван-дер-Ваальса, имеет область, в которой изотермы давления образуют петли, т. е. описывает расслоение системы на жидкость и пар. Некоторые свойства бинодали и критической точки, вытекающие из этого уравнения, рассматривались в предыдущей работе [2]. В данной статье продолжено исследование таких закономерностей.

Условием фазового равновесия является равенство химического потенциала  $\varphi(\omega', \tau)=\varphi(\omega'', \tau)$  и давления  $\pi(\omega', \tau)=\pi(\omega'', \tau)$  в жидкости и паре, где  $\omega'$ ,  $\omega''$  — приведенные ортобарические плотности жидкости и пара соответственно. Используя эти условия, из уравнения (1) нетрудно получить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 1/k_B+1/[(1-\omega')(1-\omega'')]-(\omega'+\omega'')/\tau=1, \\ \ln(\omega''/\omega')=k_B\{(\omega'-\omega'')[1/[(1-\omega')(1-\omega'')]-2/\tau]- \\ -\ln[(1-\omega')/(1-\omega'')]\}. \end{cases} \quad (2)$$

Следствием первого уравнения этой системы является равенство  $\omega'=1$  при  $\tau \rightarrow 0$ , т. е. плотность  $\rho_0$  совпадает с ортобарической плотностью жидкости при абсолютном нуле температуры. В соответствии со вторым уравнением ортобарическая плотность пара в этом случае равна  $\omega''=0$ .

Коэффициенты уравнений (4), (6) и (9) при значениях  $k_B$ , равных 1, 2, 3, 4

Коэффициент	1	2	3	4
$a$	0,9940	1,0180	1,0351	1,0445
$b$	1,1225	1,2341	1,2635	1,2650
$\delta$ , %	0,43	0,20	0,10	0,33
$(1-2\omega_c)/\tau_c$	1,1256	1,1833	1,1836	1,1765
$(a-2\omega_c)/\tau_c$	1,1053	1,2292	1,2614	1,2668
$c$	1,131	1,077	1,038	1,013
$\beta$	0,443	0,448	0,453	0,457
$\delta$ , %	1,43	1,19	1,04	0,84
$m$	0,8422	0,8176	0,8044	0,7914
$n$	0,5993	0,7241	0,7551	0,7576
$\delta$ , %	0,21	0,29	0,35	0,30

При исследовании фазового равновесия важное значение имеет анализ характера зависимости суммы ортобарических плотностей пара и жидкости от температуры, которая для реальных неполярных неассоциированных веществ, как известно, очень близка к линейной (правило прямолинейного диаметра) [5]. Если это правило справедливо вдоль всей бинодали, то должно выполняться уравнение [6]

$$\omega' + \omega'' = 1 - (1 - 2\omega_c) \tau / \tau_c, \quad (3)$$

где индекс «с» относится к критической точке.

Численное решение системы уравнений (2) показывает, что сумма ортобарических плотностей представляет собой нелинейную функцию температуры, правда относительно слабо отклоняющуюся от прямой (3). Эти отклонения несколько возрастают при увеличении параметра  $k_B$ , но не превосходят 4%. Поскольку рассматриваемая модель качественно хорошо воспроизводит общую картину поведения реальных веществ, можно ожидать и для них отклонений от прямолинейного диаметра, по крайней мере на больших температурных интервалах, что, вообще-то говоря, подтверждается экспериментально [5].

Тем не менее, в диапазоне температур  $\tau_c/3 - \tau_c$  для ван-дер-ваальсовского газа, подчиняющегося уравнению (1), зависимость  $\omega' + \omega''$  от  $\tau$  вполне удовлетворительно аппроксимируется линейной функцией

$$\omega' + \omega'' = a - b\tau. \quad (4)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$ , полученные методом наименьших квадратов, а также величина  $(1-2\omega_c)/\tau_c$  и средняя погрешность  $\delta$  аппроксимации приведены в табл. 1, из которой видно, что  $a$  отличается от 1, а  $b$  от  $(1-2\omega_c)/\tau_c$ , за исключением системы с  $k_B=1$ . Если считать, что уравнение (4) в ограниченном температурном интервале справедливо и для реальных веществ, то значение ортобарической плотности жидкости  $\rho_0'$  при  $T=0$ , полученное с помощью правила прямолинейного диаметра, должно быть больше  $\rho_0$ , полученной из термических данных на изотермах для жидкого состояния, поскольку  $a > 1$ .

Для проверки этого предположения были рассчитаны по данным [7] значения параметров КИГ ряда жидкостей и значения  $\rho_0'$  с помощью уравнения (4) по данным для кривой насыщения. Полученные величины сведены в табл. 2, из которой видно, что значения  $a = \rho_0' / \rho_0$



Параметры КИГ и экстраполированное к  $T=0$  с помощью правила прямолинейного диаметра значение ортобарической плотности ряда жидкостей

Вещество	$T_B, K$	$\rho_0, \text{кмоль/м}^3$	$\rho_0', \text{кмоль/м}^3$	$a$
Аргон	413,4	46,34	46,19	0,997
Азот	337,4	39,07	39,55	1,012
Кислород	417,1	47,30	47,50	1,004
Углекислый газ	737,8	40,42	41,91	1,037
Гексафторид серы	759,2	18,90	19,28	1,020
Метан	523,2	35,19	35,27	1,002
Этилен	731,9	27,51	28,27	1,028
Этан	788,1	24,66	24,94	1,011
Пропан	896,5	18,65	18,85	1,011
Бутен-1	971,2	16,02	16,02	1,000
<i>n</i> -Бутан	1042	14,65	14,97	1,022
<i>n</i> -Гексан	1185	10,47	10,61	1,013
<i>n</i> -Гептан	1261	9,090	9,313	1,025
<i>n</i> -Октан	1308	8,135	8,363	1,028
<i>n</i> -Нонан	1342	7,276	7,414	1,019
<i>n</i> -Декал	1368	6,665	6,740	1,013
<i>n</i> -Ундекан	1392	6,085	6,164	1,013
<i>n</i> -Тридекан	1443	5,205	5,309	1,020
<i>n</i> -Гептадекан	1513	4,044	4,121	1,019
<i>n</i> -Эйкозан	1551	3,465	3,536	1,021

Таблица 3

Сопоставление рассчитанных по формуле (5) коэффициентов  $b$  со значениями, определенными из данных [5] для бинодали

Вещество	Формула (5)	Бинодаль	Вещество	Формула (5)	Бинодаль
Ar	1,245	1,158	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,178	1,195
N <sub>2</sub>	1,198	1,166	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,160	1,148
O <sub>2</sub>	1,278	1,164	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,167	1,185
CO <sub>2</sub>	1,188	1,251	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1,172	1,204
SF <sub>6</sub>	1,152	1,162	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	1,150	1,148
CH <sub>4</sub>	1,214	1,179	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1,145	1,128
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,213	1,237	<i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	1,126	1,116
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,223	1,169	<i>n</i> -C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	1,099	1,110
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,136	1,157	<i>n</i> -C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1,075	1,111
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,152	1,098	<i>n</i> -C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1,049	1,091

практически всегда превышают единицу, но какая-либо определенная зависимость их от природы вещества не наблюдается, поэтому для дальнейших рассуждений целесообразно принять это отношение постоянным и равным его среднему значению  $\bar{a}=1,016$ .

Поскольку уравнение (4) должно выполняться и в критической точке, то

$$b = (1,016 - 2\omega_c) / \tau_c \quad (5)$$

Как видно из табл. 3, значения  $b$ , рассчитанные по уравнению (5) с использованием критических параметров из [7] и параметров КИГ из табл. 2, а также методом наименьших квадратов из данных для бинодали обнаруживают хорошее согласие, а некоторые расхождения вполне объяснимы неточностью значений  $\rho_c$ ,  $\rho_0$  и  $T_B$ .

Температурная зависимость плотности пара  $\omega_s''$  (I) и жидкости  $\omega_s'$  (II) на спинодали

$\tau/\tau_c$	I		II		I		II		I		II	
	$k_B=1$		$k_B=2$		$k_B=3$		$k_B=4$					
0,50	0,0893	0,6667	0,0626	0,5159	0,0492	0,5875	0,0418	0,5681				
0,55	0,1007	0,6445	0,0711	0,5910	0,0567	0,5610	0,0478	0,5408				
0,60	0,1129	0,6220	0,0803	0,5660	0,0644	0,5347	0,0545	0,5134				
0,65	0,1261	0,5990	0,0903	0,5407	0,0728	0,5081	0,0619	0,4860				
0,70	0,1403	0,5756	0,1014	0,5149	0,0821	0,4810	0,0701	0,4582				
0,75	0,1560	0,5509	0,1137	0,4884	0,0927	0,4535	0,0795	0,4298				
0,80	0,1734	0,5249	0,1278	0,4603	0,1049	0,4247	0,0904	0,4003				
0,85	0,1938	0,4962	0,1444	0,4305	0,1194	0,3937	0,1035	0,3690				
0,90	0,2180	0,4640	0,1649	0,3965	0,1375	0,3596	0,1201	0,3347				
0,95	0,2507	0,4235	0,1929	0,3557	0,1628	0,3188	0,1435	0,2940				
1,00	0,3333		0,2679		0,2331		0,2101					

Следует отметить, что для реальных жидкостей величина  $b$  слабо коррелирует с родом вещества и среднеквадратический разброс полученных значений относительно среднего  $\bar{b}=1,16$  составляет  $\pm 3,6\%$ . В то же время для модельного уравнения зависимость  $b$  от  $k_B$  просматривается очень хорошо и его значения, рассчитанные по формуле  $b = (a - 2\omega_c)/\tau_c$ , значительно лучше согласуются с полученными методом наименьших квадратов, чем значения  $(1 - 2\omega_c)/\tau_c$  (табл. 1).

Анализ значений разности ортобарических плотностей для модернизированного уравнения Ван-дер-Ваальса показывает, что в интервале температур  $0,5 \leq \tau/\tau_c \leq 1$  с удовлетворительной точностью их можно описать уравнением Гольдхаммера [5], которое в приведенных координатах имеет вид

$$\omega' - \omega'' = c(1 - \tau/\tau_c)^\beta. \quad (6)$$

Коэффициенты  $c$  и  $\beta$ , рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Обращает внимание очень слабая зависимость показателя степени  $\beta$  от параметра  $k_B$ : при изменении последнего от 1 до 4 значения  $\beta$  изменяются всего на 3%. Это качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет принимать усредненное значение  $\beta=0,45$  (для реальных веществ  $\beta=0,323$  [8, 9]).

Совокупность уравнений (4) и (6) позволяет записать уравнение бинадали

$$\psi = (a/2\omega_c - 1)\vartheta \pm c\vartheta^\beta/2\omega_c, \quad (7)$$

где  $\psi = \omega/\omega_c - 1$ ;  $\vartheta = 1 - \tau/\tau_c$ ; знак «+» относится к жидкости, а «-» — к пару. Это уравнение по форме совпадает с уравнением бинадали реальных веществ [6, 8, 9], но в отличие от него содержит две константы  $a/2\omega_c$  и  $c/2\omega_c$ , зависящие от параметра  $k_B$ . Однако отношение этих констант  $c/a$  не слишком сильно отличается от единицы, изменяясь от 1,14 при  $k_B=1$  до 0,97 при  $k_B=4$ . Таким образом, уравнение (7), полученное для модельной системы, в целом качественно верно воспроизводит уравнение бинадали реальных веществ.

Рассмотрим другую важную линию на термодинамической поверхности — спинодали, отвечающую границе существования метастабильных состояний жидкости и пара. Этой линии соответствует уравнение

Величины  $l$  на спинодали при значениях  $k_B$ , равных 1, 2, 3, 4

$\tau/\tau_c$	1	2	3	4
0,50	1,232	1,260	1,276	1,287
0,55	1,239	1,268	1,284	1,295
0,60	1,247	1,275	1,290	1,302
0,65	1,253	1,281	1,299	1,307
0,70	1,259	1,285	1,301	1,311
0,75	1,264	1,289	1,301	1,314
0,80	1,268	1,291	1,304	1,315
0,85	1,273	1,292	1,305	1,314
0,90	1,274	1,292	1,302	1,310
0,95	1,276	1,288	1,295	1,300
Среднее	1,26	1,28	1,30	1,31

$(\partial p/\partial V)_T=0$ , с помощью которого, переходя к приведенным переменным и подставляя уравнение (1), нетрудно получить

$$\tau + k_B \omega [\tau(2-\omega)/(1-\omega)^2 - 2] = 0. \quad (8)$$

Это кубическое уравнение относительно  $\omega$ , имеющее один отрицательный и два положительных корня при температурах ниже критической. При сверхкритических температурах решение уравнения дает отрицательный и два комплексных корня.

Положительные корни уравнения (8) соответствуют плотности на паровой  $\omega_s''$  и жидкостной  $\omega_s'$  ветвях спинодали, их значения приведены в табл. 4. При критической температуре, как и следовало ожидать,  $\omega_s'' = \omega_s' = \omega_c$ . Из данных табл. 4 следует, что для спинодали также, как и для бинадали сумма плотностей жидкости и пара является линейной функцией температуры

$$\omega_s' + \omega_s'' = m - n\tau. \quad (9)$$

Однако прямолинейные диаметры бинадали и спинодали рассматриваемой модели не совпадают (см. табл. 1), в отличие от реальных веществ [9]. Тем не менее, величина

$$l = (\omega' - \omega'') / (\omega_s' - \omega_s'')$$

слабо изменяется вдоль спинодали и при возрастании параметра  $k_B$  от 1 до 4 увеличивается всего на 4% (табл. 5). Такое поведение  $l$  характерно и для реальных жидкостей [9], причем значение  $l=1, 2$ , полученное Л. П. Филипповым, близко по величине к значениям  $l$  для модели.

Проведенное в данной работе далеко не полное исследование показывает, что модернизированное уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо описывает не только качественно, но и в значительной мере количественно характер поведения двух важных кривых на теоретической поверхности реальных веществ. Это тем более удивительно, поскольку обе эти линии находятся в той области состояний, когда для вещества характерно интенсивное образование молекулярных ассоциаций [10], что явно не учитывается рассматриваемым уравнением состояния. Кроме того, в уравнении (1) игнорируется и правильная температурная зависимость вириальных коэффициентов, требующая замены параметра  $k_B$  на некоторую функцию температуры [11]. Однако полученные результаты указывают,

что связанные с этим корректировки скорее всего имеют характер поправок второго порядка, по крайней мере к качественной картине поведения вещества.

#### Список литературы

1. Галькевич Е. П., Недоступ В. И., Серовский Л. А. // Инж.-физ. журн. 1987. Т. 53. № 1. С. 55.
2. Серовский Л. А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 627.
3. Holleran E. M., Hammes J. P. // Cryogenics. 1975. V. 15. № 2. P. 95.
4. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
6. Серовский Л. А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 764.
7. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
8. Филиппов Л. П. // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22. С. 678.
9. Филиппов Л. П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
10. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: ГЭИ, 1948. 340 с.
11. Серовский Л. А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1251.

Поступила в редакцию  
14.XI.1990

УДК 541.11

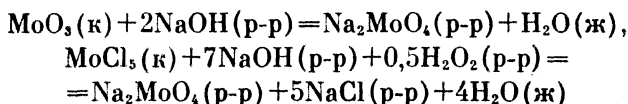
© 1991 г.

*Тимофеев Б. И., Юлдашева В. М., Плющева С. В.*

### СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА МОЛИБДЕНА (V)

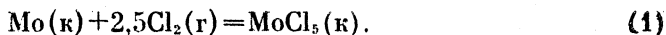
Хлорированием образца высокочистого молибдена в никелевой калориметрической бомбе с электрической микропечью определено изменение внутренней энергии реакции хлорирования и вычислена энтальпия образования хлорида молибдена (V) при 298,15 К.

Справочники [1, 2] приводят величину  $\Delta_f H^\circ(\text{MoCl}_5, \text{к}, 298,15 \text{ К})$ , равную — 527,2 и  $526,8 \pm 4,6$  кДж/моль соответственно<sup>1</sup>. Последняя величина получена на основании измерения энтальпий реакций



с последующим расчетом по закону Гесса [3, 4]. Есть сведения об измерении энтальпии хлорирования металлического молибдена в калориметрической бомбе [5]. Величина  $\Delta_f H^\circ(\text{MoCl}_5, \text{к})$ , измеренная таким способом, найдена равной — 380 кДж/моль.

В настоящей работе проведено новое определение  $\Delta_f H^\circ(\text{MoCl}_5, \text{к})$  прямым хлорированием высокочистого молибдена в калориметрической бомбе при 298,15 К по реакции



*Экспериментальная часть.* Образец молибдена особой чистоты (пруток диаметром ~8 мм) был получен в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых веществ АН СССР с использованием комплексной методики очистки от примесей [6].

Образец содержал следующие примеси ( $1 \cdot 10^4$  масс. %):  $\leq 1,1 \text{ Н}$ ;  $38 \text{ С}$ ;  $\leq 15 \text{ N}$ ;  $\leq 8,3 \text{ O}$ ;  $< 0,24 \text{ Na}$ ;  $0,03 \text{ Mg}$ ;  $0,06 \text{ Al}$ ;  $0,09 \text{ Si}$ ;  $< 0,06 \text{ P}$ ;  $0,67 \text{ S}$ ;  $< 0,11 \text{ Cl}$ ;  $0,04 \text{ K}$ ;  $0,08 \text{ Ca}$ ;  $< 0,15 \text{ Ti}$ ;  $0,05 \text{ V}$ ;  $0,16 \text{ Cr}$ ;  $0,17 \text{ Mn}$ ;  $0,17 \text{ Fe}$ ;  $< 0,01 \text{ Co}$ ;  $< 0,06 \text{ Ni}$ ;  $< 0,02 \text{ Cu}$ ;  $< 0,02 \text{ Zn}$ ;  $< 0,01 \text{ Ga}$ ;  $0,23 \text{ Ge}$ ;  $< 0,08 \text{ As}$ ;  $< 0,01 \text{ Sr}$ ;  $< 0,10 \text{ Zr}$ ;  $0,10 \text{ Nb}$ ;  $< 0,01 \text{ Ru}$ ;  $< 0,11 \text{ Ph}$ ;  $< 0,33 \text{ Pd}$ ;  $< 0,11 \text{ Ag}$ ;  $< 0,12 \text{ Cd}$ ;  $0,36 \text{ In}$ ;  $< 0,04 \text{ Sn}$ ;  $< 0,13 \text{ Sb}$ ;  $< 0,40 \text{ I}$ ;  $< 0,02 \text{ Hf}$ ;  $< 0,19 \text{ Ta}$ ;  $1,3 \text{ W}$ ;  $< 1,9 \text{ Re}$ ;  $< 0,06 \text{ Ir}$ ;  $< 0,20 \text{ Pt}$ ;  $< 0,06 \text{ Au}$ ;  $< 0,63 \text{ Hg}$ ;  $< 0,07 \text{ Pb}$ ;  $< 0,22 \text{ Bi}$ .

Углерод определяли кулонометрическим и радиоактивационным методами, азот — радиоактивационным, кислород — методом вакуум-плавления;

<sup>1</sup> Здесь и далее в тексте погрешности даны для 95%-ного доверительного интервала.

Опыт	$m$ , г	$\epsilon$ , Дж·Ом <sup>-1</sup>	$\Delta R$ , Ом	$-\Delta U_t$ , Дж	$q_{el}$ , Дж	$-\Delta U_s$ , Дж	$-\Delta_r U^\circ$ , Дж	$-\Delta_r U_{sp}^\circ$ , Дж·г <sup>-1</sup>
1	2,17355	114 931	0,454630	52251,1	41116,4	42,8	11177,5	5142,5
2	1,29289	114 918	0,240201	27663,4	20981,1	24,0	6646,3	5140,7
3	1,48706	114 925	0,239679	27545,1	19929,5	32,7	7648,3	5143,2
4	1,62058	114 923	0,240586	27648,9	19345,0	30,6	8334,5	5142,9
5	1,45203	114 922	0,240691	27660,7	20220,5	29,4	7469,6	5144,2
6	1,35542	114 921	0,460126	52878,1	45930,3	28,0	6975,8	5146,6
7	1,43794	114 922	0,481339	55316,4	47943,9	28,6	7401,1	5147,0

остальные примеси — методом искровой масс-спектрометрии. Отношение электросопротивлений образца при 298 и 4,2 К составило 31800.

Хлор (содержание примесей Н, С, N, О менее 0,01 мол. %), а также аппаратура и методика те же, что и в работах [7, 8].

Для калориметрических опытов пруток молибдена разрезали на кусочки анодно-эрозийным способом под слоем воды. Каждый кусочек (~1,5 г) перед опытом в течение 1 мин обрабатывали серной кислотой (1:1) с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты (до начала реакции), затем отмывали дистиллированной водой, сушили в вакуумном шкафу, взвешивали с точностью до  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г и помещали на дно печки калориметрической бомбы. Откачанную бомбу наполняли хлором (6,02–7,21 г). Такое количество хлора обеспечивало его двукратный избыток по отношению к необходимому по реакции (1).

В предварительных опытах было установлено, что до начала калориметрического опыта взаимодействия молибдена с хлором не происходит. Сожжение молибдена проводили при пропускании тока силой 1,5 А в течение 5 мин (мощность тока 73,5 Вт). После каждого опыта по хлорированию бомбу не разбирали и с ней проводили 2–3 опыта по определению энергетического эквивалента калориметрической системы  $\epsilon$ .

Совпадение величин последовательных определений  $\epsilon$  свидетельствовало о полном сгорании молибдена в опыте по хлорированию. При неполном сгорании металла в опыте следующий за ним опыт давал заниженную величину  $\epsilon$ . В этом случае энергию хлорирования навески молибдена рассчитывали на основании результатов указанных двух опытов (опыты №1, 6, 7, таблица). На основании 17 опытов по определению энергетического эквивалента калориметрической системы найдена величина (для «пустой» бомбы)  $\epsilon = 114884 \pm 6$  Дж·Ом<sup>-1</sup>. При расчете энергетического эквивалента калориметрической системы с «пустой» бомбой использованы значения теплоемкостей Cl<sub>2</sub>(г) из справочника [2] и MoCl<sub>2</sub> из справочника [9]. Для каждого опыта по определению энергии хлорирования молибдена использовали свою величину  $\epsilon$  в зависимости от количества Cl<sub>2</sub>(г) и MoCl<sub>2</sub>(к) в конечных продуктах.

После калориметрических опытов было отмечено, что продукт хлорирования молибдена полностью сублимируется из зоны горения и в виде черных кристаллов конденсируется на стенках бомбы. При растворении продукта в воде ни в одном из опытов никаких твердых остатков обнаружено не было.

*Обсуждение результатов.* В таблице приведены результаты калориметрических опытов по хлорированию молибдена в бомбе при 298,15 К. Обозначения в таблице:  $m$  — масса образца молибдена;  $\Delta R$  — величина, пропорциональная исправленному подъему температуры в главном периоде калориметрического опыта;  $\Delta U_t = -\epsilon \Delta R$  — полное изменение внут-

ренной энергии калориметрической системы при 298,15 К;  $q_{el}$  — количество электрической энергии, введенной в микропечь бомбы;  $\Delta U_s$  — поправка на приведение системы к стандартному состоянию;  $\Delta_r U^\circ$  — изменение внутренней энергии при хлорировании навески молибдена;  $\Delta_r U_{sp}^\circ$  — стандартное удельное изменение внутренней энергии при хлорировании образца молибдена, вычисляемое по уравнению

$$-\Delta_r U_{sp}^\circ = (\varepsilon \Delta R - q_{el} + \Delta U_s) m^{-1}$$

Поправку к стандартному состоянию  $\Delta U_s$  вычисляли исходя из количеств молибдена и газообразного хлора в объеме бомбы. При этом использовали величины  $(\partial U/\partial p)_{Cl_2} = -731 \pm 62 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  [10] и второй вириальный коэффициент для хлора  $B = -271,7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  [11]. Внутренний объем пустой калориметрической бомбы составлял  $314 \text{ см}^3$ . Из семи опытов по хлорированию образца молибдена получили  $\Delta_r U_{sp}^\circ(1) = -5143,9 \pm 2,1 \text{ Дж/г}$  образца; после учета погрешностей определений  $\varepsilon$  и  $(\partial U/\partial p)_{Cl_2}$  имели  $\Delta_r U^\circ(1) = -5143,9 \pm 3,0 \text{ Дж/г}$  образца. К полученной величине вводили поправки на примеси. Примеси считали находящимися в образце молибдена в виде соединений  $\text{MoO}_2(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_6\text{Co}_7(\text{к})$ ,  $\text{Mo}_3\text{Ge}(\text{к})$ ,  $\text{MoCl}_2(\text{к})$ .

При расчете принимали, что  $\text{MoO}_2$  хлорируется до  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{к})$ ;  $\text{Mo}_2\text{N}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$  до  $\text{MoCl}_5(\text{к})$  и свободных азота и углерода, остальные соединения хлорируются с образованием высших хлоридов молибдена и примеси. Примеси, для соединений которых с молибденом величины  $\Delta_r H^\circ$  в справочниках отсутствуют, считали находящимися в свободном состоянии. Использовали значения  $\Delta_r H^\circ$  из справочника [2]. Поправка на примеси составила  $\delta(\Delta_r U_{sp}^\circ) = -0,56 \pm 0,10 \text{ Дж/г}$  образца. После введения поправки на примеси получили:  $\Delta_r U_{sp}^\circ(1) = -5144,5 \pm 3,0 \text{ Дж/г}$ . При умножении  $\Delta_r U_{sp}^\circ(1)$  на относительную атомную массу молибдена, равную 95,94, получим стандартное мольное изменение внутренней энергии  $\Delta_r U^\circ(1) = -493,56 \pm 0,29 \text{ кДж/моль}$ . Для перехода к  $\Delta_r H^\circ(1)$  необходимо ввести поправку  $\Delta nRT = -6,20 \text{ кДж/моль}$ . Следовательно, величина стандартной мольной энтальпии образования хлорида молибдена(V) из металлического молибдена и газообразного хлора  $\Delta_r H^\circ(\text{MoCl}_5, \text{к}, 298,15 \text{ К}) = -499,76 \pm 0,29 \text{ кДж/моль}$ .

#### Список литературы

1. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. et al. Selected Values of Thermodynamic Properties. N. B. S. Technical Note 270-4. Washington, 1969.
2. Глушко В. П., Медведев В. А., Бергман Г. А. и др. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. I-X.
3. Шукарев С. А., Василькова И. В., Шарупин Б. Н. // Вестн. ЛГУ. 1959. № 4. С. 73.
4. Шукарев С. А., Новиков Г. И., Василькова И. В. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 3. С. 1650.
5. Van Liempt. De Afscheidung van Wolfram Dissertation. Purmerend, 1931 (цитируется по [3, 4]).
6. Копецкий Ч. В., Плющева С. В., Валеев В. В. и др. // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 173.
7. Лавут Э. Г., Гальченко Г. Л., Тимофеев Б. И., Желанкин А. В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2994.
8. Lavut E. G., Timofeyev B. J., Juldashева V. M., Galchenko G. L. // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 531.
9. JANAF Thermochemical Tables. 2 Ed. NSRDS-NBS37 Washington D. C., 1971.
10. Lavut E. G., Timofeyev B. J., Juldashева V. M. // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 195.
11. Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. I.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова. Химический факультет  
Академия наук СССР

Поступила в редакцию  
10.XII.1990

УДК 669.541

© 1991 г.

Палатник Л.С.

## ТОПОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Рассмотрены и решены прямая задача (определение масс фаз и гетерогенных структур по их заданным химическим составам и общему составу исследуемой многокомпонентной системы (сплава)) и обратная (определение химического состава присутствующих в системе неисследованных фаз, химических соединений и гетерогенных структур, например эвтектик, эвтектоидов и проч.). Существенное преимущество предлагаемого топоаналитического метода — отсутствие необходимости графического изображения многомерной (многокомпонентной) диаграммы равновесия в виде целого ряда плоских ее сечений или деформированных проекций. Искомые величины вычислены на основе экспериментальных данных количественного структурного анализа (оптическая или электронная микроскопия, рентгено- или электронография и др.) либо прецизионного физико-химического анализа (по электрическим, магнитным, механическим либо другим физическим свойствам фаз, химических соединений или структур).

В качестве топологического аналога многокомпонентных гетерогенных систем (число компонентов  $n > 2$ ) избираем двухкомпонентную систему А—В ( $n=2$ ). Для изображения ее диаграммы состояний и рассмотрения фазовых превращений, происходящих под воздействием внешних термодинамических параметров (температуры  $T$ , давления  $p$  и концентрации второго компонента) широко используются коноды и правила рычага I (конгруэнтные превращения) и II рода (инконгруэнтные превращения). Для описания состава двухкомпонентной системы и гомогенных или гетерогенных фаз и структур, а также агрегатных состояний широко используются коноды: а) концентрационные, б) фазовые, в) структурные и г) агрегатные (например, для жидкого и твердого агрегатных состояний).

Однако при  $n=2$  размерность всех указанных конод равна единице — это отрезки прямых: концентрационная конода АВ, изображающая любые составы от 0 до 100% компонента В; фазовая конода  $\alpha\beta$ , соответствующая гетерогенным системам из двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$ ; структурная конода  $\alpha\epsilon$ , изображающая, например, гетерогенную смесь двух структур: первичных кристаллов твердого раствора  $\alpha$  + эвтектика из двух твердых растворов ( $\alpha+\beta$ ); агрегатная конода, соответствующая совместному существованию жидкой и твердой фаз, например ( $\lambda+\alpha$ ) жидкого и твердого раствора (рисунок).

Для многокомпонентных систем смысловые предназначения всех указанных четырех видов конод полностью сохраняются, однако, при этом некоторые из них переходят в многомерные гиперконоды, имеющие



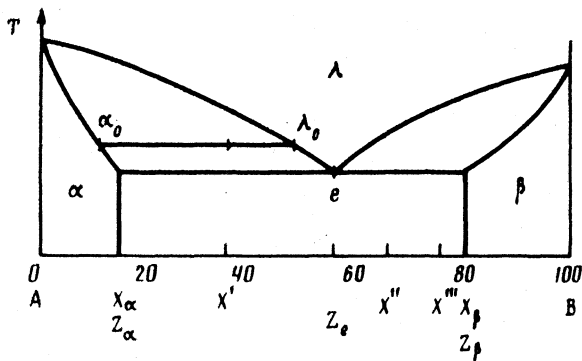


Диаграмма равновесия типа «эвтектика» ( $\alpha + \beta$ ) из твердых растворов;  $x$  — концентрация компонента В,  $e$  — эвтектика ( $\alpha + \beta$ ),  $x_\alpha x_\beta$  — фазовая конода,  $z_\alpha z_e$  и  $z_e z_\beta$  — структурные коноды,  $x'$ ,  $x''$ ,  $x'''$  — концентрации компонента В в экспериментальных сплавах,  $\alpha_0 \lambda_0$  — агрегатная конода

формы правильных или неправильных геометрических многомерных фигур.

Для простейших  $n$ -компонентных систем, которые состоят только из независимых составляющих, такие многомерные фигуры (гиперконоды) представляют собой симплексы, не содержащие диагоналей и диагональных сечений (например, треугольник, тетраэдр и проч.). Для сложных  $n$ -компонентных систем, состоящих из независимых и зависимых составляющих, гиперконоды представляют собой комплексы, содержащие диагонали и диагональные сечения (например квадрат, трапеция, куб и проч.).

В дальнейшем будут в основном рассматриваться гиперконоды в простых  $n$ -компонентных системах в виде  $(n-1)$ -мерных симплексов — концентрационных, фазовых и структурных, например плоские треугольники в тройных системах ( $n=3$ ), их размерность равна  $n-1=2$ ; тетраэдры ( $n=4$ ), их размерность составляет  $(n-1)=3$  и т. д. Простейшими концентрационными симплексами для двухкомпонентных систем являются отрезок прямой ( $n=2$ , размерность  $n-1=1$ ) и геометрическая точка для однокомпонентных систем ( $n=1$ , размерность  $n-1=0$ ).

При постоянных значениях внешних параметров  $T$  и  $P$  внутри концентрационного многомерного симплекса можно разместить фазовый и структурный симплексы, размерности которых равны или ниже размерности  $(n-1)$  концентрационного симплекса. Для фазового симплекса это утверждение вытекает из неравенства Гиббса:  $k \leq n+2$ , где  $k$  — число фаз (при переменных значениях  $T$  и  $P$ ) или  $k \leq n$  (при заданных постоянных значениях  $p$  и  $T$ ). Для структурного симплекса имеет место неравенство  $r \leq k$ , где  $r$  — число гомогенных или гетерогенных структур (например, двойная или тройная эвтектика и т. п.). Таким образом, при постоянных значениях  $T$  и  $p$  для структурных, фазовых и концентрационных симплексов можно сформулировать существование обобщенных неравенств:

$$r \leq k \leq n. \quad (1)$$

При этом структурный симплекс  $S_c$  располагается внутри фазового  $S_\phi$ , а фазовый  $S_\phi$  внутри концентрационного симплекса  $S_n$  ( $x_i$  — концентра-

ция  $i$ -го компонента в  $n$ -компонентной системе). Размерности  $\rho$  трех видов симплексов могут совпадать ( $r=k=n$ ) или не совпадать ( $r < k < n$ ); тогда  $\rho$  возрастает в порядке:  $\rho_c < \rho_\phi < \rho_n$ .

Диаграммы равновесия двухкомпонентных сплавов обычно строятся в координатах  $T-x$ ,  $x$  — концентрация компонента В, выраженная в масс. % или ат. %. Как видно из дальнейшего, для двух- и многокомпонентных сплавов, вместо указанных целесообразно ввести другой способ изображения концентраций. Этот способ заключается в определении концентраций фаз или гетерогенных структур (структурных составляющих типа твердых растворов, эвтектик, химических соединений и т. п.) по измерению удельных площадей, занимаемых ими на микрофотографиях, снятых в оптическом или электронном микроскопе. На основании такой информации в виде измеренных удельных площадей отдельных фаз  $B_j$  ( $j$  — номер фазы) или отдельных структур  $C_q$  ( $q$  — номер гомогенной или гетерогенной структуры типа «эвтектика» и т. п.) вычисляются, например, массовые концентрации всех компонентов  $A_i$  ( $i$  — номер компонента), присутствующих в каждой из фаз  $B_j$  или в простых и сложных структурах  $C_q$ . Другими модификациями предлагаемого метода могут служить не различные формы структурного анализа (микро-, электроно-микроскопического, рентгенодифрактометрического и др.), но также и данные физико-химического анализа сплавов (результаты измерений электрических, магнитных или других физических свойств в серии сплавов многокомпонентной системы с переменными заданными значениями концентраций  $x_i$  компонентов сплава).

Предлагаемый метод состоит в компьютерном решении уравнений, представленных ниже в форме квадратных или прямоугольных матриц.

Изобразим в векторной форме многокомпонентную гетерогенную систему с единичной массой  $M=1$  в виде;

$$M = \sum_{i=1}^n x_i A_i = \sum_{j=1}^h m_j B_j = \sum_{q=1}^r w_q C_q, \quad (2)$$

где  $i$  — номер компонента в системе из  $n$  компонентов;  $m_j$  — удельная площадь фазы  $j$  на микроснимке сплава;  $w_q$  — удельная площадь гомогенной или гетерогенной структуры  $q$  на микроснимке.

Выразим в векторной форме выражения для фаз  $B_j$  или структур  $C_q$  через их массовые концентрации  $x_{ij}$  или  $z_{iq}$  всех  $n$  компонентов системы:

$$B_j = \sum_{i=1}^n x_{ij} A_i, \quad (3)$$

$$C_q = \sum_{i=1}^n z_{iq} A_i. \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (2), находим

$$\sum_{j=1}^h m_j \sum_{i=1}^n x_{ij} A_i = \sum_{i=1}^n x_i A_i, \quad (5)$$

$$\sum_{q=1}^r w_q \sum_{i=1}^n z_{iq} A_i = \sum_{i=1}^n x_i A_i. \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6) слева и справа составляющие (компоненты)



избыточные равенства можно использовать для уточнения искомых значений  $m_j$  или  $w_q$  методом наименьших квадратов.

Для решения уравнений (9) и (10) введем расширенные матрицы  $x_i$  и  $z_i$  путем добавления матриц из одного столбца, содержащих концентрации всех  $n$  компонентов в обеих системах в целом (матриц, соответствующих правой части уравнений (9) или (10)):

$$\left( \begin{array}{cccc} x_{11}x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1k} \\ x_{21}x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{i1}x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{ik} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1}x_{n2} & \dots & x_{nj} & \dots & x_{nk} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_i \\ \dots \\ x_n \end{array} \right) \quad (13)$$

$$\left( \begin{array}{cccc} z_{11}z_{12} & \dots & z_{1q} & \dots & z_{1r} \\ z_{21}z_{22} & \dots & z_{2q} & \dots & z_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{i1}z_{i2} & \dots & z_{iq} & \dots & z_{ir} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{n1}z_{n2} & \dots & z_{nq} & \dots & z_{nr} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_i \\ \dots \\ z_n \end{array} \right) \quad (14)$$

Из условий  $\sum_{i=1}^n x_i=1$  и  $\sum_{i=1}^n x_{ij}=1$  или  $\sum_{i=1}^n z_{iq}=1$ , суммируя все столбцы расширенных матриц (11) или (12), получим строку в (13) или (14), состоящую только из единиц. Это несколько упрощает расчеты значений  $m_j$  или  $w_q$  при решении уравнений с квадратными или прямоугольными матрицами концентраций (11) или (12).

Решение уравнений (9) или (10) с помощью расширенных матриц (13) или (14), сводящееся к вычислению искомых значений  $m_j$  или  $w_j$ , находим путем вычисления детерминанта  $\Delta$  матрицы (11) или  $\nabla$  матрицы (12) и детерминантов  $\Delta_j$  или  $\nabla_q$  путем последовательной замены столбцов 1, 2, ...,  $j$ , ...,  $k$  или 1, 2, ...,  $q$ , ...,  $r$  столбцом  $x_i$ .

Отсюда

$$m_1 : m_2 : \dots : m_j : \dots : m_k : m = \Delta_1 : \Delta_2 : \dots : \Delta_j : \dots : \Delta_k : \Delta \quad (15)$$

или

$$w_1 : w_2 : \dots : w_q : \dots : w_r : w = \nabla_1 : \nabla_2 : \dots : \nabla_q : \dots : \nabla_r : \nabla \quad (16)$$

Например, при полной кристаллизации из исчезающей исходной жидкой фазы с массой  $m_\lambda=1$  или  $w_\lambda=1$ , которой пропорционально значение детерминанта  $\Delta$  или  $\nabla$ , находим

$$\frac{m_1}{m} : \frac{m_2}{m} : \dots : \frac{m_j}{m} : \dots : \frac{m_k}{m} = \frac{\Delta_1}{\Delta} : \frac{\Delta_2}{\Delta} : \dots : \frac{\Delta_j}{\Delta} : \dots : \frac{\Delta_k}{\Delta} \quad (17)$$

$$\frac{w_1}{w} : \frac{w_2}{w} : \dots : \frac{w_q}{w} : \dots : \frac{w_r}{w} = \frac{\nabla_1}{\nabla} : \frac{\nabla_2}{\nabla} : \dots : \frac{\nabla_q}{\nabla} : \dots : \frac{\nabla_r}{\nabla} \quad (18)$$

Для всех  $\Delta_j/\Delta < 0$  или  $\nabla_q/\nabla < 0$  процесс кристаллизации протекает конгруэнтно. Если возникает противоположное неравенство:  $\Delta_j/\Delta > 0$  или  $\nabla_q/\nabla > 0$ , что означает исчезновение фазы  $B_j$  или структуры  $C_q$  совместно с жидкой фазой  $\lambda$ , то процесс кристаллизации является инконгруэнтным. Очевидно, число инконгруэнтных фаз  $B_j$  или структур  $C_q$  не может пре-



при фазовом анализе:

$$\begin{pmatrix} m_1' m_2' & \dots & m_j' & \dots & m_k' \\ m_1'' m_2'' & \dots & m_j'' & \dots & m_k'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_1^l m_2^l & \dots & m_j^l & \dots & m_k^l \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_1^0 m_2^0 & \dots & m_j^0 & \dots & m_k^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1' \\ x_1'' \\ \dots \\ x_1^l \\ \dots \\ x_1^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2' \\ x_2'' \\ \dots \\ x_2^l \\ \dots \\ x_2^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_n' \\ x_n'' \\ \dots \\ x_n^l \\ \dots \\ x_n^0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

или при структурном анализе:

$$\begin{pmatrix} w_1' w_2' & \dots & w_q' & \dots & w_r' \\ w_1'' w_2'' & \dots & w_q'' & \dots & w_r'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ w_1^l w_2^l & \dots & w_q^l & \dots & w_r^l \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ w_1^0 w_2^0 & \dots & w_q^0 & \dots & w_r^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1' \\ z_1'' \\ \dots \\ z_1^l \\ \dots \\ z_1^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_2' \\ z_2'' \\ \dots \\ z_2^l \\ \dots \\ z_2^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_n' \\ z_n'' \\ \dots \\ z_n^l \\ \dots \\ z_n^0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

Откуда искомые значения  $x_{ij}$  или  $z_{iq}$  находятся с помощью вычисления значений детерминантов  $\nabla_{ij}$  или  $\nabla_{iq}$ , составленных из основной матрицы путем последовательной замены каждого из ее столбцов  $m_j^l$  или  $w_q^l$  столбцами расширенной матрицы  $x_1^l, x_2^l, \dots, x_i^l, \dots, x_n^l$  каждого из  $n$  компонентов многокомпонентного гетерогенного сплава или столбцами  $z_1^l, z_2^l, \dots, z_q^l, \dots, z_n^l$ :

$$x_{i1} : x_{i2} : \dots : x_{ij} : \dots : x_{in} = \nabla_{i1} : \nabla_{i2} : \dots : \nabla_{ij} : \dots : \nabla_{in}, \quad (27)$$

$$z_{i1} : z_{i2} : \dots : z_{iq} : \dots : z_{in} = \nabla_{i1} : \nabla_{i2} : \dots : \nabla_{iq} : \dots : \nabla_{in}. \quad (28)$$

В качестве простейшего примера применения предложенного топоаналитического метода рассмотрим двухкомпонентный сплав А—В, содержащий эвтектику ( $\alpha+\beta$ ) из твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , составы которых следует определить.

Пусть заданы следующие концентрации компонента В в экспериментальных образцах сплава А—В:  $x'=35\%$ ,  $x''=65\%$ ,  $x'''=75\%$  В. Определим концентрации компонента В в эвтектике  $e(\alpha+\beta)$  и в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  ( $z_\alpha$  и  $z_\beta$ ), в сплавах доэвтектического ( $x'$ ) и заэвтектического ( $x''$  и  $x'''$ ), составов, пользуясь данными микроанализа — определения удельных площадей, занимаемых на микроснимках эвтектикой  $e(\alpha+\beta)$  с пластинчатой структурой и фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , отличающимися между собой по форме первичных кристаллов  $\alpha$  и  $\beta$ .

Составляем расширенные матрицы (26):

$$\begin{pmatrix} \omega_e' & \omega_\alpha' & 0 \\ \omega_e'' & 0 & \omega_\beta'' \\ \omega_e''' & 0 & \omega_\beta''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ x'' \\ x''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 50 & 50 & 0 \\ 60 & 0 & 40 \\ 20 & 0 & 80 \end{pmatrix} \quad (26a)$$

На основе структурных конод  $z_\alpha z_e$  и  $z_e z_\beta$  (рисунок) и экспериментальных измерений значений  $\omega_e$ ,  $\omega_\alpha$  и  $\omega_\beta$  (%)

$$\begin{array}{lll} \omega_e' = (20/40) \cdot 100 = 50 & \omega_\alpha' = (20/40) \cdot 100 = 50 & - \\ \omega_e'' = (15/25) \cdot 100 = 60 & - & \omega_\beta'' = (10/25) \cdot 100 = 40 \\ \omega_e''' = (5/25) \cdot 100 = 20 & - & \omega_\beta''' = (20/25) \cdot 100 = 80 \end{array}$$

с помощью вычисления детерминантов  $\nabla_e$ ,  $\nabla_\alpha$ ,  $\nabla_\beta$  находим составы эвтектики  $z_e=55\%$  В и первичных кристаллов  $z_\alpha=15\%$  В и  $z_\beta=80\%$  В.

Для определения масс или исследования составов соединений, фаз и многофазных структур ( $k>2$ ) в многокомпонентных гетерогенных системах и сплавах вычисление детерминантов типа  $\Delta_{ij}$  и  $\Delta_{iq}$  или  $\nabla_{ij}$  и  $\nabla_{iq}$  проводится на персональном компьютере по специальной программе.

#### Список литературы

1. *Palatnik L. S., Landau A. I.* Phase Equilibria in Multicomponent Systems. N. Y. etc.: Holt, Rinehard, Winston Inc., 1964. 454 p.

Харьковский политехнический институт

Поступила в редакцию  
24.XII.1990

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

© 1991 г.

*Лукашенко В. П.*

### АНАЛИЗ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ НА ПРИМЕРЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Для вывода дифференциальных кинетических уравнений сложной химической реакции с неполной информацией предложено использовать элементарные преобразования расширенной матрицы системы уравнений полного теоретического описания процесса. В качестве исходных данных для расчета кинетических констант использованы величины, получаемые на основе гармонического анализа экспериментальных результатов. Указано условие корректности постановки обратной кинетической задачи по конечному числу анализов для отстоящих друг от друга моментов времени определяемых в эксперименте компонентов.

Дифференциальные уравнения кинетики сложной химической реакции, протекающей в изотермических условиях<sup>1</sup>, с элементарными реакциями целочисленных порядков для  $d$  неопределяемых в эксперименте компонентов можно записать в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} DC_j + \sum_{v=1}^p f_j^{(v)} x_v = F_j, \quad j = \overline{1, d}, \\ \sum_{v=1}^p f_j^{(v)} x_v = F_j, \quad j = \overline{d+1, l}, \end{array} \right.$$

где  $D$  — оператор дифференцирования,  $C_j$  — неопределяемые в эксперименте концентрации,  $x_v = C_v$  для  $v = \overline{1, d}$ , а остальные компоненты  $x_v$ , если они необходимы для описания, являются произведениями<sup>2</sup> не определя-

<sup>1</sup> Далее будет указан прием по переносу получаемых результатов для неизотермического процесса.

<sup>2</sup> Можно рассматривать произвольные функции концентраций и включить в рассмотрение реакции с дробными порядками, так как конкретный вид функциональной зависимости в работе не используется.



емых в эксперименте концентраций,  $f_j^{(v)}$ ,  $F_j$  — известные функции определяемых в эксперименте концентраций и констант скоростей элементарных реакций.

Запишем приведенную систему уравнений как линейную систему уравнений относительно неизвестных

$$\left\{ \begin{array}{l} (D+f_j^{(j)})x_j + \sum_{\substack{v=1, v \neq j \\ v=1}}^p f_j^{(v)}x_v = F_j, \quad j=\overline{1, d}, \\ \sum_{v=1}^p f_j^{(v)}x_v = F_j, \quad j=\overline{d+1, l}. \end{array} \right. \quad (1) \quad (2)$$

Расширенную матрицу этой системы [1]

$$\left[ \begin{array}{cccc|c} D + f_1^{(1)} & f_1^{(2)} & \dots & f_1^{(p)} & F_1 \\ f_2^{(1)} & D + f_2^{(2)} & \dots & f_2^{(p)} & F_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_l^{(1)} & f_l^{(2)} & \dots & f_l^{(p)} & F_l \end{array} \right]$$

будем обозначать  $\alpha$ , а элемент  $q$ -й строки и  $r$ -го столбца  $\alpha_q^{(r)}$ ,  $q$ -ю строку —  $\alpha_q$ ,  $r$ -й столбец —  $\alpha^{(r)}$ . Над строками матрицы будем проводить действия

как над строчными векторами [2]. Условимся, что  $\sum_{v=q}^r \dots = 0$ , если

$r < q$  или  $r$  не определено, что общепринято.

Для краткости изложения и большей наглядности введем обозначения:  $\alpha_j \leftarrow \beta$  — замена  $j$ -й строки матрицы  $\alpha$  на строку  $\beta$ ,  $\alpha_q \leftarrow \alpha_r$  — обмен местами строк  $\alpha_q$  и  $\alpha_r$  матрицы  $\alpha$  (аналогичные обозначения можно было бы ввести и для столбцов, но они нам не потребуются). Эту же систему обозначений будем использовать и для других матриц. Так как расширенная матрица системы уравнений (1), (2) взаимно однозначно соответствует ей, дальнейшее преобразование системы уравнений (1), (2) будем проводить, преобразуя расширенную матрицу. Этот вариант исследования общепринят, более краток и нагляден. Мы будем использовать операторную форму записи:  $Dx \dots y$  будем понимать как производную от произведения функций  $x \dots y$ ,  $D^\circ$  — будем понимать как тождественный оператор (для конкретно указанного оператора допустимо считать  $D^\circ = 1$ ),  $D^{-1}$  — как  $\int_0^t \dots dt$ , где буквой  $t$  обозначено время, а  $D^{-v}$  —

как интеграл соответствующей кратности. Оператор дифференцирования не единственный используемый в работе, по мере необходимости будут вводиться и другие операторы.

Особенностью системы уравнений (1), (2) является то, что если  $f_j^{(i)} \neq 0$  для  $j \leq d$ , то существует хотя бы одно значение  $\alpha_q^{(j)} \neq 0$  для  $q > d$ , которое не содержит оператора  $D$ . Пусть таких строк имеется  $d_1$ . Для этих строк выполним преобразования  $\alpha_q \leftarrow (\alpha_q^{(j)})^{-1} \alpha_q$ ,  $\alpha_j \leftarrow \alpha_q$ , а затем переставим эти строки в пределах первых  $d$  строк, сделав их первыми. Для  $j \leq d_1$  и  $q > d$  выполним преобразования  $\alpha_q \leftarrow \alpha_q - \alpha_q^{(j)} d_j$ , а для  $d_1 < j \leq d$  и  $q > d$ , для которых  $\alpha_q^{(j)} \neq 0 - \alpha_q \leftarrow D(\alpha_q^{(j)})^{-1} \alpha_q - \alpha_j$ . Расширенная мат-

рица системы после преобразований примет вид

$$\left[ \begin{array}{cccc|ccc} 1 & & & & 0 & & & \dots \\ & \dots & & & & & & \\ & & \dots & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & D & \dots & & \\ \hline 0 & & & & & & D & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ \hline & & & & & & 0 & \dots \end{array} \right],$$

где возможны частные случаи, что элементы  $1 \dots 1$  или  $D \dots D$  отсутствуют. Если  $\alpha_q^{(r)} = 0$  для  $r > d$  и  $q \leq d$ , то цель наших преобразований достигнута. Можно из первых  $d$  уравнений получить явные выражения для  $C_j$ :

$$\begin{cases} C_j = F_j, & j \leq d_1, \\ C_j = D^{-1}F_j + \gamma_j, & d_1 < j \leq d, \end{cases} \quad \begin{matrix} (3) \\ (4) \end{matrix}$$

где  $\gamma_j$  — постоянная интегрирования, и затем, подставив эти выражения в  $x_j$ , из оставшихся уравнений — уравнения для определяемых в эксперименте компонентов, которые линейны относительно параметров  $h$ , представляющих собой полиномы от констант скоростей элементарных реакций и постоянных интегрирования. В некоторых частных случаях дифференцированием полученных уравнений можно избавиться от введенных постоянных интегрирования.

Если цель преобразований не достигнута, будем продолжать процесс диагонализации матрицы  $\alpha$  до тех пор пока это возможно. Иными словами, матрицу  $\alpha$  приведем к виду

$$\left[ \begin{array}{c|c|c|c|c} L & 0 & & & \\ \hline & V & & & \\ \hline 0 & & 0 & & \\ \hline & & & N & \\ \hline & & & & F \end{array} \right]$$

с максимальным количеством диагональных элементов диагональной матрицы  $V$ . Здесь  $L$  — диагональная матрица  $d$ -го порядка,  $F$  — столбец, зависящий только от определяемых в эксперименте концентраций и констант скоростей элементарных реакций,  $N$  — матрица.

Пусть последний диагональный элемент матрицы  $\alpha$  имеет номер  $m$ . Укажем признак, по которому можно установить, что дальнейшая диагонализация матрицы невозможна, а также алгоритм продолжения диагонализации. Элементы для  $q > m$  столбцов  $\alpha^{(q)}$  матрицы  $\alpha$ , очевидно, могут иметь вид

$$\alpha_r^{(q)} = \sum_{v=0}^n \varphi_{rv}^{(q)} D^v,$$

где  $\varphi_{rv}^{(q)}$  — функции определяемых в эксперименте концентраций. Рассмотрим для  $q > m$  столбец  $\alpha^{(q)}$  матрицы  $\alpha$ , если в этом столбце существует элемент  $\alpha_w^{(q)} \neq 0$  для  $w \leq d$ . Определим для таких столбцов квадратные матрицы

$$\begin{bmatrix} \varphi_{r0}^{(q)} & \dots & \varphi_{rn}^{(q)} \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{s0}^{(q)} & \dots & \varphi_{sn}^{(q)} \end{bmatrix},$$

где, по крайней мере, один номер строки более  $m$ . Если в таких матрицах окажутся нулевые столбцы, то удалим такие столбцы и соответствующее количество строк.

Пусть существует матрица  $\varphi$ , для которой  $\text{rang } \varphi = M$ , где  $M$  обозначает порядок этой матрицы. Можно считать, что строка с номером более  $m$ , включенная в такую матрицу  $\varphi$ , является  $(m+1)$ -й строкой и рассматриваемый столбец также является  $(m+1)$ -м. Если это не так, то следует произвести перестановку строк и столбцов матрицы  $\alpha$ . Если  $x, \dots, y$  — номера строк матрицы  $\alpha$ , образующих матрицу  $\varphi$ , то

$$\begin{bmatrix} \alpha_x^{(m+1)} \\ \vdots \\ \alpha_y^{(m+1)} \end{bmatrix} = \varphi \begin{bmatrix} D^u \\ \vdots \\ D^v \end{bmatrix},$$

где  $u < \dots < v$ . Выполнив преобразование

$$\begin{bmatrix} \alpha_x \\ \vdots \\ \alpha_y \end{bmatrix} < = \varphi^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_x \\ \vdots \\ \alpha_y \end{bmatrix},$$

мы в строках  $x, \dots, y$  получим элементы  $D^u, \dots, D^v$ . Если

$$\alpha_{m+1}^{(m+1)} = D^\delta \text{ и } \alpha_j^{(m+1)} = \sum_v \varphi_{jv}^{(m+1)} D^{\mu(v)} \neq 0,$$

где  $j \neq m+1$ , и существует значение  $v$ , для которого  $\mu(v) < \delta$ , выполним преобразование  $\alpha_j < = D^{\delta - \mu(v)} \alpha_j - \varphi_{jv}^{(m+1)} \alpha_{m+1}$ , если  $\mu(v) \geq \delta$ , если  $\mu(v) \geq \delta$ ,

$$\alpha_j < = \alpha_j - \varphi_{jv}^{(m+1)} D^{\mu(v) - \delta} \alpha_{m+1}.$$

Рассмотрим полученное значение  $\alpha_j^{(m+1)}$ . Если оно не нулевое, выполним описанное преобразование. Очевидно, что через конечное число шагов мы получим для  $(m+1)$ -го столбца лишь в  $(m+1)$ -й строке единственное отличное от нуля значение  $D^\delta$ . Следовательно, процесс диагонализации может остановиться только в том случае, когда для всех матриц  $\varphi$  будет выполняться условие  $\text{rang } \varphi < M$  или когда такие матрицы образовать невозможно<sup>3</sup>.

Легко видеть, что диагональные элементы диагональной матрицы  $L$  могут принимать вид

$$1, D, D\varphi_{21}D, \dots, D^{\mu(p, 1)}\varphi_{p1} \dots D\varphi_{p, p-1}D, \quad (5)$$

где  $\varphi_{21}, \dots, \varphi_{p, p-1}$  — функции от определяемых в эксперименте концентраций, вид которых становится известным после выполнения процедуры диагонализации,  $\mu$  — кратность дифференцирования, которая может быть отлична от 1, а диагональные элементы диагональной матрицы  $V$  могут принимать вид  $1, D, \dots, D^s$ .

Рассмотрим случай, когда процесс диагонализации закончился при  $\alpha_q^{(r)} = 0$  для  $q \leq d$  и  $r > d$ . Для таких задач неопределяемые концентрации можно выразить через определяемые, используя (4), (5) и, как следует из (5),

<sup>3</sup> Описанный алгоритм пригоден для аналитических преобразований матрицы  $\alpha$  на вычислительных машинах, и это реализовано автором.

$$C_j = D^{-1} \varphi_{p,p-1}^{-1} D^{-1} \dots \varphi_{p_1}^{-1} D^{-u(p_1)} F_j + P, \quad (6)$$

где  $P$  — полином от времени степени на единицу меньше, чем суммарная кратность интегрирования. Подставив значения  $C_j$  для  $j \leq d$  в  $x_j$ , из остальных уравнений получим уравнения для экспериментально определяемых концентраций. Если теперь выполнить все дифференцирования и освободиться от всех знаменателей, то полученные уравнения будут линейны относительно параметров, которые получаются после конечного числа арифметических действий над константами скоростей элементарных реакций и постоянных интегрирования.

Простейшая частная процедура вывода уравнений при неполной информации для линейных кинетических задач с постоянными коэффициентами приводилась в работе [3]. Получаемые уравнения для рассматриваемого нами случая можно записать в виде

$$\sum_i h_i \psi_i = \psi, \quad (7)$$

где  $h_i$  — параметры, а  $\psi_i, \psi$  — функции известных концентраций. Если функции  $\psi_i$  не являются линейно независимыми, то можно перейти к уравнению с меньшим числом параметров, где новые параметры будут линейными комбинациями прежних параметров, а в качестве функций  $\psi_i$  линейно независимые функции из прежнего набора. Мы будем считать, что уравнение (7) имеет указанный вид. Как уже отмечалось [4, 5], уравнение типа (7) при условии линейной независимости функции  $\psi_i$  имеет единственное решение, если под решением понимать значение параметров, минимизирующее отклонение левой и правой части уравнения.

Рассматриваемый класс задач можно назвать обратными кинетическими задачами, допускающими точное решение. Основанием для этого может служить то, что для этого класса задач существует минимальное значение  $K$  (свое для каждой конкретной задачи), что задача определения параметров  $h_i$  корректно<sup>4</sup> поставлена для анализов в  $K$  отстоящих друг от друга моментов времени. Значение  $K$ , полученное на основе теоремы Котельникова [6], равно числу параметров этого уравнения, увеличенному на единицу. В качестве уравнений для расчета параметров  $h$  можно использовать уравнения, получаемые приравниванием проекций отклонений частей уравнений (7) на какой-либо ортогональный базис пространства, к которому принадлежат функции  $\psi_i, \psi$  [4, 5]. Если функции  $\psi_i, \psi$  интегрируемы с квадратом на отрезке времени наблюдений  $[0, T]$ , то наиболее простой такой системой является тригонометрическая.

В данной работе в качестве такой системы принята<sup>5</sup>  $1, \cos \omega t, \cos 2\omega t, \dots, \sin \omega t, \sin 2\omega t, \dots$ , где  $\omega = 2\pi/T$ . Проектирование сводится к получению коэффициентов Фурье от разности левой и правой частей уравнений (7)<sup>6</sup>. Использование коэффициентов Фурье для расчета кинетиче-

<sup>4</sup> Под корректностью здесь понимается существование точного решения для точных данных и приближение этого решения к точному по мере уточнения экспериментальных данных.

<sup>5</sup> Равносильные построения можно проводить, используя другие ортогональные системы: Лагерра, Лежандра, Чебышева, Эрмита и др.

<sup>6</sup> Здесь  $a_j x, j=0, 1, \dots, b_j x, j=1, 2, \dots$  обозначены  $j$ -е коэффициенты Фурье

$$\text{функции } x: \quad a_j x = \frac{1}{T} \int_0^T x \cos j\omega t \, dt, \quad b_j x = \frac{1}{T} \int_0^T x \sin j\omega t \, dt.$$

ских констант основано на том, что первые коэффициенты Фурье мало чувствительны к погрешностям эксперимента [7]. Для дисперсий  $j$ -х коэффициентов Фурье  $a_j$  и  $b_j$  функции  $x$  для  $m$  равноотстоящих точек и статистически независимых измерений с одинаковой дисперсией можно установить, что <sup>7</sup>

$$\sigma^2(a_j x) \approx \frac{m}{(m-1)^2} \sigma^2 x, \quad \sigma^2(b_j x) \approx \frac{m-1}{m^2} \sigma^2 x.$$

Коэффициенты Фурье от производных функций любой кратности всегда можно свести к коэффициентам Фурье от функции <sup>8</sup>, что также удобно, так как получение производных от экспериментально определенных функций является очень неточной процедурой. Однако самое главное преимущество заключается в том, что в этом случае не используются поисковые процедуры для получения значений параметров. Хорошо известно [8], насколько сложен такой поиск для обратных кинетических задач, кроме того, что он предполагает интегрирование систем дифференциальных уравнений часто жестких, поиск приходится вести при большой овражности функции отклика. Имеет значение также и то, что предлагаемый подход на основе гармонического анализа экспериментальных данных имеет строгое теоретическое обоснование, и на основе такого подхода могут быть решены вопросы корректности постановки задач и другие вопросы теории. Теория такого подхода хорошо разработана, и для обратных задач химической кинетики необходимо учесть их специфику.

Вообще говоря, задача определения констант скоростей элементарных реакций сложной химической реакции неразрешима по неполной информации. Как правило, в нелинейных задачах значения параметров  $h$  уравнений (7) таковы, что возможен расчет констант элементарных реакций. Это связано с тем, что обычно в таких задачах количество параметров не менее количества констант скоростей элементарных реакций, а взаимное влияние компонентов реакционной смеси друг на друга достаточно велико; таким образом, получаемые уравнения для констант скоростей реакций оказываются разрешимы. Обычно в таких задачах возможно восстановление неопределяемых в эксперименте концентраций полностью или с точностью до постоянного слагаемого. Если определить константы скоростей элементарных реакций невозможно, то с помощью уравнений (7) можно описать лишь поведение экспериментально определяемых компонентов, что для многих задач химической технологии и автоматического регулирования процесса достаточно.

Коснемся вычислительных аспектов определения кинетических параметров. Из обратных задач химической кинетики, имеющих точное решение, можно выделить сравнительно просто решаемые задачи, уравнение (7) которых можно записать в виде

$$[1, D, \dots, D^{N-1}] y \begin{bmatrix} 1 \\ h \end{bmatrix} = D^N z, \quad (8)$$

где  $z$  и элементы матрицы  $y$  — известные функции от определяемых концентраций, а  $h$  — столбец параметров. Для теоретического исследования удобнее использовать [9] коэффициенты Фурье в комплексной форме  $c_j$ , которые позволяют в более компактной форме записывать выражения.

<sup>7</sup> Для использования коэффициентов Фурье периодичность функций не является необходимой. Подробное и ясное изложение этого вопроса см. в [7]. Это можно найти и в других литературных источниках из списка к работе.

<sup>8</sup> Далее мы на этом остановимся подробнее.

Коэффициенты Фурье в комплексной форме от функции  $x$  будем обозначать  $c_j x$ ,  $j=0, \neq 1, \pm 2, \dots$ :

$$c_j x = \frac{1}{2T} \int_0^T x \exp(-ij\omega t) dt.$$

Между коэффициентами Фурье существует связь  $c_{\pm j} = a_j \mp ib_j$ , что позволяет легко переходить от одной формы к другой. Используя коэффициенты Фурье в комплексной форме, можно перейти к алгебраическим уравнениям

$$[L_N^{(1)}, L_N^{(2)}, \dots, L_N^{(N)}] y \left[ \frac{1}{h} \right] = L_N^{(N+1)} z, \quad (9)$$

где операторы  $L_N^{(m)} = c_j D^{m-1}$  имеют сравнительно простые выражения. Не останавливаясь на выводе, что заняло бы слишком много места, приведем формулы

$$L_1^{(1)} = c_j, \quad L_1^{(2)} = c_0 D + ij\omega c_j, \quad j > 0,$$

для  $N > 1$

$$L_N^{(1)} = f_N^{(0)} c_0 + f_N^{(j)} c_j + j \sum_{v=1}^{N-2} f_N^{(v)} c_v,$$

где

$$f_N^{(v)} = \begin{cases} (-1)^v \binom{v}{N-2} \sum_{\mu=1, \mu \neq v}^{N-2} (j-\mu), & 0 < v < N-1, \\ (-1)^{N-1} (N-2)!, & v = j > N-2, \end{cases}$$

$$f_N^{(0)} = - \left( j \sum_{v=1}^{N-2} f_N^{(v)} + f_N^{(j)} \right),$$

для  $m > 1$

$$L_N^{(m)} = g_m \left( \sum_{v=1}^{N-2} v^{m-1} f_N^{(v)} c_v + j^{m-2} f_N^{(j)} c_j \right) + F_N^{(m)},$$

где

$$g_m = \text{sign} \left( 3 - 8 \left\{ \frac{m+3}{4} \right\} \right) i^{1 - \text{sign} \left( \frac{m+1}{2} \right)} j \omega^{m-1},$$

$$F_N^{(m)} = \begin{cases} 0, & \text{если } m < N+1, \\ g_{N-1} f_N^{(0)} f_N^{(j)} c_0 D & \text{для } m = N+1. \end{cases}$$

Здесь

$$\sum_{v=m_1}^{m_2} \dots = 0, \quad \prod_{v=m_1}^{m_2} \dots = 1, \quad \text{если } m_2 < m_1,$$

$\text{sign}, \{ \dots \}$  — функции, знак числа и дробная часть,  $\binom{m}{n}$  — число сочетаний из  $n$  элементов по  $m$ . В этих формулах единственное сочетание, где встречается оператор дифференцирования  $c_0 D$ , но  $c_0 D x = \frac{1}{2} k |_0^T$ . Таким образом, решение обратных задач, описываемых уравнениями (8), в при-

ципе мало чем отличается от решения обратных задач с полной информацией [4]. Мы не будем останавливаться на примерах этого класса задач. Для того чтобы у читателя не возникло превратное представление, что класс таких задач пуст, укажем такую задачу, не приводя промежуточных результатов.

Пусть первый компонент, димеризуясь, превращается в третий с константой скорости реакции  $k_1$ , второй и первый, взаимодействуя, — в четвертый с константой скорости реакции  $k_2$ . Далее превращения компонентов по первому порядку: четвертый в пятый, третий в первый, пятый в первый и второй с константами скоростей реакций  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  соответственно. Дифференциальные кинетические уравнения для этой сложной химической реакции имеют вид

$$\begin{cases} DC_1 = -k_1 C_1^2 - k_2 C_1 C_2 + 2k_4 C_3 + k_5 C_4, \\ DC_2 = -k_2 C_1 C_2 + k_5 C_4, \\ DC_3 = \frac{1}{2} k_1 C_1^2 - k_4 C_3, \\ DC_4 = k_2 C_1 C_2 - (k_3 + k_5) C_4, \\ DC_5 = k_3 C_4. \end{cases}$$

Пусть в изотермических условиях определяются лишь концентрации  $C_1$  и  $C_2$ . Уравнения (8) для  $C_1$  и  $C_2$  примут вид

$$[1, D] \begin{bmatrix} 0 & C_1^2 & -C_2 \\ -C_2 & 0 & C_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ h \end{bmatrix} = -D^2 C_1,$$

где<sup>9</sup>

$$h = [h_1, h_2]' = [k_1, k_4]',$$

и

$$[1, D] \begin{bmatrix} 0 & 0 & C_1 C_2 & 0 \\ 0 & C_1 C_2 & 0 & C_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ h \end{bmatrix} = -D^2 C_2,$$

где  $h = [h_3, h_4, h_5]' = [k_2, k_2 k_3, k_3 + k_5]'$ .

Для оценки параметров  $h_1, h_2, h_3, h_4, h_5$  достаточно нулевой, первой и второй гармоник экспериментальных данных. После перехода от коэффициентов Фурье в комплексной форме к обычным перечисленные параметры могут быть определены из уравнений

$$\begin{bmatrix} a_j - a_0 & -j\omega b_j \\ b_j - b_0 & j\omega a_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & C_1^2 & -C_2 \\ -C_2 & 0 & C_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j^2 \omega^2 a_j + j\omega |_0^T \\ j^2 \omega^2 b_j \end{bmatrix} C_1,$$

$$\begin{bmatrix} a_j - a_0 & -j\omega b_j \\ b_j - b_0 & j\omega a_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & C_1 C_2 & 0 \\ 0 & C_1 C_2 & 0 & C_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ h_3 \\ h_4 \\ h_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j^2 \omega^2 a_j + j\omega |_0^T \\ j^2 \omega^2 b_j \end{bmatrix} C_2,$$

где после раскрытия матричных произведений запись  $|_0^T C_i$  следует понимать в следующем смысле:  $|_0^T C_i = C_i |_0^T$ ,  $i=1, 2$ . Недостающие начальные условия по экспериментальным данным могут быть определены по формулам<sup>10</sup>

<sup>9</sup> Здесь и далее штрихом обозначается транспонирование.

<sup>10</sup> Напомним,  $a_0$  — нулевой коэффициент Фурье. См. также примечание<sup>6</sup>.

$$\left\{ \begin{array}{l} DC_1|_{t=0} = C_1|_0^T + h_1 [Ta_0 C_1^2 - a_0 (tC_1^2)] - h_2 [Ta_0 C_2 - a_0 (tC_2)] + \\ + h_2 a_0 C_1 - (h_2 C_1 - C_2) |_{t=0}, \\ DC_2|_{t=0} = C_2|_0^T + h_3 a_0 (C_1 C_2) + h_4 [Ta_0 (C_1 C_2) - \\ - a_0 (tC_1 C_2)] + h_5 a_0 C_2 - (h_3 C_1 C_2 + h_5 C_2) |_{t=0}. \end{array} \right.$$

Хороший пример обратных кинетических задач с неполной информацией, имеющих точное решение, но концентрации которых не описываются уравнениями вида (8), дают неизотермические процессы. В этих задачах можно образовать величины, которые будут описываться уравнениями вида (8). Величины эти являются интегралами с переменным верхним пределом от функций определяемых концентраций.

Пусть константы скоростей элементарных реакций сложной химической реакции описываются уравнением Аррениуса

$$k_j = P_j \exp(E_j/RT^\circ),$$

где  $P_j$ ,  $E_j$  — предэкспоненциальный множитель, энергия активации, а  $R$ ,  $T^\circ$  — универсальная газовая постоянная и абсолютная температура<sup>11</sup>. Предположим, что изменение температуры в кинетической лабораторной ячейке запрограммировано в зависимости от времени таким образом, что  $1/RT^\circ = \beta_0 - \beta_1 t$ , что не представляет сложности для техники эксперимента. При не слишком значительных изменениях температуры линейная зависимость ее может быть преобразована приближенно в указанную. Продифференцировав по времени  $k_j$ , получим

$$(D - g_j) k_j = 0, \quad (10)$$

где  $g_j = \beta_1 E_j$ . С формальной точки зрения математического описания константа скорости реакции может рассматриваться как псевдоконцентрация, а  $g_j$  — как псевдоконстанта скорости «реакции», протекающей в «изотермических» условиях. Таким образом, все ранее сделанные построения можно перенести на неизотермический процесс.

Рассмотрим задачу определения аррениусовских зависимостей констант скоростей для сложной химической реакции, протекающей в неизотермических условиях. Для изотермического процесса нами показано, чтобы обратная задача допускала точное решение — неанализируемые концентрации должны выражаться через измеряемые концентрации в эксперименте. Для неизотермического процесса это означает, что псевдоконцентрации (т. е. аррениусовские зависимости констант скоростей реакций), которые не наблюдаются, должна выражаться через анализируемые концентрации. Запишем для сложной химической реакции систему ее кинетических дифференциальных уравнений

$$DC = KF,$$

где  $C = [C_1, \dots, C_n]'$  — вектор концентраций,  $K$  — матрица, элементами которой являются линейные комбинации констант скоростей элементарных реакций,  $F$  — вектор-функция определяемых в эксперименте концентраций (большей конкретизации для рассмотрения не требуется).

Рассмотрим класс задач, когда система кинетических дифференциальных уравнений может быть преобразована к виду

$$DC = Xk, \quad (11)$$

<sup>11</sup> Здесь для отличия от конца временного интервала мы будем использовать знак °.



где  $k=[k_1, \dots, k_n]'$  — вектор констант скоростей реакций, используемых для описания процесса,  $X$  — матрица, элементы которой — функции определяемых концентраций, обратима. Положив  $Y=X^{-1}$ , перепишем уравнение (10) в матричной форме, поставив  $k=YDC$  из (11):

$$\left( D - \begin{bmatrix} g_1 & & \\ & \ddots & \\ & & g_n \end{bmatrix} \right) YDC = 0. \quad (12)$$

Из последнего уравнения следует, что величина  $\sum_{\nu=1}^n Y_{\mu}^{(\nu)} DC_{\nu}$  линейна в полулогарифмической сетке координат с угловым коэффициентом  $g_{\mu}$ . Использование этой закономерности затруднено, так как здесь используются производные, вычисление которых по экспериментальным данным — очень неточная математическая процедура. Напротив, с достаточной точностью для вычисления параметров можно аппроксимировать [7] величину

$$S_{\mu} = \sum_{\nu=1}^n \int_0^t Y_{\mu}^{(\nu)} dC_{\nu}, \quad \mu = \overline{1, n}.$$

Тогда из уравнения (12) получим

$$D^2 S_{\mu} - g_{\mu} D S_{\mu} = 0, \quad \mu = \overline{1, n},$$

или в форме уравнения (8)

$$[1, D] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & S_{\mu} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ g_{\mu} \end{bmatrix} = D^2 S_{\mu}, \quad \mu = \overline{1, n}.$$

Переходя к алгебраическим уравнениям,

$$[L_2^{(1)}, L_2^{(2)}] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & S_{\mu} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ g_{\mu} \end{bmatrix} = L_2^{(3)} S_{\mu}, \quad \mu = \overline{1, n}.$$

Если в  $L_2^{(1)}$ ,  $L_2^{(2)}$ ,  $L_2^{(3)}$  вместо коэффициентов Фурье в комплексной форме  $c_{\nu}$  перейти к коэффициентам Фурье  $a_{\nu}$  и  $b_{\nu}$  получим уравнения

$$\begin{aligned} (b_j S_{\mu}) g_{\mu} &= j\omega a_j S_{\mu} + S_{\mu} |_{t=\tau}, \quad \mu = \overline{1, n}, \quad j > 0, \\ -(a_j S_{\mu}) g_{\mu} &= j\omega b_j S_{\mu}, \quad \mu = \overline{1, n}, \quad j > 0. \end{aligned}$$

Таким образом, достаточно первой гармоники, чтобы оценить  $g_{\mu}$ . Зная  $g_{\mu}$ , можно рассчитать энергию активации  $E_{\mu} = g_{\mu} / \beta_1$ . Для оценки предэкспоненциальных членов воспользуемся уравнением (11)

$$DC_{\mu} = \sum_{\nu=1}^n X_{\mu}^{(\nu)} k_{\nu} = \sum_{\nu=1}^n P_{\nu} X_{\mu}^{(\nu)} \exp(g_{\mu} t), \quad \mu = \overline{1, n}.$$

Откуда, применяя  $a_0$ , получим систему уравнений

$$C_{\mu} |_{t=0}^T = \sum_{\nu=1}^n P_{\nu} a_0 (X_{\mu}^{(\nu)} \exp(g_{\mu} t)).$$

При необходимости можно использовать и другие коэффициенты Фурье.

*Пример.* Рассмотрим образование тетрамера. Пусть номер компонента 1–4 будет обозначать мономер, димер, тример, тетрамер соответственно, на отрезке времени  $[0, T]$  анализируются концентрации  $C_1, C_2, C_3$ , и система кинетических дифференциальных уравнений сложной химической реакции имеет вид

$$\begin{cases} DC_1 = -k_1 C_1^2 - k_2 C_1 C_2 - k_3 C_1 C_3, \\ DC_2 = \frac{1}{2} k_1 C_1^2 - k_2 C_1 C_2 \\ DC_3 = \frac{1}{3} k_2 C_1 C_2 - k_3 C_1 C_3. \end{cases}$$

Эта система кинетических уравнений допускает запись в форме уравнения (11)

$$D \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -C_1^2 & -C_1 C_2 & -C_1 C_3 \\ \frac{1}{2} C_1^2 & -C_1 C_2 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} C_1 C_2 & -C_1 C_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{bmatrix},$$

Матрица  $Y$  для нашего примера примет вид

$$\frac{1}{10} \begin{bmatrix} -6 & 8 & 6 \\ -3 & -6 & 3 \\ -1 & -2 & -9 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{-2} & & \\ & (C_1 C_2)^{-1} & \\ & & (C_1 C_3)^{-1} \end{bmatrix},$$

а функции, которые необходимо аппроксимировать на отрезке  $[0, T]$ ,

$$S_1 = \frac{1}{5} \left[ \frac{3}{C_1} \Big|_0^t + \int_0^t \frac{1}{C_1} (4d \ln C_2 + 3d \ln C_3) \right],$$

$$S_2 = \frac{1}{10} \left[ \frac{3}{C_1} \Big|_0^t + \int_0^t \frac{1}{C_1} (-6d \ln C_2 + 3d \ln C_3) \right],$$

$$S_3 = \frac{1}{10} \left[ \frac{1}{C_1} \Big|_0^t - \int_0^t \frac{1}{C_1} (2d \ln C_2 + 9d \ln C_3) \right].$$

Экспериментальные данные должны удовлетворять условию  $C_1 \neq 0, C_2 \neq 0, C_3 \neq 0$ .

Мы рассмотрели обратные кинетические задачи, кинетические параметры которых могут быть рассчитаны путем применения конечного числа арифметических действий к концентрациям, определенным на отрезке времени, а также к квадратурам от этих концентраций. При этом для рассмотренных задач допустима дискретизация. Однако не все обратные задачи химической кинетики обладают этими свойствами. Задачи, которые могут быть решены лишь приближенными методами, предполагается рассмотреть в отдельной работе.

#### Список литературы

1. Скорняков Л. А. Элементы алгебры. М.: Наука, 1980. 240 с.
2. Беллман Р. Теория устойчивости решений дифференциальных уравнений. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 215 с.

3. Селезнев А. И., Лукашенко В. Н. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 225.
4. Лукашенко В. Н. // Там же. 1976. Т. 50. № 1. С. 77.
5. Лукашенко В. Н. // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 1. С. 86.
6. Гутник В. С. Фильтрация измерительных сигналов. Л.: Атомиздат, 1990. 191 с.
7. Ланцош К. Практические методы прикладного анализа. М.: Физматгиз, 1985. 496 с.
8. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноруцкий И. Г. Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1979. 208 с.
9. Колмогоров А. Н., Фомин С. В. Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Физматгиз, 1968. 496 с.

Башкирский научно-исследовательский  
институт по переработке нефти  
Уфа

Поступила в редакцию  
31.X.1990

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.73

© 1991 г.

*Баранов А. Н., Кузнецов В. В., Рубцов Э. Р.,  
Яковлев Ю. П., Гусейнов А. А.*

**КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
 $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Методом жидкостной эпитаксии выращены слои твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Показано, что с целью получения изопериодных антимониду галлия гетероструктур удобно управлять составом твердого раствора, изменяя содержание мышьяка в жидкой фазе. Рассчитаны кинетические параметры процесса вдоль изопериодного разреза  $GaSb$  в рамках модели простых растворов.

Получены твердые растворы, состав которых соответствует расчетной области несмешиваемости. Показано, что это оказывается возможным благодаря влиянию упругой энергии, возникающей в термодинамически неустойчивом твердом растворе, осаждаемом на изопериодной подложке.

Создание волоконно-оптических систем с малыми потерями в области длин волн 1,7–3,5 мкм требует разработки соответствующих источников и приемников излучения. Для этих целей могут быть использованы твердые растворы  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , совпадающие по величине параметра элементарной ячейки антимониду галлия. Одним из основных методов получения гетеросистем на основе соединений  $A^3B^5$  и их твердых растворов является жидкостная эпитаксия. Однако опубликованные до настоящего времени крайне скудные сведения, характеризующие кристаллизацию твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , не выходят за рамки традиционной термодинамической феноменологии [1–3].

В то же время, если рассматривать эпитаксию из раствора — расплава как релаксационный процесс перехода жидкой фазы из пересыщенного состояния в равновесное путем выделения твердого раствора, то в этом случае следует учитывать возможно большее число факторов, определяющих стабильность границы раздела «раствор — подложка». К основным таким факторам относятся прежде всего: кинетические, характеризующиеся конечной скоростью массопровода компонентов из раствора — расплава к подложке, так и ориентационной зависимостью механизмов кристаллизации; термодинамические, обусловленные как концентрационным несоответстви-

## Экспериментальные данные и параметры полученных слоев

Гр. К	$x_{\infty}^I, \text{Ga}$	$x_{\infty}^I, \text{Sb}$	$x_{\infty}^I, \text{As}$	$x^s$	$y^s$	$\Delta a_{\perp}/a, \%$	$t, \text{с}$	$h, \text{мм}$
872	0,3	0,3	0,0014	0,899	0,102	-0,18	—	—
872	0,3	0,3	0,0016	0,899	0,105	-0,21	—	—
872	0,3	0,305	0,0012	0,908	0,082	0,041	—	—
872	0,3	0,305	0,0014	0,905	0,081	0,03	—	—
872	0,3	0,305	0,0014	0,906	0,087	-0,021	—	—
872	0,3	0,305	0,0016	0,909	0,083	-0,058	—	—
872	0,3	0,305	0,0018	0,902	0,096	-0,092	—	—
872	0,3	0,305	0,0020	—	—	-0,13	—	—
872	0,3	0,31	0,0010	0,915	0,066	0,25	—	—
872	0,3	0,31	0,0012	0,915	0,088	0,20	—	—
872	0,3	0,31	0,0014	—	—	0,15	—	—
872	0,3	0,31	0,0016	0,908	0,077	0,12	—	—
872	0,3	0,31	0,0018	—	—	0,12	—	—
872	0,3	0,31	0,0020	0,909	0,082	0,08	—	—
873	0,15	0,41	0,0020	0,831	0,145	0,085	—	—
873	0,15	0,41	0,0022	0,825	0,151	0,068	—	—
873	0,15	0,41	0,0024	0,820	0,153	0,042	—	—
873	0,15	0,41	0,0026	0,823	0,156	0,035	—	—
873	0,3	0,305	0,0014	—	—	—	30	1,7-2
873	0,15	0,415	0,002	—	—	—	180	3,7-4,5
873	0,11	0,4975	0,0027	0,794	0,178	0,041	30	1,5
873	0,11	0,5	0,0027	—	—	0,08	30	3,3
873	0,11	0,5025	0,0027	—	—	0,092	30	3,2
873	0,11	0,505	0,0027	—	—	0,11	30	4,5
873	0,105	0,51	0,003	—	—	—	30	3,2
872	0,1	0,515	0,003	—	—	—	15	1,5
873	0,2	0,365	0,002	0,862	0,114	—	60	7,5-8
873	0,2	0,36	0,002	0,856	0,138	—	60	2,3
872	0,75	0,16	0,0005	—	—	—	20	5,0
872	0,75	0,165	0,0005	—	—	—	20	20,0
872	0,75	0,17	0,0005	—	—	—	20	25,0
872	0,75	0,16	0,0003	—	—	—	15	3,0
872	0,75	0,164	0,00035	—	—	—	5	5,0
872	0,75	0,164	0,00035	—	—	—	2	3,0
872	0,75	0,164	0,00035	—	—	—	1	2,0
873	0,44	0,26	0,0008	0,942	0,042	—	20	4,0
873	0,44	0,257	0,001	—	—	—	22	2,0-2,3
873	0,44	0,26	0,0009	—	—	—	22	5,0
873	0,44	0,26	0,0009	—	—	—	22	4,0
873	0,44	0,26	0,0008	—	—	—	10	3,0
873	0,44	0,26	0,0008	—	—	—	15	3,4
873	0,44	0,258	0,0008	—	—	—	10	1,5-2
873	0,44	0,26	0,0007	—	—	0,089	30	3,1
873	0,44	0,26	0,0008	—	—	0,149	30	5,8
873	0,44	0,26	0,0009	—	—	0,122	30	8,4
873	0,44	0,26	0,0012	—	—	—	30	13,4

ем в граничных фазах, так и деформационным несоответствием периодов решеток в формируемой гетеропаре.

В данной работе анализируются особенности жидкостной гетероэпитаксии твердых растворов  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  изопериодных подложке GaSb.

Эпитаксию проводили классическим способом в горизонтальном кварцевом реакторе, в потоке водорода, очищенного путем диффузии через палладий, с использованием графитовой кассеты пенальной конструкции. Исходной пихтой служили нелегированные InAs и GaAs, а также полупроводниковой чистоты индий, галлий и сурьма общей массой  $\sim 1,5$  г. В ка-

Термодинамические параметры, использованные в расчете ( $\alpha^l$ ,  $\alpha^s$ , Дж/моль;  
 $\Delta S_{AB}^F$ , Дж/(моль·К))

Система	$T^F$ , К	$\Delta S_{AB}^F$	$\alpha^l$	$\alpha^s$	Литература
GaAs	1511	69,62	21 589–38,32T		[6]
GaSb	985	66,11	14 330–21,46T		[2]
InAs	1215	60,75	1 715–26,61T		[2]
InSb	798	59,91	4 895–27,82T		*
As – Sb			3 138		[6]
Ga – In			4 686		*
GaAs – GaSb				13 180	*
InAs – InSb				9 414	[6]
GaAs – InAs				8 368	*
GaSb – InSb				4 853	*

\* — данные авторов настоящей работы.

честве подложек использовали пластины GaSb, ориентированные в плоскости (100), площадью 1 см<sup>2</sup>. Рабочую сторону подложек обрабатывали химико-динамическим способом, а непосредственно перед загрузкой в реактор в течение 30 с при комнатной температуре в травителе состава CrO<sub>3</sub> : HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 3. Гомогенизацию раствора — расплава осуществляли при температуре 913 К в течение 2 ч, а осаждение слоев при 872 К в интервале от 1 с до 3 мин. При этом переохлаждение жидкой фазы находилось в пределах 3–10 К. Здесь необходимо отметить, что величина указанного переохлаждения определена расчетным путем по изменению состава исходной шихты из уравнений фазового равновесия.

Состав эпитаксиальных слоев определяли с помощью рентгеновского микроанализатора «САМЕВАХ», а толщину, кроме того, контролировали с помощью металлографического поляризационного микроскопа «ПОЛАМ Р-312» по сколам гетероструктур. Кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев и рассогласование их параметров элементарных ячеек с подложками определяли с помощью рентгендифрактометра ТРС-1 при работе в двухкристалльном варианте.

Толщины полученных таким образом эпитаксиальных слоев составляли 1,5–25 мкм. Результаты экспериментов сведены в табл. 1, где  $x^s$  и  $y^s$  — характеризуют состав полученного твердого раствора в соответствии с мольными индексами Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub> (мол. доли), а  $x_{\infty,i}^l$  — состав исходной жидкой фазы (ат. доли).

Предварительный термодинамический анализ полученных результатов производили с использованием модели простых растворов [1]. Неадекватность этой модели применительно к твердым растворам многокомпонентных антимонидов потребовала дополнительной коррекции ряда параметров межатомного взаимодействия по сравнению с ранее использованными [2, 3]. Подобная коррекция значительно упрощает выбор технологических режимов, хотя и в сравнительно узком диапазоне температур и составов.

Нетривиальность принятой методики обоснования параметров межатомного взаимодействия заключалась в одновременном использовании уравнений как когерентной фазовой диаграммы, учитывающей наличие упругих деформаций на гетерогранице вследствие несоответствия периодов кристаллических решеток гетеропары [4], так и кинетических уравнений массопереноса в рамках модели полного перемешивания жидкой фазы [5].

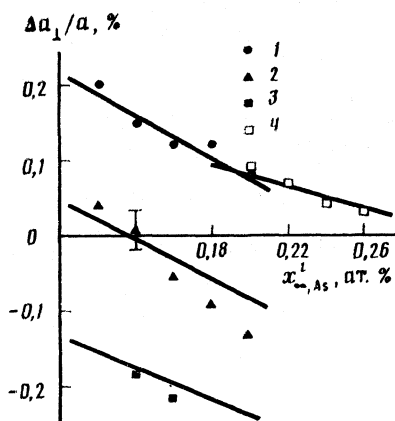


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости рассогласования периодов решеток твердого раствора и подложки от содержания мышьяка в жидкой фазе при  $T_p=872$  К: 1, 2, 3 -  $x_{\infty, Ga}^I = 30$  ат.%, 1 -  $x_{\infty, Sb}^I = 31$ , 2 -  $x_{\infty, Sb}^I = 30,5$ , 3 -  $x_{\infty, Sb}^I = 30$  ат%; 4 -  $x_{\infty, Ga}^I = 15$ ,  $x_{\infty, Sb}^I = 41$  ат.%

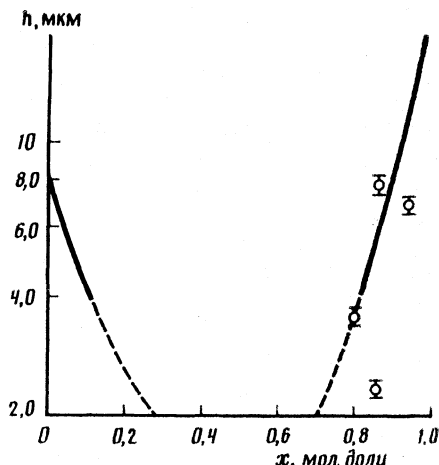


Рис. 2

Рис. 2. Толщины эпитаксиальных слоев твердых растворов, изопериодных подложке GaSb, время роста 1 мин, переохлаждение 10 К, сплошная линия - расчет, точки - эксперимент,  $T_p=873$  К

Наибольшее сомнение в настоящий момент вызывает достоверность значений параметров взаимодействия в твердой фазе и следующих параметров межатомного взаимодействия в растворе - расплаве Ga - In, In - Sb, As - Sb [6].

Алгоритм оптимизации термодинамических функций основан на том, что изменение того или иного параметра по-разному сказывается как на рассогласовании периодов решеток подложки и слоя, так и на составе твердой фазы в различных точках фазовой диаграммы. Например, при уменьшении параметра взаимодействия Ga - In на 200 Дж/моль рассогласование снижается на 0,096% в точке  $x_{\infty, Ga}^I = 0,3$ ,  $x_{\infty, As}^I = 0,002$  и  $x_{\infty, Sb}^I = 0,31$  ат. доли и на 0,146% в точке  $x_{\infty, Ga}^I = 0,15$ ,  $x_{\infty, As}^I = 0,002$  и  $x_{\infty, Sb}^I = 0,41$  ат. доли. Подобную многопараметрическую модель можно легко привести в соответствие с экспериментальными данными в определенных областях фазовой диаграммы. Результаты моделирования в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рис. 1 ( $T_p$  - температура роста), где показана зависимость рассогласования периодов решеток от содержания в жидкой фазе мышьяка, а пригодные для расчета термодинамические функции сведены в табл. 2.

Результаты расчетов и экспериментов, представленные на рис. 1, можно объяснить следующим образом. Заметное увеличение содержания мышьяка в исходной жидкой фазе практически не сказывается на содержании других компонентов, так как исходная концентрация мышьяка очень мала (0,002 ат. доли). Однако именно она определяет степень пересыщения системы, а значит, и равновесные концентрации всех компонентов на межфазной границе. Анализ проведенных расчетов показывает, что при увеличении содержания мышьяка в исходной жидкой фазе на 30% от его пер-

воначального значения, концентрации мышьяка и индия на межфазной границе увеличиваются также от первоначального значения соответственно на 4 и 0,35%, а галлия и сурьмы падают соответственно на 1 и 0,004%. Как видно, наиболее сильно на межфазной границе, а следовательно, и в твердой фазе, меняется концентрация мышьяка, именно этот элемент играет определяющую роль при формировании изопериодной гетероструктуры.

С полученными параметрами был проведен анализ кинетических особенностей поведения системы Ga — In — As — Sb в процессе жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ) вдоль изопериодического разреза GaSb. Используемая в ходе анализа модель полного перемешивания жидкой фазы основывалась на уравнениях [5]

$$x_{\infty, i}^i = x_{0, i}^i + N_g (x_{0, i}^s - x_{0, i}^i), \quad (1)$$

где  $x_{\infty, 2}^i, x_{0, i}^i$  — начальное и конечное содержание компонента в жидкой фазе;  $x_{0, i}^s$  — состав осаждаемого твердого раствора;  $N_g$  — доля кристаллизующейся на подложку твердой фазы;  $N_g = n_s / (n_i + n_s)$ , где  $n_s$  и  $n_i$  — число молей твердого раствора и общее число молей компонентов в жидкой фазе соответственно.

Основным допущением при выводе уравнений (1) следует считать равенство коэффициентов диффузии различных компонентов в концентрированной жидкой фазе. Это допущение оправдано, ибо, например, согласно [7], собственные коэффициенты диффузии мышьяка, фосфора и галлия в индии находятся в пределах  $(2-6) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 920 К.

Толщина осаждаемого эпитаксиального слоя в приближении полубесконечной жидкой фазы рассчитывалась по формуле [5]

$$h = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{C_i}{C_s} N_g (D\tau)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $h$  — толщина слоя;  $C_i/C_s$  — отношение мольных плотностей твердой и жидкой фаз;  $D$  — средний коэффициент диффузии компонентов в жидкой фазе;  $\tau$  — продолжительность контакта расплава с подложкой. Выражение (2) также получено из сопоставления моделей массопереноса в диффузионном приближении и полного перемешивания при тех же допущениях, что и в случае вывода уравнений (1). Результаты расчетов вдоль изопериодного разреза GaSb для твердых растворов GaInAsSb при значении  $D \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с показаны на рис. 2.

Одной из основных особенностей системы Ga — In — As — Sb является наличие обширной области несмешиваемости в рабочем диапазоне температур [8]. Нам удалось получить твердые растворы, состав которых можно

Таблица 3

Экспериментальные данные по составам твердых растворов, соответствующим расчетной области несмешиваемости

Ориентация подложки GaSb	$x^s$ , мол. доли	$y^s$ , мол. доли
(100)	0,780	0,200
(111) А	0,760	0,205
(111) В	0,745	0,230



считать соответствующим области несмешиваемости, если определять ее границы в рамках используемой термодинамической модели с параметрами, представленными в табл. 2. Составы таких твердых растворов приведены в табл. 3, а толщины слоев в пересчете на 1 мин роста на рис. 2. Объяснение полученным результатам можно дать следующее. С одной стороны, упругая энергия является движущей силой спинодального распада твердых растворов, вызывающей отталкивание разноименных атомов в смешиваемых подрешетках, а с другой стороны — препятствует распаду, если твердый раствор заморожен ниже температурного купола расслоения [9]. Иными словами, при малых толщинах слоев следует ожидать сохранения когерентности границ зарождающихся фаз за пределами области несмешиваемости, что и делает возможным в этих условиях получение твердых растворов.

Другим не менее интересным экспериментальным фактом явилось влияние кристаллографической ориентации подложки на величину смещения состава зарождающейся пленки твердого раствора в область неустойчивости. Причиной этого может быть, по-видимому, анизотропия упругой энергии. Видно, что наибольшее смещение наблюдается для эпитаксиальных слоев с кристаллографической ориентацией (111), обладающих большей упругой энергией, нежели ориентированных в плоскости (100) [10]. Различия, возникающие при использовании подложек ориентации (111) А и (111) В, по-видимому, связаны с различной кинетикой поверхностных реакций. Таким образом, подложка, активно воздействуя на характер зародышеобразования, фактически индуцирует стабильность эпитаксиальных слоев твердого раствора, неустойчивого в термодинамическом отношении. Подобная стабильность сохраняется до тех пор, пока деформация эпитаксиального слоя носит когерентный характер, т. е. лимитируется толщиной и структурной дефектностью осаждаемого слоя.

Другим фактором, оказывающим особое влияние на фазовый состав, является степень неравновесности процесса кристаллизации, в котором эпитаксиальный рост контролируется исключительно кинетическими факторами. Это, например, должно иметь место при ЖФЭ в случае получения субмикронных слоев, когда используются малые времена роста и могут быть получены твердые растворы с составом, отвечающим области неустойчивости без явных признаков спинодального распада (рис. 2).

На рис. 3 показаны расчетная зависимость толщины эпитаксиального слоя от времени роста и экспериментальные точки для твердого раствора с  $x=0,973$  и  $y=0,015$  мол. доли. Полученная корневая зависимость доказывает справедливость принятой кинетической модели при используемых временах роста.

По мере приближения к границам области несмешиваемости наряду с понижением скорости роста возникает еще одна проблема, связанная с резким повышением «критичности» гетерофазной системы по отношению к любым внешним возмущениям, а именно: на состав равновесных твердой и жидкой фаз, а также на направление движения межфазной границы, будут оказывать сильное влияние малейшие флуктуации температуры роста и состава исходной шихты. Этот аспект подтверждается проведенным в работе анализом влияния отклонения температуры процесса на 1 К на величину рассогласования периодов решеток слоя и подложки.

Кривая на рис. 4 рассчитана следующим образом. Сначала для твердых растворов изопериодного ряда определены составы жидких фаз, обеспечивающих получение дилатационно согласованных гетероструктур. Затем температуру системы увеличили на 1 К и, сохраняя условия неизменными,

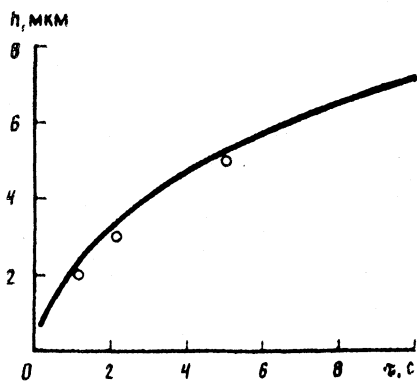


Рис. 3

Рис. 3. Расчетная зависимость (сплошная линия) толщины эпитаксиального слоя от времени роста и экспериментальная (точки) для твердого раствора с  $x^I=0,973$  и  $y^I=0,015$  мол. доли,  $T_D=872$  К

Рис. 4. Отклонение периода решетки твердого раствора от изопериода при изменении температуры процесса на 1 К для  $T_D=873$  К,

$$F = - \frac{\partial(\Delta a_{\perp}/a)}{\partial T_D}$$

Рис. 5. Зависимость толщины эпитаксиального слоя, выросшего за 1 мин, от содержания мышьяка в жидкой фазе,  $T_D=873$  К,  $x_{\infty, Ga}^I = 44$  ат.%,  $x_{\infty, Sb}^I = 26$  ат.%, точки — эксперимент

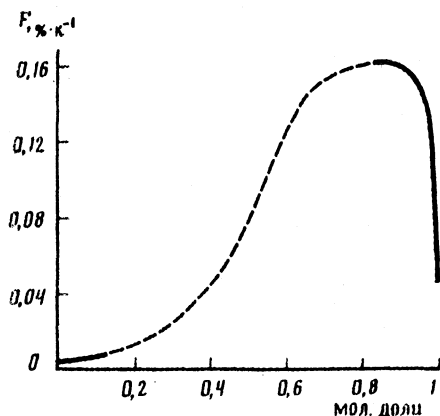


Рис. 4

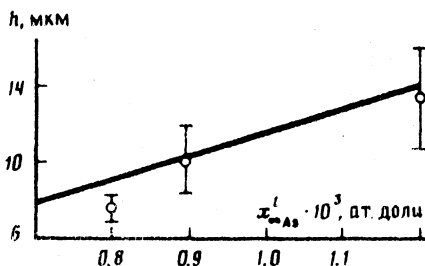


Рис. 5

решали обратную задачу, т. е. находили солидус системы и рассогласование период решеток по известному составу жидкой фазы. Видно, что максимум данной зависимости приходится на расчетную границу области не смешиваемости  $x=0,8$  мол. доли (рис. 4). Подобные эффекты имели место и в системе Ga — In — As — P/InP [7].

Естественно, скорость роста пленки зависит от пересыщения системы, которое в свою очередь определяется концентрациями компонентов в жидкой фазе. Поэтому, изменяя концентрацию компонента, содержание которого в жидкой фазе мало (мышьяка), можно легко управлять скоростью роста. Это иллюстрирует график на рис. 5.

Результаты проведенного анализа указывают на возможность достаточно эффективного использования рассмотренной методики при прогнозировании условий формирования гетероструктур с заданными свойствами.

#### Список литературы

1. Jordan A. S., Hegems M. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 4. P. 329.
2. De Winter J. C., Pollack M. A., Srivastava A. K., Zuskind J. L. // J. Electron. Mater. 1985. V. 14. № 6. P. 729.

3. *Селин А. А., Гульгазов В. Н., Виздорович В. Н.* // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 724.
4. *Kuznetsov V. V., Moskvina P. P., Sorokin V. S.* // J. Cryst. Growth. 1988. V. 88. № 1. P. 241.
5. *Кузнецов В. В., Москвина П. П., Сорокин В. С.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 12. С. 1912.
6. *Паниш М. Б., Илегеж М.* // Материалы для оптоэлектроники. Сб. статей. М.: Мир, 1976. С. 39–92.
7. *Kuznetsov V. V., Moskvina P. P., Sorokin V. S.* // J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. № 2. P. 547.
8. *Onabe K.* // Jap. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. № 2. P. 287.
9. *Наумов И. И.* // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 60. № 6. С. 1139.
10. *Гутаковский А. К., Пчелляков О. П., Стенин С. И.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 4. С. 806.

Ленинградский электротехнический  
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступила в редакцию  
1.II.1990

УДК 547.979.733 : 548 : 541.11

© 1991 г.

*Березин М. Б., Вьюгин А. И., Крестов Г. А.*

## ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ ГЕМАТОПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦИНКОМ

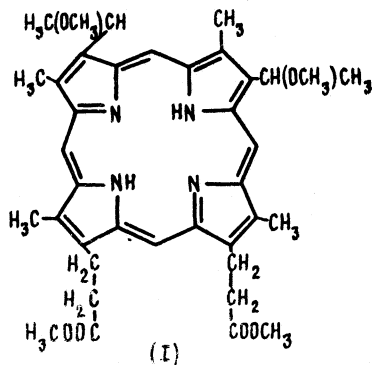
Калориметрическим методом в интервале 288–323 К определены энтальпии растворения, переноса и аксиальной координации комплекса цинка (II) с гематопорфирином в бензоле, тетрахлорметане, хлороформе, диметилсульфоксиде, N,N-диметилформамиде, пиридине. Обсуждено влияние температуры на способность координации дополнительных молекулярных лигандов центральным атомом металлопорфирина.

Каталитические и ферментативные свойства комплексов порфиринов обусловлены способностью центрального атома металла присоединять дополнительные лиганды. Поэтому задача получения надежных физико-химических характеристик универсальных и специфических сольватационных взаимодействий в растворах порфиринов становится очевидной. Обзор предыдущих исследований [1] показывает, что энтальпийные характеристики сольватации порфиринов, полученные калориметрическим методом, несут наиболее надежную информацию об изучаемых процессах. В литературе отсутствуют данные по температурной зависимости изменения энтальпии при растворении порфиринов, полученные калориметрическим методом.

Среди многообразия металлопорфиринов большой интерес представляют комплексы металлов с природными порфиринами, в частности с порфиринами группы крови, что определяется их ролью в процессах обратимого присоединения молекулярных лигандов (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.) в живых организмах. Представляет интерес исследовать влияние температуры на процессы сольватации и энергетику присоединения аксиальных лигандов центральным атомом металла.

*Экспериментальная часть.* Экспериментальные данные по энтальпиям растворения получены на прецизионном изотермическом калориметре переменной температуры. В качестве объекта исследования нами выбран гематопорфирин (I) и его комплекс с цинком (II).

Гематопорфирин (H<sub>2</sub>ГП) тетраметилловый эфир получали согласно методике [2]. Комплекс гематопорфирина с цинком получали нагреванием лиганда с 10-кратным избытком ацетата цинка в среде хлороформ — этанол. Полноту комплексообразования контролировали спектрофотометрически. Полученный раствор комплекса в хлороформе отмывали водой от избытка соли и этанола, упаривали и хроматографировали на силикагеле. Очистку проводили до постоянного значения молярного коэффициента погашения. Положение и интенсивность полос в спектре поглощения полученных соединений соответствовали литературным данным [3, 4]. Подготовку рас-



творителей проводили по известным методикам [5]. Кристаллические порфирины дополнительно измельчали и высушивали в вакууме при 360 К. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения представлены в табл. 1.

*Обсуждение результатов.* В связи с отсутствием для большинства порфиринов и их комплексов численных значений энергий кристаллической решетки и конформационных перестроек, обсуждение полученных результатов целесообразно вести, рассматривая энтальпии переноса ( $\Delta H_{\text{пер}}$ ) из стандартного (бензола) в исследуемый (*i*) растворитель [1]:

$$\Delta H_{\text{пер}} = \Delta H_{\text{pc}}(i) - \Delta H_{\text{pc}}(\text{ст.}). \quad (1)$$

Данные по энтальпиям переноса гематопорфирина и его комплекса с цинком из бензола в другие растворители приведены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что величины  $\Delta H_{\text{pc}}$ , измеренные при разных температурах, имеют слабую тенденцию к росту, обусловленную уменьшением взаимодействия растворенное вещество — растворитель с ростом температуры. Энтальпии переноса (относительной сольватации) гематопорфирина и его комплекса с цинком из бензола в другие растворители (табл. 2) практически не зависят от температуры. Перенос из бензола в тетрахлорметан слабо экзотермичен и практически одинаков для лиганда гематопорфирина и его комплекса с цинком. Следовательно, комплексообразование с цинком не вносит существенных изменений в универсальный механизм сольватации молекулы гематопорфирина неполярными растворителями. Слабый экзoeffект при переносе из бензола в  $\text{CCl}_4$  может быть следствием незна-

Таблица 1

Изменение энтальпии ( $\Delta H_{\text{pc}}$ ) при растворении  $\text{H}_2\text{ГП}$  и  $\text{ZnГП}$  в органических растворителях ( $\pm 0,2$  кДж/моль)

Растворитель	$\text{H}_2\text{ГП}$				$\text{ZnГП}$			
	288 К	298 К	308 К	323 К	288 К	298 К	308 К	323 К
Бензол	12,9	13,6	17,9	20,6	25,9	20,7	26,9	28,5
Тетрахлорметан	6,8	10,8	15,0	—	19,6	20,3	25,3	—
Хлороформ	-22,2	-18,8	-16,6	—	-13,0	-13,2	-10,5	—
DMFA	4,6	4,0	10,1	14,1	-7,6	-11,9	-3,2	1,8
DMCO	—	16,8	20,0	22,5	—	-9,3	-0,7	5,4
Пиридин	7,7	8,5	12,0	14,3	-21,7	-27,3	-18,2	-14,9

Энтальпии переноса ( $\Delta H_{\text{пер}}$ )  $\text{H}_2\text{ГП}$  и  $\text{ZnГП}$  из бензола в растворители ( $\pm 0,4$  кДж·моль $^{-1}$ )

Растворитель	$\text{H}_2\text{ГП}$				$\text{ZnГП}$			
	288 К	298 К	308 К	323 К	288 К	298 К	308 К	323 К
Тетрахлорметан	-6,1	-2,8	-2,9	-	-6,3	-0,4	-1,6	-
Хлороформ	-35,1	-32,4	-34,5	-	-38,9	-33,9	-37,4	-
DMFA	-8,3	-9,6	-7,8	6,5	-33,5	-32,6	-30,0	-26,7
DMCO	-	3,2	2,1	1,9	-	-30,0	-27,6	-23,1
Пиридин	-5,2	-5,1	-5,9	-6,3	-47,6	-48,0	-45,1	-43,4

чительного роста универсальной сольватации  $\text{H}_2\text{ГП}$  и  $\text{ZnГП}$  молекулами тетрахлорметана за счет полярности связи C—Cl. Перенос в хлороформ сильно и одинаково экзотермичен для обоих порфиринов. Эффект определяется образованием водородных связей O-атомов функциональных групп и H-атомов хлороформа. Исходя из изложенного можно заключить, что универсальный тип взаимодействий порфирина — растворитель преобладает при растворении  $\text{H}_2\text{ГП}$  и  $\text{ZnГП}$  в некоординирующихся растворителях.

Иначе обстоит дело в полярных электронодонорных растворителях, таких как DMFA, DMCO, пиридин. Сольватация лиганда в них осуществляется также за счет универсальных взаимодействий, в то время как для  $\text{ZnГП}$  характерно резкое увеличение экзотермичности растворения, что обусловлено присоединением дополнительных аксиальных лигандов (электронодонорных растворителей) в пятое и шестое координационные места [6]. Представляет интерес оценить численные значения энтальпий аксиальной координации молекул электронодоноров в зависимости от температуры.

Показанное ранее [1] отсутствие специфической сольватации реакционного центра  $\text{N}_4\text{H}_2$  лиганда гематопорфирина полярными молекулами растворителей позволяет для расчета энтальпий аксиальной координации  $\Delta H_{\text{а.к.}}$  применить следующее уравнение:

$$\Delta H_{\text{а.к.}} = \Delta H_{\text{пер}}^{\text{K}} - \Delta H_{\text{пер}}^{\text{L}}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{пер}}^{\text{K}}$  и  $\Delta H_{\text{пер}}^{\text{L}}$  — энтальпии переноса комплекса и лиганда из бензола в растворитель соответственно. Координационная ненасыщенность  $\text{ZnГП}$  обуславливает наличие дополнительного сольватационного вклада. Последний значительно проявляется в электронодонорных растворителях

Таблица 3

Изменение энтальпии аксиальной координации ( $\Delta H_{\text{а.к.}}$ ) органических растворителей комплексом  $\text{ZnГП}$  в зависимости от температуры ( $\pm 1,0$  кДж·моль $^{-1}$ )

Растворитель	288 К	298 К	308 К	323 К
Тетрахлорметан	-0,2	1,4	1,3	-
Хлороформ	-3,8	-1,5	-2,9	-
DMFA	-25,2	-23,0	-22,3	-20,2
DMCO	-	-33,2	-29,7	-25,0
Пиридин	-42,4	-42,9	-39,2	-37,1

(ДМФА, ДМСО, пиридин) и растет в этом ряду с увеличением донорного ( $DN$ ) числа растворителя по Гутману [7], о чем свидетельствуют значения  $\Delta H_{a.k.}$ , рассчитанные по уравнению (2).

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что апротонный  $CCl_4$  и протонодонорный хлороформ практически (в пределах погрешности эксперимента) не взаимодействуют с центральным атомом металлокомплекса. Из величин  $\Delta H_{a.k.}$  для растворителей-электронодоноров отчетливо видно, что энтальпия аксиальной координации (прочность связи металл — аксиальный лиганд) убывает с ростом температуры, снижаясь в среднем на 5–8 кДж·моль<sup>-1</sup> в интервале 288–323 К.

Таким образом, температурный фактор может в значительной степени уменьшать вероятность обратимого присоединения и переноса экстралигандов (кислорода,  $CO_2$  и др.) в живых организмах.

#### Список литературы

1. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер, В. А. Дуров и др. М.: Наука, 1989. С. 137–181.
2. Березин М. Б., Семейкин А. С., Койфман О. И., Крестов Г. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 1. С. 48.
3. Березин М. Б., Вьюгин А. И., Крестов Г. А. Оптические свойства некоторых алкилзамещенных порфиринов. М., 1985. 13 с.— Деп. в ВИНТИ, № 5611.
4. Березин М. Б., Ангина Е. В., Вьюгин А. И., Крестов Г. А. Электронные спектры поглощения и сольватация некоторых комплексов порфиринов группы протопорфирина IX. М., 1985. 19 с.— Деп. в ВИНТИ, № 5610.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
6. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
7. Mayer U., Gutman V., Gerger W. // Monatsh. Chem. 1975. В. 106. S. 1235.

Академия наук СССР  
Институт химии неводных растворов  
Иваново

Поступила в редакцию  
26.XII.1990

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192+543.42

© 1991 г.

Гаспилович Е. А., Консплев Г. Г., Королькова Н. В.,  
Валькова Г. А.ИНТЕРКОМБИНАЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ  
СИММЕТРИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
ππ\*- И ππ\*-ТИПОВ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В приближении одноцентровых интегралов методом ЧПДП/С-КВ рассчитаны матричные элементы  $V$  оператора спин-орбитального взаимодействия (СОВ) между состояниями  $S(\pi\pi^*)$  и  $T(\pi\pi^*)$  для двух вариантов СОВ в молекулах, принадлежащих группе симметрии  $C_{2v}$ , карбонильная группа в которых лежит на оси симметрии. На примере флуоренона предсказано и подтверждено расчетом значительное уменьшение матричного элемента оператора СОВ от  $V_2 \sim 14 \text{ см}^{-1}$  до  $V_1 \sim 1 \text{ см}^{-1}$  при изменении симметрии состояния  $S(\pi\pi^*)$  от  $A_1$  до  $B_2$ . Отмечено, что получаемое в результате этого изменение константы скорости  $S$ - $T$ -конверсии на два порядка между низшими электронными состояниями в соответствующих молекулах согласно систематике молекул по спектрально-люминесцентным свойствам должно существенно влиять на характеристики люминесценции.

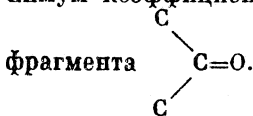
Процессы безызлучательной дезактивации электронных возбужденных состояний играют важную роль в формировании спектрально-люминесцентных характеристик сложных молекул. Пять основных люминесцентных типов молекул ароматических соединений с гетероатомами, которые содержат неподеленные пары электронов на  $\pi\sigma$ -молекулярной орбитали (МО), определяются существенным различием констант скорости  $k_{ST}$  интеркомбинационной конверсии ( $S$ - $T$ -конверсии в возбужденных электронных состояниях) между электронными состояниями в зависимости от их орбитального типа [1]. Этот эффект в основном обусловлен значительным различием матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия ( $\dot{H}_{so}$ ) между состояниями одного и того же или подобного орбитального типа (например,  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  или  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ ) и между состояниями различных орбитальных типов (например,  $\pi\pi$  и  $\pi\pi^*$ ). По оценкам, положенным в основу систематики молекул по спектрально-люминесцентным свойствам, матричный элемент  $\langle {}^3\pi\pi^* | \dot{H}_{so} | {}^1\pi\pi^* \rangle$  составляет  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , превышая в  $\geq 30$  раз матричный элемент  $\langle {}^3\pi\pi^* | \dot{H}_{so} | {}^1\pi\pi^* \rangle$ , что обеспечивает большое различие соответствующих констант скорости интеркомбинационной конверсии:  $k_{ST}^{(n,\pi)} \approx 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{ST}^{(\pi,n)} \approx 10^6 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Представленная выше известная оценка величины матричного элемента оператора СОВ состояний типов  ${}^3\pi\pi^*$  и  ${}^1\pi\pi^*$  (обозначим его  $\langle \dot{H}_{so} \rangle_{n,\pi}$ )

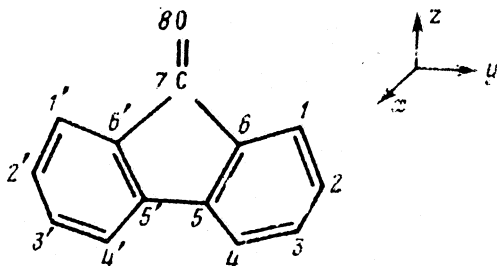


в случае карбонилсодержащих соединений проведена в одноцентровом приближении с учетом локального характера  $\sigma\pi$ -МО (с локализацией на группе  $>C=O$ ). Из соображений симметрии следует, что возможны варианты, когда матричный элемент  $\langle H_{\sigma\sigma} \rangle_{n,\pi}$  формально не равен нулю (соответствующее спин-орбитальное взаимодействие разрешено, если  $\Gamma(\varphi_{n\pi}) \times \Gamma(H_{\sigma\sigma}') \times \Gamma(\varphi_{\pi\pi})$  содержит полносимметричное представление  $\Gamma$  группы симметрии молекулы), а величина этого матричного элемента мала. (Здесь  $\varphi$  — орбитальные компоненты электронных волновых функций состояния,  $H_{\sigma\sigma}'$  — орбитальная компонента оператора  $H_{\sigma\sigma}$ .) Это вполне реальная ситуация, например для молекул, принадлежащих группе симметрии  $C_{2v}$  (или  $D_{2h}$ ), в которых группа  $>C=O$  лежит на оси второго порядка, например  $C_2(z)$ .

Пусть состояния  $\varphi_{n\pi}$  и  $\varphi_{\pi\pi}$  относятся к неприводимым представлениям  $A_2$  и  $B_2$  соответственно, тогда  $H_{\sigma\sigma}'$  относится к представлению  $B_1$ , т. е. с синглетным состоянием смешивается триплетный подуровень  $T^{(v)}$ . Выберем для простоты изложения по одной главной конфигурации смешивающихся состояний с МО, обозначенными  $\psi: B_2(\pi\pi') = \psi(a_2) \times \psi(b_1)$  и  $A_2(\pi\pi') = \psi(b_2) \times \psi(b_1)$ . Тогда  $\langle H_{\sigma\sigma} \rangle_{n,\pi} = \langle \psi(b_2) | H_{\sigma\sigma}' | \psi(a_2) \rangle$ , но в соответствии со свойствами представления  $a_2$  орбиталь  $\psi(a_2)$  имеет обязательно равные нулю коэффициенты при  $\pi$ -атомных орбиталях (АО) на группе  $>C=O$ . Поэтому атомы этой группы не могут вносить вклад в спин-орбитальное взаимодействие, а отличие от нуля матричного элемента  $\langle H_{\sigma\sigma} \rangle_{n,\pi}$  будет определяться лишь делокализovanностью  $\sigma\pi$ -МО  $\psi(b_2)$ , например, как минимум коэффициента при АО на двух симметричных атомах углерода



В настоящей работе рассчитаны матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия (СОВ), которое смешивает состояния  $\pi\pi'$ - и  $\pi\pi'$ -орбитальных типов разных классов симметрии на примере молекулы флуоренона:



Ядерная конфигурация этой молекулы принадлежит группе  $C_{2v}$ . По данным эксперимента [2, 3] несколько низших синглетных электронных состояний  $\pi\pi'$ -типа флуоренона, в том числе  $S_1$ , относятся к классу  $B_2$ , а два более высоких состояния — классу  $A_1$ . Синглетное и триплетное состояния  $\pi\pi'$ -орбитального типа принадлежат классу  $A_2$ .

Известны квантово-химические расчеты электронных состояний флуоренона [4, 5] по методу ЧПДП/С-КВ. В настоящей работе рассчитаны СОВ (в одноцентровом приближении) с использованием полученных нами

Структура некоторых возбужденных синглетных ( $S$ ) и триплетных ( $T$ ) состояний флуоренона и матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия (СОВ)

Расчет состояний			Эксперимент		Расчет СОВ		
Состояние	$\Gamma$	$E$ , см <sup>-1</sup>	$E$ , см <sup>-1</sup>	$f$	$C_k$	$\Psi_{N'}(\Gamma) \rightarrow \Psi_N(\Gamma)$	$\langle H_{so} \rangle$
$T_1(\pi\pi^*)$	$B_2$	21 638	(17800) [8]	0,0	0,89	$33(a_2) \rightarrow 34(b_1)$	
$T(\pi\pi^*)$	$A_2$	24 857	(23250) [7]	0,0	-0,85	$32(b_2) \rightarrow 34(b_1)$	
					-0,19	$32(b_2) \rightarrow 35(b_1)$	
$S_1(\pi\pi^*)$	$B_2$	29 562	24 000	$5,5 \cdot 10^{-3}$	-0,95	$33(a_2) \rightarrow 34(b_1)$	1,2
					-0,17	$31(a_2) \rightarrow 35(b_1)$	
$S_3(\pi\pi^*)$	$B_2$	36 345	32 786	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-0,62	$31(a_2) \rightarrow 34(b_1)$	0,5
					0,64	$33(a_2) \rightarrow 35(b_1)$	
$S_4(\pi\pi^*)$	$A_1$	37 852	38 460	2,3	0,47	$30(b_1) \rightarrow 34(b_1)$	5,0
					-0,30	$29(b_1) \rightarrow 34(b_1)$	
					-0,34	$30(b_1) \rightarrow 35(b_1)$	
					-0,17	$29(b_1) \rightarrow 35(b_1)$	
$S_5(\pi\pi^*)$	$A_1$	42 480	-	-	0,52	$30(b_1) \rightarrow 34(b_1)$	10
					0,19	$29(b_1) \rightarrow 34(b_1)$	
					0,32	$30(b_1) \rightarrow 35(b_1)$	
					-0,24	$29(b_1) \rightarrow 35(b_1)$	

Обозначения:  $\Gamma$  — неприводимое представление группы симметрии  $C_{2v}$ ,  $E$  — энергия состояния,  $f$  — сила осциллятора,  $C_k$  — коэффициент конфигурационного смешивания,  $N$  — номер МО;  $\langle H_{so} \rangle = \langle T(\pi\pi^*) | \hat{H}_{so} | S(\pi\pi^*) \rangle$ , см<sup>-1</sup>; значение энергии  $T(\pi\pi^*)$ -состояния занижено (см<sup>-1</sup>).

данных о возбужденных электронных состояниях флуоренона. Результаты расчетов представлены в табл. 1<sup>1</sup>.

Цель расчетов СОВ состоит в сравнении величин матричных элементов типа  $\langle {}^3A_2(\pi\pi^*) | \hat{H}_{so} | {}^1B_2(\pi\pi^*) \rangle \equiv V_1$  и  $\langle {}^3A_2(\pi\pi^*) | \hat{H}_{so} | {}^1A_1(\pi\pi^*) \rangle \equiv V_2$ . Триплетное состояние  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$  можно представить двумя конфигурациями, из которых в табл. 1 приведены занятая ( $\Psi_{N'}$ ) и вакантная ( $\Psi_N$ ) МО. В описании состояний  $\pi\pi^*$ -орбитального типа в табл. 1 включены лишь такие конфигурации (с коэффициентами  $C_k$ ), которые дают основной вклад в матричные элементы СОВ и содержат в качестве вакантных те же МО, что и конфигурации состояния  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$ .

Из соображений симметрии следует, что матричный элемент  $V_1$  отличен от нуля, если орбитальный компонент  $\hat{H}_{so}$  оператора СОВ  $\hat{H}_{so}$  относится по симметрии к классу  $B_1$  группы  $C_{2v}$ , т. е. СОВ смешивает синглетное состояние  ${}^1B_2(\pi\pi^*)$  с  $T^{(v)}$ -подуровнем триплетного состояния  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$ . Подобным образом  $V_2 \neq 0$ , если  $\hat{H}_{so}$  принадлежит  $A_2$ , т. е. синглетное состояние  ${}^1A_1(\pi\pi^*)$  смешивается с подуровнем  $T^{(z)}$  состояния  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$ .

Рассмотрим особенность СОВ на примере матричных элементов,

<sup>1</sup> Расчет электронных состояний проведен в приближении ЧПД/С (метод Ово [6], однократно возбужденные конфигурации) и согласуется с экспериментальными данными об энергии и дихроизме полос поглощения электронных переходов типа  $S(\pi\pi^*) - S_0$ . Анализ флуоресценции флуоренона приводит к выводу [7], что энергия состояния  $S(\pi\pi^*)$  несколько превышает энергию состояния  $S_1(\pi\pi^*)$ . Такое относительное положение уровней энергии низших состояний  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -типов передает расчет лишь с учетом приближения двукратно возбужденных конфигураций (полученное расчетное значение энергий  $E_1=26791$  и  $E_2=27758$  см<sup>-1</sup>). В целом же учет двукратно возбужденных электронных конфигураций приводит к малым изменениям характеристик электронных возбужденных состояний (см. также [4]).

Строение основных молекулярных орбиталей  $\psi_N$ , входящих в выражение матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия низших возбужденных электронных состояний типа  $n\pi^*$  и  $\pi\pi^*$

$\beta$	$\psi_{32}(b_2)$		$\psi_{33}(a_2)$	$\psi_{30}(b_1)$
	$d_\beta(p_y)$	$d_\beta(p_z)$	$d_\beta(p_x)$	$d_\beta(p_x)$
1	0,145	-0,039	-0,019	0,250
1'	0,145	0,039	0,019	0,250
2	-0,096	0,053	-0,359	-0,084
2'	-0,096	-0,053	0,359	-0,084
3	0,015	-0,011	-0,260	-0,370
3'	0,015	0,011	0,260	-0,370
4	-0,046	0,070	0,169	-0,300
4'	-0,046	-0,070	-0,169	-0,300
5	-0,003	-0,129	0,355	0,058
5'	-0,003	0,129	-0,355	0,058
6	-0,244	0,234	0,383	0,362
6'	-0,244	-0,234	-0,383	0,362
7	0,346	0	0	0,011
8	-0,700	0	0	-0,360

Обозначения:  $d_\beta$  — коэффициенты разложения МО по атомным орбиталам (АО):  $\sigma$ -АО ( $p_y, p_z$ ),  $\pi$ -АО ( $p_x$ ), где  $\beta$  — номер атома.

которые вносят большой вклад в величины  $V_1$  и  $V_2$  соответственно (см. табл. 1):

$$\begin{aligned} 0,85 \cdot 0,95 \langle \psi_{32}(b_2) | \hat{H}_{so}' | \psi_{33}(a_2) \rangle &= W_1, \\ -0,85 \cdot 0,52 \langle \psi_{32}(b_2) | \hat{H}_{so}' | \psi_{30}(b_1) \rangle &= W_2. \end{aligned}$$

Вид основных МО представлен в табл. 2. Видно, что МО  $\psi_{32}(b_2)$  типа  $o\pi$  имеет ярко выраженный локализованный характер: коэффициенты разложения МО по АО  $d_\beta(p_y)$  и  $d_\beta(p_z)$ , где  $\beta$  — номер атома, имеют не очень малые величины лишь в центральном фрагменте. В то же время МО  $\psi_{33}(a_2)$   $\pi$ -типа имеет как следствие симметрии  $a_2$  равные нулю коэффициенты  $d_\beta$  при АО группы  $>C=O$ .

В матричный элемент СОВ  $V_1$  в молекулах симметрии  $C_{2v}$  могут дать вклад, как следует из соображений симметрии, лишь коэффициенты  $d_\beta(p_z)$  из МО  $\psi_{32}(b_2)$ . В силу изложенного выше величина  $V_1$  определяется  $z$ -компонентой орбитали  $o\pi$ -типа. В отличие от этого матричный элемент СОВ  $V_2$  определяется коэффициентами  $d_\beta(p_y)$  из МО  $\psi_{32}(b_2)$ , и основной вклад в величину  $V_2$  вносит  $n$ -компонент этой орбитали ( $n$ -АО атома кислорода).

Рассмотрение структуры МО предсказывает не нулевую, но малую величину матричного элемента  $V_1$ . Его значение, полученное расчетами на ЭВМ (с учетом всех ядер и до 60 однократно возбужденных конфигураций), действительно оказалось мало:  $\sim 1$  см $^{-1}$ . Величина матричного элемента  $V_1$  в этом случае, когда в качестве состояния  $'B_2(\pi\pi^*)$  выступает  $S_3$ , оказалась меньшей ( $\sim 0,5$  см $^{-1}$ ). В состоянии  $S_3(\pi\pi^*)$  две электронные конфигурации, как видно из табл. 1, играют основную роль в представлении состояния  $S_3(\pi\pi^*)$ . Соответствующие им МО  $\psi_{33}(a_2)$  и  $\psi_{31}(a_2)$  характеризуются разной симметрией в распределении знаков  $d_\beta$  в центральном фрагменте молекулы (их можно отнести приближенно к непригодным представлениям  $b_{1g}$  и  $a_{1u}$  соответственно локальной группы симметрии  $D_{2h}$ ). Однако коэффициенты  $d(p_z)$  различаются в указанных МО

таким образом, что в итоге уменьшенная величина  $V_1$  обусловлена в основном разными знаками коэффициентов  $C_k$  в одной и другой электронных конфигурациях состояния  $S_3$ .

В представлении электронных состояний  $S_4$  и  $S_5$  ( ${}^1A_1(\pi\pi^*)$ ) помимо конфигураций, приведенных в табл. 1, играют роль также другие, включающие  $\psi_N(a_2) \rightarrow \psi_{N'}(a_2)$ . Входящая в выражения  $W_2$  и  $V_2$  орбиталь  $\psi_{30}(b_1)$  содержит большой коэффициент  $d_B$  на атоме кислорода, в отличие от МО  $\psi_{33}(a_2)$ . Расчетная величина  $V_2$  оказалась равной 10 и 5  $\text{см}^{-1}$  в случаях, когда в качестве состояния  ${}^1A_1(\pi\pi^*)$  выступает  $S_5$  или  $S_4$ . Расчет показал, что МО  $\psi_{29}(b_1)$ , вторая из двух МО  $\pi$ -типа, имеет большие коэффициенты  $d_B$  лишь на атомах углерода ароматических фрагментов (в этом она подобна  $\psi_{33}(a_2)$ ) и вклад ее в величину  $V_2$  невелик. Поэтому различие величин  $V_2$  (10 и 5  $\text{см}^{-1}$ ) для  $S_5$  и  $S_4$  обусловлено, как показал анализ, главным образом различием коэффициентов конфигурационного смешивания  $C_k$ .

Для сравнения матричных элементов  $\langle H_{so} \rangle_{n,\pi}$  в случаях, когда состояние  $S$  ( $\pi\pi^*$ ) принадлежит разным классам симметрии ( $B_2$  и  $A_1$ ), следует учесть различие коэффициентов конфигурационного смешивания в выражениях  $W_1$  и  $W_2$ . Обычно при понижении энергии электронного состояния количество конфигураций в представлении состояния уменьшается. Как следует из приведенного выше анализа (который установил большую роль коэффициентов  $C_k$  в вариации как величины  $V_1$ , так и  $V_2$ ), можно приблизительно оценить верхнюю границу матричного элемента  $V_2$ , увеличив его значение (10  $\text{см}^{-1}$ ) на соотношение коэффициентов  $C_k$  (0,95 : 0,52), входящих в выражения  $W_1$  и  $W_2$ . Такая оценка приводит к значению  $W_2 \sim 18 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, матричный элемент СОВ  $V_2$  по нашим оценкам равен 10–18  $\text{см}^{-1}$  и совпадает с известными в литературе:  $V_2 \approx 10 \text{ см}^{-1}$  [1].

Итак, согласно полученным данным, матричные элементы СОВ, которые описывают смешивание состояний  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$  с состоянием либо  ${}^1B_2(\pi\pi^*)$ ,  ${}^1A_1(\pi\pi^*)$  — величины  $V_1$  и  $V_2$  соответственно — различаются более чем на порядок. Константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$  пропорциональны квадрату матричного элемента СОВ:  $k_{ST}^{(v)} \sim V_1^2, k_{ST} \sim V_2^2$ , при этом соотношение констант  $k_{ST}^{(v)}/k_{ST}^{(z)} = V_1^2/V_2^2 \approx (1 \text{ см}^{-1})^2/(10 \div 18 \text{ см}^{-1})^2$ . По известным в литературе оценкам константа  $k_{ST}$ , обусловленная СОВ состояний орбитального типа  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  с энергиями, близкими к резонансным, велика и равна  $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$  [1]. Как видно из проведенного анализа, эту величину следует связывать с константой  $k_{ST}^{(z)}$ . Величина  $k_{ST} \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$  использована, как известно, в разработке систематики молекул по спектрально-люминесцентным свойствам [9]. Полученные в настоящей работе данные показывают, однако, что в тех случаях, когда операторами СОВ смешиваются состояния  $A_2(\pi\pi^*)$  и  $B_2(\pi\pi^*)$  в тех же условиях, соответствующая константа скорости имеет величину, на два порядка меньшую:  $k_{ST}^{(v)} \approx 10^{11} \cdot [(1/10)^2 \div (1/18)^2] \text{ с}^{-1} = (10^9 \div 3 \cdot 10^8) \text{ с}^{-1}$ .

В результате межмолекулярных взаимодействий симметрия  $C_{2v}$  ядерной конфигурации молекул может понижаться. Так, по данным рентгеноструктурного анализа в молекуле флуоренона в кристалле длины связей в одном и другом фенильных фрагментах различаются на 0,01 Å [10]. Это обстоятельство — понижение симметрии ядерной конфигурации — должно обуславливать появление отличающегося от нуля матричного

элемента  $\langle \psi_{32} | \hat{H}_{so}'(A_2) | \psi_{33} \rangle$  в расчетах СОВ. Нами использованы рентгеноструктурные данные для расчета СОВ в молекуле симметрии  $C_s$ . По данным расчета в этом случае СОВ характеризуются двумя константами скорости интеркомбинационной конверсии между состояниями  ${}^3A_2(\pi\pi^*)$  и  ${}^1B_2(\pi\pi^*)$  с соотношением  $k_{ST}^{(v)}/k_{ST}^{(s)} = 4 : 10$ , но при этом почти неизменным суммарным значением констант скорости ( $V_1 \approx 1,1 \text{ см}^{-1}$ ).

Итак, рассмотрен случай разрешенного (по орбитальной симметрии электронных состояний) спин-орбитального взаимодействия между состояниями  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -орбитальных типов в молекулах, содержащих карбонильную группу. Рассчитаны величины матричных элементов  $V$  СОВ для двух вариантов спин-орбитального взаимодействия. В одном из вариантов ( $V=V_2$ ) вклад одноцентрового интеграла, содержащего атомные орбитали группы  $\text{>C=O}$ , в величину  $V$  доминирует. В другом варианте этот вклад равен нулю, а величина  $V=V_1$  обусловлена вкладом тех интегралов, которые содержат атомные орбитали лишь остальной части молекулы. Случай альтернативной реализации этих вариантов СОВ в молекулах легко формализуются, если молекулярная конфигурация обладает определенными элементами симметрии, например, принадлежит точечной группе  $C_{2v}$ , а группа атомов  $\text{>C=O}$  лежит при этом на оси  $C_2$ .

Для модельной системы, в качестве которой был выбран флуоренон, проведен анализ влияния коэффициентов КВ на полученные в расчете величины  $V$  для нескольких состояний  $A_1(\pi\pi^*)$  и  $B_2(\pi\pi^*)$ . Получены оценки величин  $V_1$  и  $V_2$ , в которых специально нивелирована в значительной мере роль коэффициентов КВ, что позволяет использовать эти значения  $V$  для анализа  $S-T$ -конверсии в наших возбужденных электронных состояниях в разных молекулах. Константы скорости  $S-T$ -конверсии для вариантов 1 и 2 составляют  $10^{11}$  и  $10^9 \div 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . В случае состояний  $A_1(\pi\pi^*)$  величина  $k_{ST}$  связана главным образом с  $n$ -АО ( $p_y$ ) неподеленной пары электронов группы  $\text{>C=O}$ . Однако в случае состояния  $B_2(\pi\pi^*)$  АО группы  $\text{>C=O}$  не играют роли в  $S-T$ -конверсии, а основной вклад в матричные элементы оператора СОВ вносят  $\sigma$ -АО ( $p_z$ ) ароматических фрагментов молекулы.

#### Список литературы

1. Плотников В. Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 327.
2. Marchetti A. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1972. V. 16. № 1-2. P. 127.
3. Kuboyama A. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. № 3. P. 544.
4. Buemi G., Gandolfo C., Zuccarello F. et al. // J. Mol. Struct. Theochem. 1981. V. 86. P. 1.
5. Королькова Н. В., Коноплев Г. Г., Валькова Г. А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3273.
6. Губанов В. А., Жуков В. П., Лигинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 219 с.
7. Гасилович Е. А., Королькова Н. В., Валькова Г. А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2881.
8. Zwarich R., Bree A. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 52. P. 329.
9. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1154.
10. Поветьева З. П., Четкина Л. А., Андриевский А. М., Валькова Г. А. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 4. С. 678.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила в редакцию  
15.XI.1990

УДК 539.19—541/545

© 1991 г.

*Гатевский В. М.***КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ  
КЛАССИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**

Показано, что классическая формула химического строения может быть получена непосредственно из квантово-механического выражения энергии молекулы, рассматриваемой как совокупность взаимодействующих атомов. Установлено, что для разных электронных состояний, разных колебательных состояний или разной геометрической конфигурации ядер классическая формула химического строения молекулы может быть различной. Предположены нецелочисленная кратность химической связи и нецелочисленная валентность атомов в молекулах.

Согласно классической теории химического строения [1], формула химического строения молекулы определяет порядок химических связей атомов, т. е. их последовательность и кратность. В классической теории химического строения под химической связью подразумевается взаимодействие пары атомов, существенно стабилизирующее молекулу как единую систему, т. е. взаимодействие пары атомов, существенно снижающее энергию молекулы по сравнению с энергией системы свободных атомов.

Выработанное классической теорией описание строения молекулы с помощью формулы химического строения играло и играет в современной химии огромную роль, которую трудно переоценить. Формула химического строения лежит в основе классификации молекул и веществ. Без нее было бы невозможно привести в систему строение молекул миллионов веществ. Формула химического строения служит основой для определения свойств молекул и соответствующих веществ и предсказания этих свойств. Она в значительной степени определяет возможные химические превращения молекул и соответствующих веществ.

В то же время в современных условиях теоретическое обоснование формулы химического строения, основанное на таких понятиях классической химии, как единица сродства и валентность атома в молекуле, следующие из работ Дальтона, Франкланда [2] и Купера [3], уже не может быть достаточным. Недостаточным является рассмотрение взаимодействий пар атомов в молекуле и разделение этих взаимодействий на главные (химические связи) и дополнительные (взаимодействия непосредственно не связанных атомов) в работах А. М. Бутлерова [1].

Попытка обосновать понятия химической связи и формулы химического строения исходя из так называемых «электронных представлений» (Люис [4], Коссель [5], Сиджвик [6] и др.) также не выдерживает критики, так как они не имеют современного теоретического, т. е. квантово-механического обоснования. Первоначальные попытки квантово-механи-

ческого обоснования понятия химической связи, связанные с определенной интерпретацией результатов работы Гайтлера и Лондона по молекуле  $H_2$  [7], также несостоятельны и внесли немалую путаницу в дальнейшее развитие теории рассматриваемого вопроса.

На основе работы [7] пытались сформулировать такой вывод, что «обычная» одинарная (в понятиях классической теории) химическая связь должна осуществляться парой электронов со спаренными спинами. Этот несостоятельный постулат не следовал из работы Гайтлера и Лондона, в которой было показано только, что с произвольно выбранной волновой функцией, не содержащей ни одного варьируемого параметра, позволявшего ее оптимизировать по отношению к электронному уравнению, получена оценка энергии диссоциации  $H_2$  в основном электронном состоянии, по порядку величины сравнимая с экспериментальной и сделано заключение о синглетности основного электронного состояния.

Из приведенных результатов никак не мог быть сделан вывод, что для образования одинарной химической связи в любых молекулах (или как правило) необходима пара электронов со спаренными спинами, осуществляющая эту связь. Такой постулат противоречил экспериментально доказанному примерно в то же время существованию устойчивых возбужденных триплетных состояний молекулы  $H_2$  [8], что в последующие годы было показано и в прецизионных теоретических расчетах [9, 10].

На указанной несостоятельной интерпретации химической связи как связи, осуществляющейся парой электронов со спаренными спинами, базировались попытки сопоставления и даже отождествления формул химического строения молекул и графических изображений спин-функций в методе валентных схем [11–13]. Также нельзя считать последовательными и убедительными и попытки связать понятия химической связи и формулы химического строения с представлениями о «связывающих», «несвязывающих» и «разрыхляющих» орбиталях в методе молекулярных орбиталей [14–16].

Указанные выше и другие аналогичные попытки дать квантово-механическое обоснование и интерпретацию понятий химической связи и формулы химического строения несостоятельны как с точки зрения классической химической теории, так и с точки зрения квантовой механики. В частности, в классической теории химического строения молекула рассматривается как совокупность атомов, формула химического строения выражает главные взаимодействия пар атомов в молекуле, обеспечивающие ее существование как единого целого за счет снижения ее энергии по сравнению с системой свободных бесконечно удаленных атомов.

Следовательно, при квантово-механическом рассмотрении необходимо прежде всего ввести понятие атома в молекуле, затем рассмотреть энергии взаимодействия отдельных пар атомов в молекуле и на основе энергетического критерия выделить пары атомов, взаимодействия которых определяют существование молекулы как единого целого, которые только и можно последовательно рассматривать как химические связи классической теории. Ни в одном из указанных выше направлений квантово-механической интерпретации химической связи и формулы строения такая программа проведена не была.

С точки зрения квантовой механики, несостоятельность указанных представлений кроме того состоит в том, что в них предполагается неэквивалентность электронов молекулы и выделение определенных электронов, будто бы осуществляющих рассматриваемые химические связи. Это противоречит полной эквивалентности всех электронов молекулы в кван-

товой механике, равноправному участию каждого электрона в создании отрицательного заряда в любой точке пространства вокруг ядер, в том числе в области между ядрами и вокруг ядер пары атомов, которые рассматриваются как химически связанные. Согласно квантовой механике, каждый электрон молекулы участвует в осуществлении каждой химической связи и каждого взаимодействия непосредственно не связанных атомов в равной степени [17–20].

Сформулированная выше программа — выделение в молекуле атомов и рассмотрение всей совокупности их парных взаимодействий была начата в нашей работе [21], продолжена в последующих работах [22–26] и углублена в настоящей работе<sup>1</sup>. После работы [21] выделение атомов в молекуле рассматривалось Бадером [27, 28], Парром [29], Рихлевским [30] и другими авторами.

### Электронная энергия. Формула химического строения для равновесной конфигурации ядер

В работе [21] было установлено, что, принимая разделение объема молекулы  $V_M$  на объемы  $V_\alpha$  неперекрывающихся атомов

$$V_M = \sum_{\alpha} V_{\alpha},$$

можно показать, что точное решение электронного уравнения

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el}, \quad (1)$$

для равновесной конфигурации ядер и при учете в потенциальной функции оператора  $\hat{H}^{el}$  только кулоновских взаимодействий заряженных частиц приводит к следующему выражению электронной энергии:

$$E_e^{el} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha e}^{el} + \sum_{(\alpha, \beta)} \epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{el}, \quad (2)$$

где

$$\epsilon_{\alpha e}^{el} = \frac{1}{2} \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int_{V_{\alpha}} \int_{V_{\alpha}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (3)$$

$$\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\beta} \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \int_{V_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \int_{V_{\alpha}} \int_{V_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}. \quad (4)$$

Здесь  $Z_{\alpha}$  — зарядное число, а  $V_{\alpha}$  — объем атома  $\mathcal{A}_{\alpha}$  в молекуле,  $\rho_e$  — электронная плотность,  $\rho_{12}$  — плотность двухчастичной вероятности.

Если обозначить энергию совокупности свободных бесконечно удаленных атомов через  $E_0$

$$E_0 = \sum_{\alpha} E_{\alpha}, \quad (5)$$

то энергия образования молекулы из таких атомов для равновесной кон-

<sup>1</sup> Условия, определяющие объемы  $V_{\alpha}$  отдельных атомов в молекуле, рассмотрены в работе [18].



фигурации ядер будет

$$\epsilon_{Me} = E_e^{e^i} - E_0 = \sum_{\alpha} \Delta \epsilon_{\alpha e}^{e^i} + \sum_{(\alpha, \beta)} \epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i}, \quad (6)$$

где

$$\Delta \epsilon_{\alpha e}^{e^i} = \epsilon_{\alpha e}^{e^i} - E_{\alpha}, \quad (7)$$

а  $\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i}$  определяется выражением (4).

Из выражений (2) – (6) при рассмотренных условиях можно сделать следующие выводы.

1. Электронная энергия молекулы при равновесной конфигурации ядер и принятом потенциале выражается точно как сумма электронных энергий отдельных атомов и электронных энергий их парных взаимодействий. Взаимодействия больших групп атомов, не сводящиеся к сумме парных взаимодействий в выражениях (2) и (6) нет, что согласуется с представлениями классической теории химического строения, согласно которым, существование молекулы как единого целого обусловлено парными взаимодействиями — химическими связями. Никаких многоцентровых взаимодействий, не сводящихся к сумме парных, в молекуле нет.

2. В согласии со смыслом понятия химической связи в классической теории, изложенным выше, квантово-механические формулы (2) и (6) дают возможность определить парное взаимодействие атомов  $\alpha$  и  $\beta$  в молекуле как химическую связь, если электронная энергия этого парного взаимодействия существенно стабилизирует молекулу, т. е. если она существенно отрицательна

$$\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i} \ll 0. \quad (8)$$

Численное значение  $\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i}$  (при условии (8)), очевидно, в рамках квантовой механики можно рассматривать как характеристику кратности связи в классической теории. В отличие от классической теории кратность связи в квантовой механике может измеряться не целым числом. Если

$$\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i} > 0 \quad \text{или} \quad |\epsilon_{(\alpha, \beta) e}^{e^i}| \approx 0, \quad (9)$$

то соответствующее взаимодействие атомов может быть интерпретировано в понятиях классической теории как «взаимодействие непосредственно не связанных атомов». Из выражения (4) следует, что между парными взаимодействиями, которые в классической теории рассматриваются как «химические связи» и парными взаимодействиями, которые рассматриваются как «взаимодействия непосредственно не связанных атомов», нет качественных различий — и те, и другие выражаются одной и той же формулой (4)<sup>2</sup>.

3. Из формул (4) и (6) следует, что для существования молекулы как единой частицы последовательность взаимодействий, удовлетворяющих условиям (8), должна образовывать неразорванную цепь. Это точно соответствует положению классической теории, которая требует неразорванности цепи химического действия, т. е. цепи химических связей для обеспечения существования молекулы как единого целого.

<sup>2</sup> До работы [21] автор придерживался другого мнения, согласно которому, в рассматриваемых взаимодействиях существуют качественные различия. Полученные автором формулы (2), (4) и (6) приводят к выводу об отсутствии качественных различий в рассматриваемых взаимодействиях.

Таким образом, были обоснованы и интерпретированы на основе квантовой механики понятия химической связи и формулы химического строения молекулы при учете только электронной энергии для равновесной конфигурации ядер.

**Электронная энергия. Формула химического строения  
для произвольной неравновесной и средней колебательной  
конфигурации ядер**

Для произвольной неравновесной конфигурации ядер в работе [20] было получено выражение электронной энергии, аналогичной формуле (2):

$$E^{el} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^{el} + \sum_{(\alpha, \beta)} \epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el}, \quad (10)$$

где

$$\epsilon_{\alpha}^{el} = \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \int_{v_{\alpha} v_{\alpha}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}^2} (\mathbf{r}_{\alpha} \mathbf{r}_{1\alpha}^0), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el} = & \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}} \frac{Z_{\beta} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{2} \int_{v_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha} v_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \\ & + \frac{1}{2} \int_{v_{\alpha}} \frac{Z_{\beta} \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}^2} (\mathbf{r}_{\beta} \cdot \mathbf{r}_{1\beta}^0) + \frac{1}{2} \int_{v_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}^2} (\mathbf{r}_{\alpha} \mathbf{r}_{2\alpha}^0). \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, по отношению к любой произвольной конфигурации ядер (не только равновесной) могут быть применены все предшествующие рассуждения и выводы при учете только электронной энергии. При этом существование молекулы как единого целого определяется наличием неразорванной цепи парных взаимодействий атомов, для каждого из которых

$$\epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el} \ll 0. \quad (13)$$

Каждое такое взаимодействие при рассматриваемой конфигурации ядер интерпретируется в рамках понятий классической теории химического строения как химическая связь, а абсолютная величина  $\epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el}$  — как мера кратности связи. Совокупность таких парных взаимодействий атомов определяет последовательность и кратность химических связей атомов, т. е. формулу химического строения классической теории для рассматриваемой геометрической конфигурации ядер в рассматриваемом электронном состоянии.

Естественно, что для каждой геометрической конфигурации ядер формула химического строения будет особой. В частности, при большом удалении некоторых ядер вместо единой системы с неразорванной цепью химического действия будет существовать несколько отдельных систем со своей формулой химического строения, связанных только относительно слабыми по энергии взаимодействиями непосредственно не связанных атомов ( $\epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el} > 0$  и  $|\epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el}| \approx 0$ ), совокупность которых представляет собой межмолекулярные взаимодействия.

Интегрируя выражение для электронной энергии по всем геометрическим конфигурациям ядер в некотором электронно-колебательном состоянии при разделении электронной и колебательной волновых функций

$$\Psi_{[v]}^{el} = \Psi^{el} \Psi_{[v]}, \quad (14)$$

получим выражение для электронной энергии рассматриваемого электронно-колебательного состояния в виде

$$\bar{E}^{el} = \sum_{\alpha} \bar{\epsilon}_{\alpha}^{el} + \sum_{(\alpha, \beta)} \bar{\epsilon}_{(\alpha, \beta)}^{el}, \quad (15)$$

где

$$\bar{\epsilon}_{\alpha}^{el} = \int \epsilon_{\alpha}^{el} \rho_R(R_1, \dots, R_n) dR_1 \dots dR_n, \quad (16)$$

$$\bar{\epsilon}_{(\alpha, \beta)}^{el} = \int \epsilon_{(\alpha, \beta)}^{el} \rho_R(R_1, \dots, R_n) dR_1 \dots dR_n. \quad (17)$$

Здесь

$$\rho_R(R_1, \dots, R_n) = [\Psi_{[v]}(R_1, \dots, R_n)]^2, \quad (18)$$

$R_1, \dots, R_n$  — параметры, определяющие геометрическую конфигурацию ядер.

Формула (15) является квантово-механическим определением формулы химического строения в классической теории для данного электронно-колебательного состояния молекулы при учете только электронной энергии. Входящие в нее величины  $\bar{\epsilon}_{(\alpha, \beta)}^{el}$  определяют электронные энергии парных взаимодействий атомов в рассматриваемом электронно-колебательном состоянии, описываемом соответствующей волновой функцией  $\Psi^{el} \Psi_{[v]}$ , а следовательно, формулу химического строения этого состояния в рассматриваемом приближении.

### Электронно-колебательная энергия. Формула химического строения для электронно-колебательного состояния с учетом не только электронной, но и колебательной энергии

Как было показано в работе [26], электронно-колебательная энергия молекулы  $E_{[v]}^{el}$  может быть представлена в виде<sup>3</sup>

$$E_{[v]}^{el} = \sum_{\alpha} \epsilon_{[v]\alpha}^{el} + \sum_{(\alpha, \beta)} \epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}. \quad (19)$$

Выражения для  $\epsilon_{[v]\alpha}^{el}$  и  $\epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}$  громоздки (см. в [26]).

Выражение (19) представляет собой квантово-механическое определение формулы химического строения классической теории в рассматриваемом электронно-колебательном состоянии молекулы, описываемом электронно-колебательной волновой функцией  $\Psi_{[v]}^{el}$  при учете электронно-колебательной энергии. Величины  $\epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el} \ll 0$  определяют последовательность и кратность химических связей, а остальные величины  $\epsilon_{[v](\alpha, \beta)}^{el}$  — последовательность, знак и интенсивность взаимодействий непосредственно не связанных атомов.

<sup>3</sup> Приближенный учет вращательной энергии может быть сделан как показано в работе [20].

Выражение (19) определяет электронно-колебательную энергию, усредненную по всем конфигурациям ядер, возможным в данном электронно-колебательном состоянии. Для разных электронно-колебательных состояний, в том числе для разных колебательных состояний одного определенного электронного состояния, формула химического строения, следующая из выражения (19) и значений  $\epsilon_{[v](\alpha,\beta)}^{el}$ , будет разной.

Таким образом, формула химического строения может быть обоснована и описана в рамках квантовой механики для любого электронно-колебательного состояния. Все выводы, сделанные на основании (2)–(6), справедливы и по отношению к величинам  $E_{[v]}^{el}$  (19) и  $\epsilon_{[v](\alpha,\beta)}^{el}$  соответственно.

### Заключение

Описанным выше образом удастся построить последовательное квантово-механическое обоснование и интерпретацию формулы химического строения в классической теории. При этом оказывается возможным обобщить содержание некоторых понятий классической теории химического строения, сделать их более широкими и гибкими, более точно описывающими особенности реальных электронно-колебательных состояний молекул. В частности, обобщается понятие кратности связи при измерении его числом  $\epsilon_{(\alpha,\beta)e}^{el}$ ,  $\epsilon_{(\alpha,\beta)}^{el}$  или  $\epsilon_{[v](\alpha,\beta)}^{el}$ ; кратность связи, согласно полученным выше результатам, может измеряться не только целым, но и дробным числом.

Далее оказывается, что разным геометрическим конфигурациям ядер, в том числе разным возможным геометрическим конфигурациям ядер одного определенного электронно-колебательного состояния, соответствуют разные формулы строения при учете только электронных взаимодействий пар атомов. При этом в стабильных электронно-колебательных состояниях для некоторых возможных ядерных конфигураций при большом удалении некоторых ядер энергии чисто электронных парных взаимодействий соответствующих атомов с остальной частью молекулы  $\epsilon_{(\alpha,\beta)}^{el}$  могут оказаться очень малыми, тогда как математические ожидания этих величин с учетом всех геометрических конфигураций данного электронно-колебательного состояния могут быть достаточно большими и отрицательными.

Таким образом, в каждом электронно-колебательном состоянии могут оказаться также геометрические конфигурации, для которых молекула и ее формула химического строения и цепь химического действия при учете только электронных взаимодействий атомов для этой конфигурации представляются разделенными на отдельные части, связанные только сравнительно слабыми «взаимодействиями непосредственно не связанных атомов», которые могут рассматриваться для этой конфигурации как межмолекулярные взаимодействия.

### Список литературы

1. Бутлеров А. М. Избранные работы. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
2. Francland E. // Phil. Trans. 1852. P. 417.
3. Couper A. // Phil. Mag. 1858 [4]. V. 16. P. 104.
4. Lewis G. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 762.
5. Kossel W. // Ann. Phys. 1916. B. 49. S. 229.
6. Sidgwick N. V. Electronic Theory of Valency. Oxford: 1927.

7. Heitler W., London F. // Z. Phys. 1927. B. 44. S. 455.
8. Constantes selectionnees Donnees Spectroscopiques concernant les Molecules diatomiques. Redactor henerale B. Rosen. Paris, 1951.
9. Rychlewski J. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 333.
10. Rychlewski J. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1223.
11. Slater J. C. // Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 1109.
12. Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1367.
13. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
14. Mulliken R. S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 549.
15. Дюар М., Догерти Р. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
16. Слетер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
17. Татевский В. М. Строение молекул. М.: Химия, 1977.
18. Татевский В. М. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
19. Пунышев В. И., Татевский В. М. // Там же. 1982. Т. 23. № 5. С. 38.
20. Татевский В. М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
21. Татевский В. М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
22. Татевский В. М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 1. С. 135.
23. Татевский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973.
24. Татевский В. М., Куак Данг Чеу // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 5. С. 1129.
25. Татевский В. М., Куак Данг Чеу // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 2. С. 131.
26. Татевский В. М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 657.
27. Bader R. F. W., Beddall P. M. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3320.
28. Bader R. F. W., Beddall P. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 305.
29. Parr R. G., Ponnocelly R. A., Levy M., Palke W. E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3801.
30. Rychlewski J., Parr R. G. // Ibid. 1986. V. 84. P. 1698.

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

Поступила в редакцию  
10.XII.1990

УДК 536.75+539.193

© 1991 г.

Годунов И. А., Алексеев В. Н., Абраменков А. В.,  
Татевский В. М.

## БИЦИКЛОПРОПИЛ: ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По экспериментальным данным найден вид потенциальной функции внутреннего вращения молекулы бициклопропила (БЦП)

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum V_n (1 - \cos n\varphi): V_1 = -689 \text{ см}^{-1},$$

$V_2 = 1011 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_3 = 1611 \text{ см}^{-1}$  и  $V_4 = -168 \text{ см}^{-1}$ . На этой основе в четырех разных приближениях оценен вклад заторможенного внутреннего вращения молекул в термодинамические свойства и рассчитаны термодинамические функции БЦП в состоянии идеального газа. Показано, что для учета вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства веществ, состоящих из более сложных полициклических молекул с бициклопропильным фрагментом, может быть использован трехкратный симметричный потенциал с  $V_0 = 21 \text{ кДж/моль}$ .

Строение молекул бициклопропила (БЦП) исследовалось методами газовой электронографии, рентгеноструктурного анализа, колебательной и ЯМР-спектроскопии (см. обзор [1], работу [2] и цитированную в них литературу). Было показано, что в газовой и жидкой фазах существует равновесие между *транс*- и *гош*-конформерами, а в кристаллическом состоянии в измеримых количествах присутствует только *транс*-конформер. Методом газовой электронографии [3–5] были определены геометрические параметры конформеров в предположении, что они отличаются только равновесными значениями углов внутреннего вращения. Электронографические данные согласовались с малым значением разности свободных энергий конформеров ( $\leq 2 \text{ кДж/моль}$ , *транс*-БЦП имеет более низкую энергию) и большой амплитудой торсионного колебания *транс*-БЦП ( $\pm 80$  [3, 4] или  $\pm 100^\circ$  [5]). Авторами работ [3–5] с помощью атом-атомных потенциалов были получены потенциальные кривые внутреннего вращения молекулы БЦП с очень широкими потенциальными ямами *транс*-конформера, при этом рассчитанные величины потенциального барьера *транс*→*гош*-перехода составляли всего  $\sim 8,4$  [3, 4] или  $\sim 1,7 \text{ кДж/моль}$  [5]<sup>1</sup>.

Однако с такой формой потенциальной функции внутреннего вращения молекулы БЦП не согласуются результаты, полученные другими методами: 1) методами колебательной и ЯМР-спектроскопии было найдено, что *гош*-БЦП имеет более низкую энергию, чем *транс*-БЦП, и разность

<sup>1</sup> Методом молекулярной механики получены разные оценки величины этого барьера — от 2,9 до 15,9 кДж/моль [6].

энергий конформеров  $\Delta E = E(\text{гош}) - E(\text{транс})$  составляет  $-32 \text{ см}^{-1}$  [7] в газовой и  $-66 \text{ см}^{-1}$  [7-9] в жидкой фазах; 2) найденное в ИК-спектре жидкого БЦП значение торсионной частоты *транс*-конформера ( $134 \text{ см}^{-1}$  [2]) представляется слишком большим, чтобы соответствовать очень широкой и пологой потенциальной яме; 3) для молекулы 2,3-диметилбутана методом ЯМР спектроскопии в жидкой фазе [10] и с помощью неэмпирического квантово-механического расчета [11] найдены согласующиеся величины потенциального барьера *транс*→*гош*-перехода (18 и 17 кДж/моль соответственно). Вероятно, барьер *транс*→*гош*-перехода молекулы БЦП должен быть такого же порядка величины.

Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы БЦП была представлена в виде ряда

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\varphi), \quad (1)$$

где  $\varphi$  — угол внутреннего вращения; за начало отсчета угла  $\varphi$  и энергии  $V$  выбран *транс*-конформер. Коэффициенты  $V_n$  ряда (1) первоначально определялись по экспериментальным данным методом [12], а затем уточнялись с помощью метода [13], и для полученной потенциальной функции  $V(\varphi)$  рассчитывались торсионные уровни энергии. В качестве экспериментальных данных использовались величины  $\Delta E = -32 \text{ см}^{-1}$  [7],  $\varphi(\text{гош}) = 131,5^\circ$  [5] и значение торсионной частоты *транс*-БЦП, которое для газовой фазы было оценено нами в  $120 \text{ см}^{-1}$  (по сравнению с  $134 \text{ см}^{-1}$  для жидкой фазы [2]).

Для расчета зависимости вращательной постоянной  $F = h/8\pi^2 c I_{\text{пр}}$ , где  $I_{\text{пр}}$  — приведенный момент инерции, от угла  $\varphi$  использовались геометрические параметры молекулы БЦП из работы [5]. Далее  $F(\varphi)$  аппроксимировалась рядом Фурье

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_n F_n \cos k\varphi.$$

Найденные величины коэффициентов  $F_n$  и  $V_n$  ( $\text{см}^{-1}$ ):

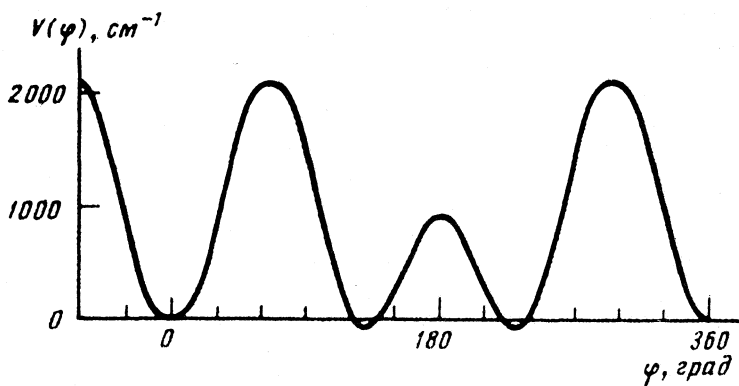
$$F_0 = 0,9546; \quad F_1 = 0,0122; \quad F_2 = 0,0101; \quad F_3 = 0,0002; \quad F_4 = 0,0001; \quad (2)$$

$$V_1 = -765; \quad V_2 = 880, \quad V_3 = 1387 \quad (3)$$

и величина барьера *транс*→*гош*-перехода  $1869 \text{ см}^{-1}$  ( $22,4 \text{ кДж/моль}$ ), согласуются со всеми имеющимися экспериментальными данными. Однако вычисленное значение торсионной частоты *гош*-БЦП, соответствующее этому потенциалу, составляет  $96 \text{ см}^{-1}$  и значительно отличается от величины  $130 \text{ см}^{-1}$ , вычисленной в результате решения колебательной задачи [2]. Учитывая хорошее согласие между всеми вычисленными и экспериментальными колебательными частотами обоих конформеров БЦП [2] и в том числе торсионной частоты *транс*-конформера ( $134 \text{ см}^{-1}$  согласно и эксперименту в жидкой фазе, и расчету), мы считаем, что потенциал (3) занижает торсионную частоту *гош*-БЦП и, следовательно, является недостаточно точным. Поэтому мы оценили для газовой фазы величину торсионной частоты *гош*-БЦП в  $115 \text{ см}^{-1}$  и с этим дополнительным условием увеличили число определяемых коэффициентов ряда (1) до четырех:

$$V_1 = -689 \text{ см}^{-1}, \quad V_2 = 1011 \text{ см}^{-1}, \quad V_3 = 1611 \text{ см}^{-1} \quad \text{и} \quad V_4 = -168 \text{ см}^{-1}; \quad (4)$$

величины потенциальных барьеров переходов *транс*→*гош* (при  $\varphi = 66^\circ 10'$ ),



Потенциальная функция внутреннего вращения (4) молекулы БЦП

*гош* → *транс* и *гош* → *гош* молекулы БЦП при этом составили  $2118 \text{ см}^{-1}$  ( $25,3 \text{ кДж/моль}$ ),  $2147 \text{ см}^{-1}$  ( $25,7 \text{ кДж/моль}$ ) и  $951 \text{ см}^{-1}$  ( $11,4 \text{ кДж/моль}$ ) соответственно.

Найденная потенциальная функция внутреннего вращения молекулы БЦП (см. рисунок) дает возможность оценить вклад внутреннего заторможенного вращения в термодинамические свойства. Колебательная и вращательная суммы по состояниям (кроме торсионной составляющей) были вычислены в приближении гармонический осциллятор — жесткий ротатор с помощью частот колебаний, рассчитанных в [2] и экспериментальных геометрических параметров [5] обоих конформеров. Расчеты термодинамических функций БЦП в состоянии идеального газа проводились в четырех приближениях.

Метод I. Термодинамические функции смеси конформеров рассчитывались методом, описанным в работе [14]; для каждой температуры вычислялись концентрации конформеров, торсионные колебания ( $120 \text{ см}^{-1}$  для *транс*- и  $115 \text{ см}^{-1}$  для *гош*-конформера) учитывались в приближении гармонического осциллятора.

Метод II. Так как частоты соответствующих колебаний конформеров БЦП близки [2], мы использовали при расчете термодинамических функций для всех колебаний, кроме торсионного, частоты, рассчитанные для *транс*-конформера [2]; вклад внутреннего вращения учитывался путем суммирования торсионных уровней энергии, вычисленных для потенциальной функции внутреннего вращения (4). При этом был использован усредненный по  $\varphi$  приведенный момент инерции молекулы БЦП ( $I_{\text{пр}}^{\text{ср}} = 29,3 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ), а при вычислении вращательной суммы по состояниям усреднялся логарифм произведения главных моментов инерции для *транс*- и *гош*-конформеров с учетом их статистических весов ( $I_A I_B I_C^{\text{транс}} = 14329,6 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ ;  $I_A I_B I_C^{\text{гош}} = 11799,2 \cdot 10^{-117} (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3$ ).

Метод III отличается от метода II тем, что для учета вклада внутреннего вращения использовалась приближенная потенциальная функция  $V(\varphi) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 2\varphi)$ , аппроксимирующая более точную функцию (4), для чего величина барьера принималась равной  $V_0 = \frac{1}{2} [2V(66^\circ 10') - V(180^\circ)] = 1657 \text{ см}^{-1}$  ( $19,8 \text{ кДж/моль}$ ), так как из рисунка видно, что в интервале  $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$  потенциальный барьер *транс* → *гош*-переходов встречается два раза, а потенциальный барьер *гош* ⇌ *гош*-переходов — один.



Термодинамические свойства БЦП, вычисленные методом I  
(см. текст,  $\omega$  – концентрация *транс*-изомера)

Т, К	$\alpha$ , %	$H(T) - H(0)$ , кДж/моль	$C_p$	S	$\Phi$
			Дж/(моль·К)		
200	31	9,803	71,055	287,955	238,938
298,15	33	18,458	106,939	322,681	260,774
300	33	18,656	107,683	323,344	261,157
400	34	31,418	147,020	359,784	281,240
500	35	47,866	180,795	399,617	303,885
600	35	67,358	208,116	435,081	322,817
700	36	89,327	230,406	465,631	338,021
800	36	113,321	248,941	497,643	355,992
900	36	139,020	264,618	527,894	373,427
1000	36	166,169	278,019	556,483	390,314

Таблица 2

Термодинамические свойства БЦП, вычисленные методом II  
(см. текст)

Т, К	$H(T) - H(0)$ , кДж/моль	$C_p$	S	$\Phi$
		Дж/(моль·К)		
200	9,918	71,297	288,880	239,289
298,15	18,694	108,131	324,102	261,403
300	18,895	108,875	324,773	261,793
400	31,772	148,121	361,549	282,119
500	48,322	181,747	398,342	301,695
600	67,903	208,879	433,966	320,794
700	89,928	230,882	467,874	339,404
800	113,953	249,099	499,929	357,487
900	139,652	264,447	530,180	375,010
1000	166,767	277,524	558,738	391,969

Метод IV отличается от методов II и III тем, что использовалась приближенная потенциальная функция  $V(\varphi) = \frac{1}{2}V_0(1 - \cos 3\varphi)$ , причем  $V_0 = \frac{1}{3}[2V(66^\circ 10') + V(180^\circ)] = 1719 \text{ см}^{-1}$  (20,6 кДж/моль).

Вклад внутреннего заторможенного вращения в термодинамические свойства БЦП в методах III и IV учитывался с помощью таблиц Питцера и Гвинна [15, 16]. Вычисленные значения термодинамических функций при температурах от 200 до 1000 К приведены в таблицах 1–4. Как видно из табл. 1 и 2, согласие между результатами более точных методов учета вклада внутреннего вращения (I и II) очень хорошее. Приближенные методы III и IV также дают удовлетворительные результаты (табл. 3 и 4), причем эти методы практически равноценны по критерию близости их результатов к результатам методов I и II.

Для сложных молекул с БЦП-фрагментом возможность определения детального вида потенциальной функции внутреннего вращения весьма проблематична. Полученные нами результаты показывают, что в этом случае для учета вклада внутреннего вращения при расчете термодинамических свойств таких веществ может быть использован либо двукратный симметричный потенциал с барьером 20 кДж/моль, либо трехкратный

Термодинамические свойства БЦП, вычисленные методом III (см. текст)

Т, К	$H(T) - H(0)$ , кДж/моль	$C_p$	S	$\Phi$
200	10,008	72,311	282,878	232,917
298,15	18,736	108,201	318,108	255,266
300	19,102	108,963	318,781	255,662
400	31,831	148,552	355,632	276,043
500	48,458	182,402	392,551	295,626
600	68,145	209,566	428,296	314,715
700	90,197	231,406	462,291	333,436
800	114,244	249,507	494,418	351,615
900	140,019	264,586	524,717	369,112
1000	167,150	277,624	553,277	386,138

Таблица 4

Термодинамические свойства БЦП, вычисленные методом IV (см. текст)

Т, К	$H(T) - H(0)$ , кДж/моль	$C_p$	S	$\Phi$
200	9,903	71,987	279,487	230,561
298,15	18,563	108,052	314,611	252,348
300	18,763	108,802	315,285	252,743
400	31,623	148,450	352,106	273,045
500	48,219	182,362	388,990	292,551
600	67,885	209,558	424,745	311,602
700	90,014	231,504	458,751	330,157
800	114,051	249,578	490,941	348,368
900	140,011	264,776	521,184	365,914
1000	166,964	277,739	549,796	382,832

симметричный потенциал с барьером 21 кДж/моль. Однако, учитывая, что для потенциальной функции (4) значение  $V_3$  более чем в 1,5 раза превосходит значение  $V_2$ , мы рассматриваем аппроксимацию функции (4) трехкратным симметричным потенциалом ( $V_0=21$  кДж/моль) как несколько более предпочтительную.

#### Список литературы

1. Wurrey Ch. J., De Witt J. E., Kalasinsky V. F. *Vibrational Spectra and Structure*/Ed. by J. R. Durig. Amsterdam: Elsevier. 1983. V. 12. Ch. 4.
2. Spiekermann M., Schrader B., de Meijere A., Lüttke W. // *J. Mol. Struct.* 1981. V. 77. № 1-2. P. 1.
3. Bastiansen O., de Meijere A. // *Angew. Chem.* 1966. B. 78. № 2. S. 142.
4. Bastiansen O., de Meijere A. // *Acta Chem. Scand.* 1966. V. 20. № 2. P. 516.
5. Hagen K., Hagen G., Traetteberg M. // *Ibid.* 1972. V. 26. № 9. P. 3649.
6. Braun H., Lüttke W. // *J. Mol. Struct.* 1976. V. 31. № 1. P. 97.
7. Salares V. R., Murphy W. F., Bernstein H. J. // *J. Raman. Spectrosc.* 1978. V. 7. № 3. P. 147.
8. de Meijere A., Lüttke W., Heinrich F. // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974. P. 306.
9. Braun H., Lüttke W. // *J. Mol. Struct.* 1975. V. 28. № 2. P. 391.
10. Lunazzi L., Macciantelli D., Bernardi F., Ingold K. U. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 14. P. 4573.
11. Wiberg K. B., Murcko M. A. // *Ibid.* 1968. V. 110. № 24. P. 8029.

12. *Fateley W. G., Harris R. K., Miller F. A., Witkowski R. E.* // *Spectrochim. Acta.* 1965. V. 21. № 2. P. 231.
13. *Lewis J. D., Malloy T. B., Chao T. H., Laane J.* // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 12. № 3. P. 427.
14. *Compton D. A. C.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1977. V. 10. P. 1307.
15. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГОНТИ, 1956.
16. *Сталл Д. Р., Вестраж Е. Ф., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических молекул. М.: Мир, 1971.

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

Поступила в редакцию  
24.XII.1990

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 661.183[546.226—325]

© 1991 г.

*Юрлов С. А., Смирнов А. Л., Вольдман Г. М.,  
Давиденко О. А.***ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ТИТАНА  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫМИ АНИОНИТАМИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ  
РАСТВОРОВ**

Установлено, что при сорбции титана(IV) из сульфатного раствора низкоосновными анионитами рост концентрации активной серной кислоты в водной фазе приводит к увеличению емкости ионитов, однако сопровождается замедлением общей скорости процесса.

В результате изучения закономерностей сорбционного поведения титана(IV) на модификациях различных низкоосновных анионитов нами было установлено, что смолы с эпоксиполиаминным типом матрицы имеют сравнительно высокие емкости по ионам Ti(IV) в сильнокислых сульфатных растворах [1]. Цель данной работы — определение характера влияния состава водной фазы на равновесие и кинетику сорбции титана(IV) низкоосновными анионитами.

**Экспериментальная часть**

Все эксперименты проводили с модельными растворами титанилсульфата, используя фракцию анионитов 0,25–0,50 мм в SO<sub>4</sub>-форме. Круг сорбентов, выпускаемых промышленными партиями, был дополнен образцами смол, синтезированных в лабораторных условиях, различающимися типом сшивающего азотсодержащего агента.

Равновесие сорбции титана (IV) изучали в статических условиях при соотношении T:Ж=1:100 [2]. Критерием достижения равновесия служило постоянство концентраций титана (IV) в растворе, оно наступало при степени заполнения 0,95–0,97 и устанавливалось через 7–10 сут контакта. Зависимость параметров кинетики сорбции от концентрации серной кислоты изучали методом ограниченного объема [3] в диапазоне концентраций титана (IV), отвечающем линейным участкам изотерм сорбции.

Локальный электронно-зондовый микроанализ применили для исследования распределения функциональных групп и сорбированных ионов в микросрезках гранул ионита, регистрацию проводили на сканирующем электронном микроскопе.

Сорбционную емкость ионитов по титану(IV) определяли по убыли концент-

рации в водной фазе. Необменное поглощение кислоты и воды при сорбции рассчитывали соответственно при элюировании щелочью и по убыли массы при термической обработке образцов при 130° С в течение 5 ч.

Оценку воспроизводимости результатов химических анализов проводили с использованием критерия проверки однородности дисперсии [4]. Величины абсолютных ошибок при определении концентрации в растворе при одном и трех измерениях соответственно равны 4,6 и 2,7%.

### Обсуждение результатов

При изучении влияния концентрации серной кислоты на сорбционную емкость аналогов анионита АН-31, сшитых ГМДА, ЭДА, ДЭТА и ПЭПА было установлено, что с появлением в структуре смол фрагментов этилендиамина сорбционная емкость возрастает, а с увеличением их числа достигает наибольших значений (таблица). Вероятно, при взаимодействии аминов, разделенных двумя метиленовыми группами с комплексными кислотами титана (IV) в фазе анионита образуются прочные соединения по типу хелатов. Это в равной степени относится и к другим маркам промышленных низкоосновных анионитов.

Для всех низкоосновных анионитов общей является тенденция к росту сорбционной емкости по титану (IV) с увеличением кислотности водного раствора. Это позволяет предположить преимущественно анионообменный характер взаимодействия сульфатных комплексов Ti(IV) с функциональными группами.

Поскольку содержание извлекаемых форм титана (IV) определяется кислотностью раствора [5], а серная кислота, в значительных количествах поглощаемая данным классом анионитов [6], участвует и непосредственно в процессе анионного обмена, ее активная концентрация в равновесном водном растворе должна оказывать существенное влияние на сорбционное поведение титана (IV).

Действительно, изотермы сорбции титана (IV) на анионите АН-31 имеют S-образную форму (рис. 1), причем наблюдается их смещение в область меньших равновесных концентраций металла с ростом кислотности водной фазы. Если вид изотерм сорбции обусловлен концентрационной полимеризацией сульфатных комплексов титана (IV) в растворе, то их смещение может быть связано только с ростом числа анионных форм титана (IV) с увеличением концентрации активной серной кислоты, что подтверждает преимущественно анионообменный характер сорбции.

Сорбируемость титана (IV), мМ/г, из сернокислых растворов

Ионит	ПОЕ <sub>НСl</sub> , мМ/г	Концентрация серной кислоты, М		
		0,75	2,5	5,0
АН-31 (ГМДА)	9,42	0,03	0,03	0,28
АН-31 (ЭДА)	9,70	0,33	0,32	1,62
АН-31 (ДЭТА)	9,71	0,03	0,60	1,74
АН-31 (ПЭПА)	9,65	0,35	0,74	1,69
СВ-1	8,90	0,06	0,20	1,17
ЭДЭ-10П	9,09	0,27	0,28	1,10
АВ-16	8,49	0,34	0,14	0,97
АН-2Ф	8,72	0,42	0,46	0,73

Примечание. Исходная концентрация Ti(IV) — 25 мМ. В скобках указаны сшивающие агенты.

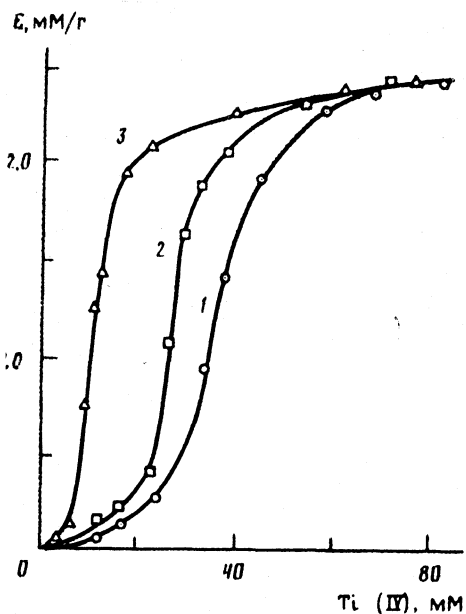


Рис. 1

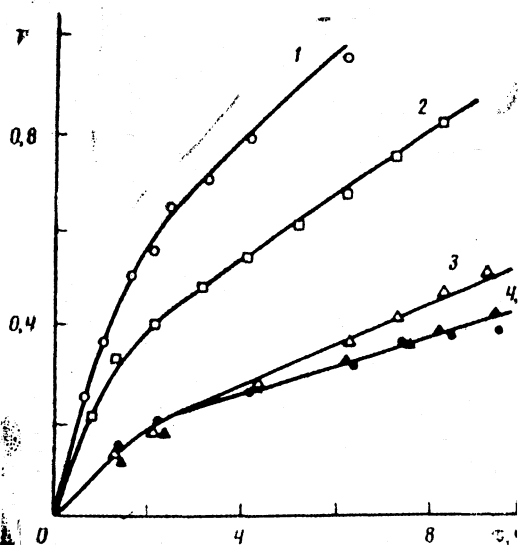


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции титана (IV) анионом AN-31 из растворов с концентрацией серной кислоты 1,5 (1); 2,5 (2) и 4,0 М (3)

Рис. 2. Кинетика сорбции титана (IV) анионом AN-31 из растворов, содержащих 35 ммМ Ti(IV) и 0,75 (1); 1,5 (2); 2,5 (3); 4,0 (4) и 5,0 М (5) серной кислоты

Ранее нами было установлено [6], что с ростом кислотности раствора увеличивается необменное поглощение  $H_2SO_4$  низкоосновным анионом в результате снижения степени диссоциации и увеличения доли ассоциированных молекул. Если сульфатные комплексы титана(IV) сорбируются по анионообменному механизму, то рост концентрации серной кислоты в водной фазе должен затруднять процесс взаимодиффузии за счет конкурирующего влияния  $H_2SO_4$ . Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 2): увеличение кислотности раствора от 0,75 до 2,50 М приводит к резкому уменьшению угла наклона зависимостей  $F=f(\tau)$ , дальнейший рост концентрации серной кислоты до 5,0 М в растворе практически не влияет на ход кинетических кривых, и они накладываются одна на другую.

Процесс сорбции титана(IV) из сернокислых растворов в общем виде можно представить следующим образом: 1) из раствора извлекаются в фазу ионита определенные анионные формы Ti(IV) в обмен на ионы  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$ , при этом вытесняется необменно поглощенная молекулярная серная кислота; 2) в результате смещения равновесия в водной фазе катионные формы Ti(IV), реагируя с серной кислотой, переходят в анионные; 3) сорбция идет до наступления равновесия в системе



В соответствии с этой схемой, помимо внешней диффузии и диффузии в ионите, лимитирующими стадиями процесса могут быть химические реакции образования сорбируемых анионных комплексов Ti(IV) в растворе

и взаимодействия с функциональными группами анионита, блокированными поглощенной серной кислотой. Однако анализ кинетических зависимостей позволяет считать, что в начальные моменты времени поглощение титана (IV) лимитируется внутренней диффузией.

Полученные данные можно интерпретировать, используя результаты балансовых экспериментов.

Количество  $H_2SO_4$ , поглощенное анионитом АН-31 из индивидуального раствора серной кислоты ( $a_1$ ) и содержащего 25 мМ Ti(IV) ( $a_2$ ) в зависимости от кислотности водной фазы ( $c$ ) приведено ниже:

$c$ , М	0,68	1,94	3,23	5,16	6,45
$a_1$ , мМ/г	7,8	9,4	10,7	18,6	20,1
$a_2$ , мМ/г	7,1	6,5	7,3	7,2	7,5

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при сорбции титана (IV) существенно уменьшается общее содержание серной кислоты в фазе анионита АН-31Г. Особенно хорошо это заметно при извлечении из сильноокислых растворов; при сорбции Ti(IV) из 5,0 М  $H_2SO_4$  поглощается 7–8 мМ/г серной кислоты, что в 2 раза ниже емкости АН-31Г по  $H_2SO_4$  в отсутствие ионов металлов. Если исходить из предположения, что гидратированные ионы  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  и молекулярная серная кислота имеют меньшие размеры, чем сульфатные комплексы титана (IV), то следует ожидать, что в начальные моменты времени анионит интенсивно поглощает серную кислоту. Сорбция металлов сопровождается вытеснением  $H_2SO_4$ , и до степени заполнения анионита 0,3–0,4 навстречу поступающим в АН-31Г комплексным ионам Ti(IV) перемещаются не только обменивающиеся ионы  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$ , но и необменно поглощенная серная кислота; очевидно, при этом скорость сорбции ионов металлов из сильноокислых растворов должна существенно снижаться. Как отмечалось выше, в концентрированных растворах  $H_2SO_4$  возможно существование насыщенное АН-31Г серной кислотой, в этом случае сорбция Ti(IV) протекает по механизму присоединения с включением  $H_2SO_4$  во внутреннюю координационную сферу титана (IV). В результате образуются два типа ионитных комплексов с различными константами устойчивости, как следствие, кислотами невозможно полностью провести элюирование Ti(IV) из фазы АН-31Г.

Методом электронно-зондового анализа было установлено, что элементы подгруппы титана и серная кислота поглощаются всем объемом гранул низкоосновного анионита.

Поскольку скорость сорбции в целом лимитируется внутренней диффузией, то для математического описания кинетики процесса в начальные моменты времени использовали одну из форм представления известного уравнения [7], описывающего процесс диффузии в геле ионита при постоянной концентрации вещества в растворе:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B_t),$$

где  $F$  — степень превращения (заполнения) ионита;  $B_t$  — критерий гомохронности Фурье, равный  $\bar{D}t/R^2$ ;  $n$  — натуральный ряд чисел от 1 до 2000;  $\bar{D}$  — эффективный коэффициент внутренней диффузии,  $cm^2/c$ ;  $t$  — текущее время,  $c$ ;  $R$  — радиус набухшего зерна ионита,  $cm$ .

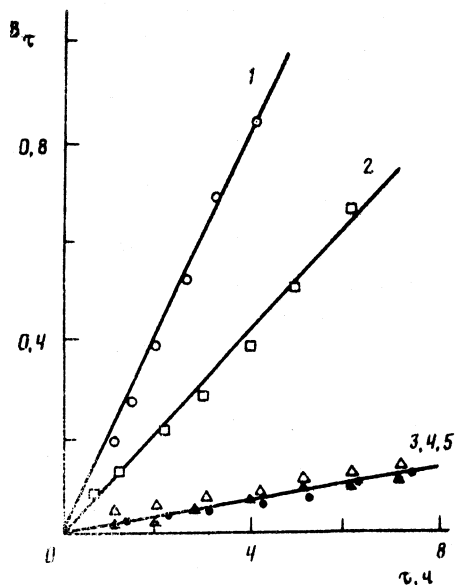


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости величины аргумента в уравнении, описывающем гелевую кинетику, от продолжительности сорбции титана (IV) анионом АН-31 из растворов, содержащих 35 мМ Ti(IV) и  $H_2SO_4$ , 1-5 - см. рис. 2

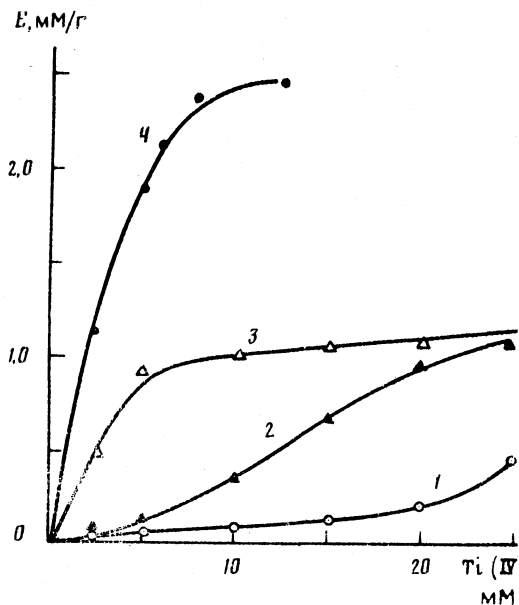


Рис. 4

Рис. 4. Начальные участки изотерм сорбции титана (IV) на анионите АН-31 из растворов: 1 - 1 М  $H_2SO_4$ ; 2-4 - 0,25 М  $H_2SO_4$ +0,75 М  $Me_2SO_4$ , Me: 2 - Li, 3 - K, 4 - Na

Для решения уравнения использовали значения аргумента функции  $V_\tau$ , табулированные при различных значениях  $F$ , который линейно зависит от времени, что и является критерием адекватности модели.

Действительно, экспериментальные данные, представленные в координатах  $V_\tau$ - $\tau$ , аппроксимируются прямыми линиями, выходящими из начала координат во всем изученном диапазоне кислотности водной фазы (рис. 3). Уменьшение угла наклона линейных участков кинетических закономерностей сорбции титана (IV) анионом АН-31Г с ростом кислотности водной фазы от 0,75 до 5,00 М по  $H_2SO_4$  соответствует уменьшению эффективных коэффициентов внутренней диффузии от  $(7,03 \pm 1,19) \cdot 10^{-8}$  до  $(1,37 \pm 0,48) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с (доверительная вероятность 0,95). Однако при этом существенно увеличивается емкость слабоосновного анионита.

Одним из возможных путей ее увеличения в слабокислых средах является корректировка солевого состава, в частности, путем введения сульфатов щелочных металлов. Как следует из представленных на рис. 4 экспериментальных данных, к наибольшему увеличению емкости приводят добавки сульфата натрия. По данным колебательной спектроскопии установлено, что титан (IV) сорбируется в этом случае преимущественно в виде мономерных сульфатных комплексов (контроль проводили по наличию в спектрах поглощения образцов АН-31 полосы 670 см<sup>-1</sup>, отвечающей колебаниям мостиковой  $SO_4$ -группы). Можно ожидать, что в указанных условиях процесс сорбции Ti(IV) будет уже лимитировать смешанная диффузия.



Таким образом, экспериментально установлено, существенное влияние концентрации серной кислоты на процесс сорбции титана (IV) из сульфатных растворов; увеличение концентрации  $H_2SO_4$  в водной фазе в диапазоне 0,5–5,0 М приводит, с одной стороны, к росту емкости слабоосновных анионитов по Ti(IV), а с другой – к уменьшению эффективных коэффициентов внутренней диффузии и, следовательно, к увеличению времени установления равновесия.

#### Список литературы

1. Смирнов А. Л., Юрлов С. А., Вольдман Г. М. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. С. 505.
2. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
3. Иониты в химической технологии/Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
4. Румицкий Л. Э. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
5. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы. Л.: Наука, 1980. 174 с.
6. Смирнов А. Л., Юрлов С. А., Сукова Л. М. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 59. № 3. С. 3377.
7. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982. 376 с.

Уральский лесотехнический институт  
им. Ленинского комсомола  
Свердловск

Поступила в редакцию  
13.II.1990

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

УДК 537.533

© 1991 г.

*Крылова И. В.***ЭКЗОЭМИССИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ  
В СВЕРХПРОВОДНИКЕ  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  В УСЛОВИЯХ,  
ИМИТИРУЮЩИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ**

Обнаружена и исследована низкотемпературная эмиссия отрицательных зарядов в ходе охлаждения ВТСП-керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  до 77 К и последующего отогрева. Характерные всплески интенсивности эмиссии обнаружены в области температуры сверхпроводящего перехода и в температурных интервалах фазовых (структурных) переходов, установленных другими методами. Результаты обсуждены с позиций физико-химического механизма экзоэмиссии.

Экзоэмиссия — низкотемпературная эмиссия электронов и ионов происходит с поверхности твердых тел — металлов, полупроводников и диэлектриков после механических, термомеханических, радиационных, химических воздействий, приводящих к образованию возбужденных состояний [1–3]. В соответствии с физико-химической концепцией [4], экзоэмиссия с оксидов, вызванная указанными воздействиями, обусловлена образованием и релаксацией возбужденных частиц хемосорбированного или немостикового кислорода. Часть возбужденных заряженных форм кислорода, например, в виде  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  релаксирует при температуре возбуждения и обуславливает явление послеэмиссии, затухающей во времени.

При низких температурах предварительных воздействий, обусловленных, например, условиями технологической обработки или эксплуатации, твердое тело остается в возбужденном состоянии. Релаксация этого состояния происходит при повышении температуры и сопровождается явлениями термостимулированной эмиссии (ТСЭ), которая может происходить в широком интервале температур, включая криогенные (4–750 К). Установлено, что при линейном повышении температуры интенсивные всплески эмиссионного тока происходят в области фазовых или структурных переходов [1, 5], так что экзоэмиссия является чувствительным способом обнаружения фазовых переходов I и II рода, структурных переходов.

Важная роль атомов кислорода в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  отмечается во многих работах [6]. Очевидна и необходимость расширения использования физических методов идентификации сверхпроводящих и других фазовых и структурных переходов в ВТСП. В работе [7] отмечается, что среди локальных методов контроля фазового, химического состава и электрофизических свойств последние являются наименее исследованными.

Задачей настоящей работы является изучение экзоэмиссии с керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , проявляющейся в процессах охлаждения от комнатной температуры до 77 К и последующего отогрева после выдержки в течение определенного времени при этой температуре. Таким образом, исследование электрофизических параметров ВТСП, по данным экзоэмиссии, проводилось в условиях, имитирующих эксплуатационные.

### Экспериментальная часть

Керамику ВТСП синтезировали по методике [8]<sup>1</sup> и использовали в порошкообразной форме. Исследовали два образца: исходный с температурой сверхпроводящего перехода 92 К и потерявший сверхпроводимость в результате термовакуумной обработки при 360–400°С вследствие удаления части кислорода в соответствии с [9]. Экзоэмиссию отрицательных зарядов регистрировали в вакууме  $10^{-4}$  Па в импульсном режиме вторично-электронным умножителем канального типа. В вакуумную камеру на фланце вмонтирована подставка для образца из нержавеющей стали, увиолевое стекло для подсветки образца излучением ртутно-кварцевой лампы и электронная пушка, позволяющая облучать образец потоком электронов с энергией 100–600 эВ при токе 2 мкА.

Методика исследований заключалась в следующем. После вакуумирования снимали спектральную зависимость возбуждения фотостимулированной эмиссии (допорогового эффекта, ФСЭ) образца, характеризующую распределение электронов по ловушкам разной оптической глубины, обусловленных технологией изготовления образца. Затем при линейном понижении температуры со скоростью 10 К/мин охлаждали образец до 77 К, регистрируя одновременно интенсивность эмиссии, и вновь снимали спектры возбуждения ФСЭ, характеризующие перераспределение электронов по ловушкам за счет действия криогенных температур. Образец выдерживали некоторое время (1–3 ч), имитируя, в определенной степени, условия эксплуатации, затем снова получали отклик о распределении электронов по ловушкам, регистрируя ФСЭ и, наконец, производили отогрев в линейном режиме повышения температуры при одновременной регистрации термостимулированной эмиссии (ТСЭ). Проведение указанных операций, включающих охлаждение, выдержку образца при 77 К и последующий отогрев до комнатной температуры будем называть циклом испытаний. После проведения около десяти циклов испытаний образец подвергали действию потока электронов с энергией 200 эВ, не создающего радиационные повреждения (дефекты) [10], но «заполняющего» имеющиеся в образце или образовавшиеся в результате циклического действия криогенных температур поверхностные ловушки.

В данной работе представлены результаты экспериментов, полученные в процессах охлаждения и отогрева. Исследования, касающиеся ФСЭ, будут представлены в отдельном сообщении.

### Обсуждение результатов

*Исходный образец ВТСП, сверхпроводящий.* На рис. 1 представлены результаты измерений интенсивности экзоэмиссии в первом цикле охлаждение — отогрев для исходного образца, обладающего сверхпроводимостью. В ходе охлаждения наблюдаются всплески эмиссионного тока большей или меньшей интенсивности, соответствующие температурам 200–215, 160–170, 105 и 85 К. При последующем отогреве пики термостимулированной эмиссии расположены при температурах 140, 160–170 и 200 К; сверхпроводящий переход при отогреве не зафиксирован.

Пики эмиссии при охлаждении не могут быть объяснены с позиций термоионной модели экзоэмиссии, рассмотренной в [1] и являются следствием структурных (фазовых) переходов, происходящих в ходе температурного сжатия. Образование напряженных связей, их возможный разрыв, связанное с этими процессами разделение и локализация заря-

<sup>1</sup> Образцы были синтезированы в Институте структурной макрокинетике АН СССР [9] и любезно предоставлены для исследований А. В. Макаровым.

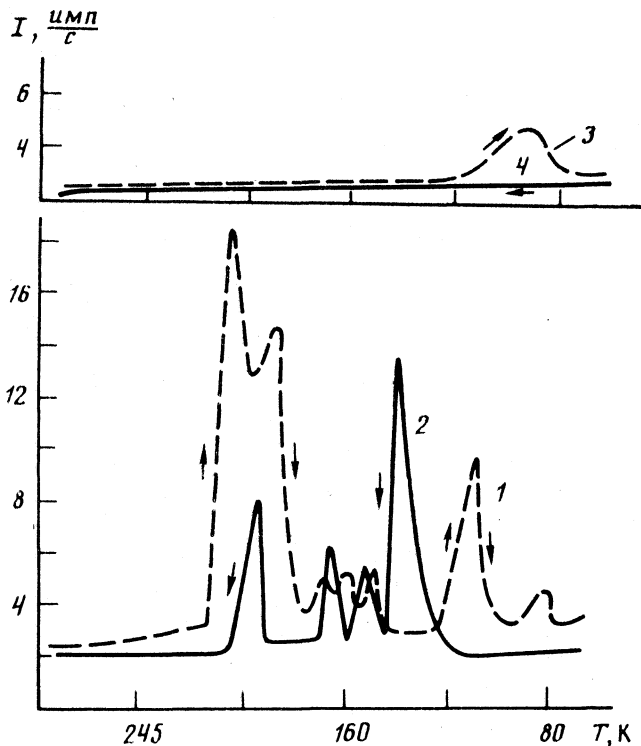


Рис. 1. Эмиссия отрицательных зарядов с исходного образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (образец № 1) в ходе охлаждения до 77 К (1) и последующего отогрева (2) в первом цикле испытаний; кривые 3, 4 – при охлаждении и отогреве соответственно в девятом цикле испытаний

дов приводит к их выбросу за пределы кристалла. С наибольшей вероятностью эмиссия происходит в температурных областях структурных и фазовых переходов, где элементы решетки обладают наибольшей подвижностью. Экзотермические процессы релаксации, сопровождающиеся локальной рекомбинацией разорванных связей и освобождающихся зарядов, являются источником энергии, необходимой для эмиссии.

Обнаруженные нами пики экзоэмиссии в ходе охлаждения и последующего отогрева по температурному положению совпадают с наблюдавшимися по аномалиям в изменении различных физических и физико-химических свойств, известными из литературы. Так, в работе [11] для ВТСП-керамики  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  были обнаружены аномальные отклонения от монотонной зависимости температурного коэффициента расширения при 180–210 и при 80–100 К. Авторы полагают, что эти аномалии связаны со структурными фазовыми переходами. Вблизи  $T = T_c$  обнаружены два структурных перехода справа и слева от  $T_c$ . Природа второго структурного фазового перехода (180–210 К) и связь со сверхпроводящими свойствами пока не ясны. Опубликованные данные по температурной зависимости параметров решетки и изменению фононного спектра  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  в этом диапазоне температур указывают на протекание процессов перепорядочения ионов меди и кислорода. Предполагают, что эти процессы

могут быть связаны с обратимыми структурными переходами орторомбической и тетрагональной модификации решетки [11].

В нашем случае пик эмиссии отрицательных зарядов наблюдался при  $T \sim 200$  К в ходе как охлаждения, так и отогрева образца (рис. 1). Обнаруженные нами пики экзоэмиссии вблизи 160–170, 105 и 140 К в [11] наблюдались лишь для ВТСП-керамики состава  $\text{Bi}_{1,x}\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Природа этих пиков в данной работе не обсуждается. Метод экзоэмиссии ввиду его особой чувствительности позволяет обнаружить эти же структурные переходы в ВТСП-керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , тогда как методами, использованными в [11], они в этом соединении не установлены. В температурных областях вблизи 145 и 195–210 К для этой же ВТСП-керамики в работе [12] обнаружены также пики термолюминесценции одновременно с пиком при 90 К. Эти пики, по мнению авторов [12], связаны с особенностями рекомбинационных процессов, и это подтверждает нашу физико-химическую концепцию экзоэмиссии.

Следует подчеркнуть, что число и соотношение интенсивностей пиков экзоэмиссии на температурных кривых охлаждение — отогрев (см. рис. 1) меняется и постепенно уменьшается при многократном проведении циклических испытаний. Так, в девятом цикле испытаний остается лишь один наиболее устойчивый уширенный максимум вблизи температуры сверхпроводящего перехода при 80–95 К (кривая 3 на рис. 1).

Экзоэмиссия происходит с поверхности и неглубоких приповерхностных слоев твердого тела. Выход электронов обусловлен присутствием на поверхности разных зарядовых форм хемосорбированных частиц и, возможно, дефектов вакансионного типа («центров окраски»). При многократном проведении циклических испытаний происходит опустошение ловушек, обусловленных присутствием поверхностных адсорбционных соединений и их частичным разрушением, сопровождающимся десорбцией, например, слабосвязанного с решеткой сверхстехиометрического кислорода. Мы полагаем, что сверхпроводящий переход, обуславливающий пики экзоэмиссии отрицательных зарядов вблизи  $T_c$ , связан с локализацией электронов на кислороде «немостиковой» структуры, т. е. на напряженных кислородных связях, например, цепочки  $\text{Cu}-\text{O}-\text{O}-\text{Cu}$ . Предполагается [6], что приближение атомов кислорода  $\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(5)$  к атомам  $\text{Cu}(1)$  и атомам  $\text{Ba}$  в результате температурного сжатия будет оказывать на структуру  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  воздействие, аналогичное увеличению содержания кислорода.

После облучения потоком электронов ВТСП-керамики, прошедшей многоцикловые испытания в режиме охлаждение до 77 К — отогрев, вновь проявляются пики эмиссии во всем исследованном интервале температур, однако интенсивность их резко возрастает. Результаты представлены на рис. 2. В ходе охлаждения вновь проявляется интенсивный пик в области 220 К и повышенный уровень спадающей интенсивности эмиссии при 220–200 К, обусловленной переупорядочиванием ионов меди и кислорода [11], пик при 160 К, отвечающий особым точкам на температурной зависимости сопротивления и теплопроводности  $\rho=f(T)$  и  $\chi=f(T)$ . Четко здесь обозначен пик эмиссии вблизи сверхпроводящего перехода при 80–100 К. Расщепление этого пика, возможно, обусловлено сверхпроводящими переходами на поверхности и в объеме керамики. При отогреве сверхпроводящие переходы, как и на рис. 1, практически не проявляются, однако особые точки в интервале 160–170 и 220 К воспроизводятся. Проявляется и новый пик при 240 К, обладающий при

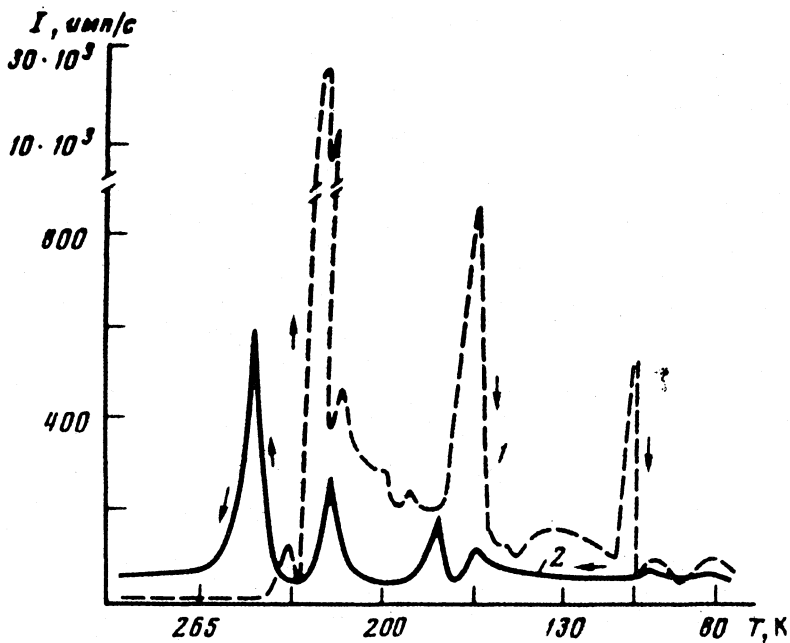


Рис. 2. Эмиссия отрицательных зарядов с  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$  (образец № 1) после десяти циклов испытаний и последующей электронной бомбардировки в ходе охлаждения (1) и отогрева (2)

отогреве наибольшей интенсивностью, отсутствующий на исходном образце, не подвергнутом облучению.

В соответствии с работой [1], кинетический фазовый переход при 240 К обусловлен процессами упорядочения кислородных вакансий и не связан со сверхпроводящими свойствами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ . В соответствии с развиваемыми нами представлениями, действие потоков электронов используемых средних энергий (200 эВ) вызывает разрыв связей и электронно-стимулированную десорбцию кислорода (ЭСД). Это приводит к образованию и упорядочению кислородных вакансий, заполненным электронами (пик при 240 К), образованию и заполнению электронами ловушек, обусловленных сорбированным (немостиковым) кислородом. Электронные переходы с участием заряженных форм такого кислорода в области фазовых (структурных) переходов приводят к проявлению пиков при 200, 160 и 100–96 К.

*Образец ВТСП, прогретый до 400°С (не сверхпроводящий).* Для образца ВТСП, потерявшего сверхпроводящие свойства в результате прогрева до 360–400°С ни в одном из последовательно проводившихся пяти циклов охлаждения — отогрев не проявлялись пики эмиссии в ходе охлаждения (рис. 3). Лишь во втором цикле в ходе отогрева появились единичные выбросы электронов интенсивностью ~200 имп/с в области 235 и 160–170 К. Пик вблизи 240 К, как отмечено выше, характеризует температуру упорядочения кислородных вакансий, и естественно, что он проявляется при отогреве образца, потерявшего кислород в результате термовакуумной обработки [9], именно тот кислород, который обеспечивает сверхпроводящие свойства керамики.

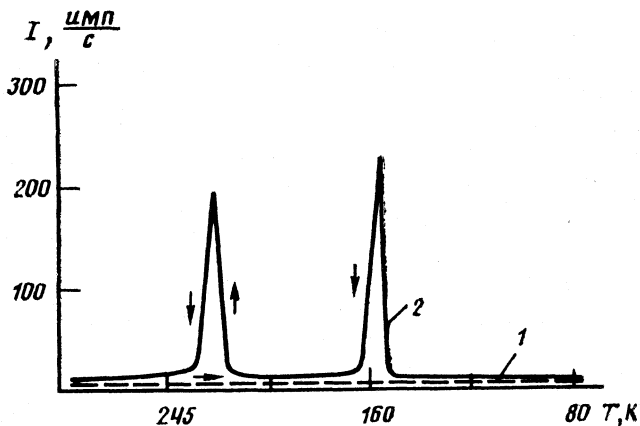


Рис. 3. Эмиссия отрицательных зарядов с образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (образец № 2), потерявшего кислород в результате высокотемпературного (до  $400^\circ\text{C}$ ) прогрева, в ходе охлаждения (1) и последующего отогрева (2)

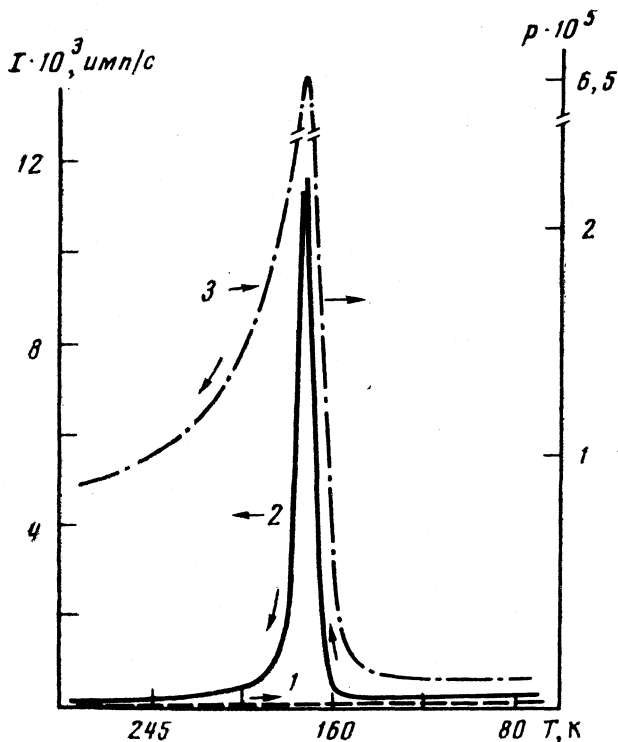


Рис. 4. Эмиссия отрицательных зарядов с образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (образец № 2) в ходе охлаждения (1), отогрева (2) и сопровождающей эмиссии газовыделения (3) в девятом цикле испытаний после электронной бомбардировки

Длительное (в течение 4 мин) облучение этого образца потоком электронов при 77 К вызывает только в ходе отогрева появление весьма интенсивного пика эмиссии при 200°С, который сопровождается резким увеличением газовой выделенности. Результаты представлены на рис. 4. Приложение поперечного магнитного поля соответствующей напряженности позволило установить, что в данном случае происходит эмиссия отрицательных ионов. Этот экспериментальный факт подтверждает высказанное выше положение о разрыве кислородных связей и электронно-стимулированной десорбции в результате действия потока электронов; он хорошо согласуется с представлениями [11] о фазовом переходе при 200 К, связанном с перепорядочением ионов меди и кислорода, приводящем к ослаблению химических связей.

Приведенные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности явления экзоэмиссии к фазовым и структурным переходам в ВТСП-керамике, расположенным в низкотемпературной области. Проявляющийся и многократно воспроизводимый всплеск эмиссионного тока вблизи сверхпроводящего перехода в процессах охлаждения для ВТСП-керамики и отсутствующий для образца, потерявшего сверхпроводимость, позволяет считать, что при переходе в сверхпроводящее состояние на наприженных кислородных связях происходит локализация и последующий выброс электронов. Это отчасти согласуется с результатами работы [14], где методом ЭПР при 100 К были обнаружены локализованные моменты, которые авторы относят к возникновению в керамике напряжений. В работе [6] показано, что изменение межатомных расстояний между разновалентными атомами меди и мостиковыми атомами кислорода, например, при температурном сжатии, должно приводить к перераспределению зарядов между атомами.

Таким образом, в данной работе предложен новый чувствительный способ обнаружения и исследования природы сверхпроводящего перехода в ВТСП-керамике, основанный на регистрации токов экзоэмиссии.

Автор благодарит П. Н. Малиборского за помощь в проведении экспериментов.

#### Список литературы

1. Крылова И. В. // Успехи химии. 1976. Т. 55. № 12. С. 2138.
2. Крылова И. В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2721.
3. Крылова И. В. // Поверхность. 1988. № 1. С. 5.
4. Крылова И. В. О физико-химической природе экзоэлектронной эмиссии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1973. 30 с.
5. Крылова И. В., Костромин С. Н. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2792.
6. Волова Л. М., Полищук С. А., Магарилл С. А., Борисов С. В. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 8. С. 127.
7. Томашпольский Ю. А., Севостьянов М. А., Колганова Н. В. и др. // Там же. 1989. Т. 2. № 6. С. 15.
8. Мерджанов А. Г., Боровицкая И. П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 366.
9. Баринюк Ю. Н., Макаров А. В., Романов Г. В. О некоторых аспектах применения масс-спектрометрии для изучения ВТСП-керамики на основе Y, Tl и Bi: Препринт Ин-та структурной макрокинетики АН СССР. Черногоровка, 1989. С. 1-36.
10. Дамазян Г. С., Жарков В. Г., Жаркова Н. А. и др. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 11. С. 73.
11. Кисиль О. Н., Круглов А. Б. и др. // Там же. 1989. Т. 2. № 11. С. 41.
12. Елисеев А. П., Гусев В. А., Соколов А. А. // Там же. 1989. Т. 2. № 12. С. 60.
13. Гусаковская И. Г., Пирумова С. Н., Атовмян Л. О. // Там же. 1989. Т. 2. № 7. С. 61.
14. Максимов А. Г., Дмитриев А. В. и др. // Там же. 1989. Т. 2. № 8. С. 39.

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

Поступила в редакцию  
1.XI.1990



УДК 538.1:537.32:541.18.053

© 1991 г.

*Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Коротченко М. В.,  
Саулин Е. И., Пуряева Т. П., Сахов Д. М.,  
Плавник Г. М.*

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ МЕХАНИЧЕСКИ РАЗРУШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ LiF НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Обнаружено наличие квантовых коллективных эффектов на свежееобразованной поверхности дисперсных частиц LiF, проявляющихся в виде димеризации атомов лития и антиферромагнитного упорядочения при размерах частиц  $r \leq r_{\text{крит}}$ .

Ранее нами было установлено, что свежееобразованная поверхность механически разрушенных кристаллов LiF с удельной поверхностью  $s_{\text{уд}} \approx \approx 10 \text{ м}^2/\text{г}$  является металлизированной, т. е. содержит  $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  атомов нестехиометрического Li, что обеспечивает ей практически металлическую проводимость [1, 2]. Показано также, что концентрация металла уменьшается со временем, прошедшим с момента разрушения, и доказано существование на поверхности металлических кластеров типа  $(\text{Li}_2)_n$ . Вместе с тем совершенно неисследованным остается вопрос о влиянии дисперсности частиц кристалла (или  $s_{\text{уд}}$ ) на концентрацию нестехиометрического лития и его электронное состояние. Этот вопрос представляет весьма важным, поскольку в существующих ныне моделях поверхностных активных центров, полученных при механическом разрушении кристаллов, предполагается, что концентрация таких центров не зависит от дисперсности исследуемых частиц [3].

Ниже, однако, будет показана неправомерность такого вывода, по крайней мере в отношении кристаллов фторида лития.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали монокристаллы LiF с содержанием примесей  $\sim 10^{-3}$  мол.%, которые подвергали предварительной термовакуумной обработке [2]. Монокристаллы диспергировали на эксцентриковой вибромельнице с энергонапряженностью  $\sim 10 \text{ Вт/г}$  в течение фиксированных промежутков времени (от 3 до 60 мин) с целью получения порошков с разным значением  $s_{\text{уд}}$ .

Для определения концентрации нестехиометрического лития на свежееобразованной поверхности частиц LiF в момент ее образования использовали метод зондирования поверхностных центров путем механохимической прививки стеариновой кислоты (СК) по методике, описанной в [2, 4]. При этом концентрацию вводимой в систему СК изменяли от 0,4% (для 3 мин помола) до 3,3% (для 60 мин). Содержание СК оценивали приближенно, исходя из количества молекул СК, необходимых для покрытия монослоя известных величин  $s_{\text{уд}}$ , соответствующих фиксированным временам индивидуального диспергирования LiF в интервале 3–60 мин.

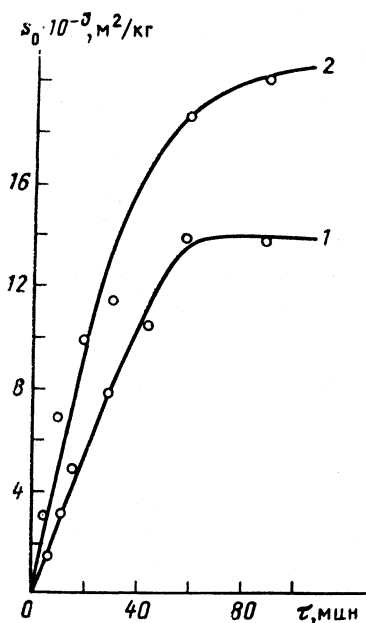


Рис. 1

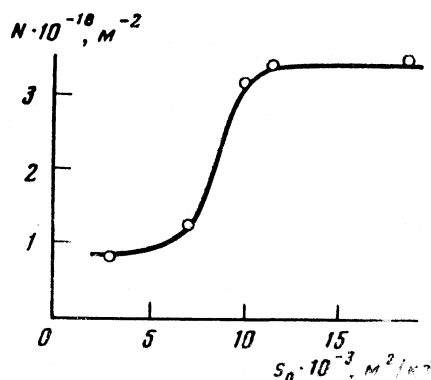


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения удельной поверхности при индивидуальном вибродиспергировании LiF (1) и в присутствии СК (2)

Рис. 2. Изменение концентрации нестехиометрического лития на свежесформированной поверхности дисперсного LiF в зависимости от величины удельной поверхности порошка

Температурную зависимость действительной части магнитной восприимчивости измельченных образцов LiF ( $s_{уд} \approx 9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) измеряли в лаборатории Н. В. Заварицкого в Институте физических проблем АН СССР с помощью чувствительного магнитометра, содержащего СКВИД в качестве нуля-индикатора в температурном интервале 4,2–100 К в отсутствие внешнего магнитного поля. Навески порошка LiF массой 0,4 г размещали в запаянных кварцевых ампулах диаметром 7 мм и длиной 10 мм. Часть образцов дисперсного LiF проходила предварительный отжиг в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Торр при 673 К в течение 2 ч. Эти образцы служили контрольными, поскольку при данной температуре отжига осуществляется полная дезактивация свежесформированной поверхности LiF [2, 4], так что вклад поверхности таких частиц в магнитную проницаемость порошка становится пренебрежимо малым по сравнению со вкладом объема частиц, содержащим ростовые примеси ( $\sim 10^{-3}$  мол. %).

Для оценки поверхностной плотности дислокаций, образующихся при механическом воздействии на частицы LiF, с помощью методов рентгеноструктурного анализа определяли размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по методике [5, 6]. С этой целью использовали рентгеновский дифрактомер ДРОН-2. Расчет ОКР проводили по линиям  $(hkl)$  дебаеграмм порошков LiF ( $(200)$  и  $(400)$ ). Для определения плотности дислокаций  $\rho_D$  использовали соотношение  $\rho_D = 3/D^2 \langle hkl \rangle$ , где  $D \langle hkl \rangle$  – размер ОКР (размер кристаллита).

Спектры ЭПР измельченных в вибромельнице до различных значений  $s_{уд}$  порошков LiF снимали на радиоспектрометре SEIX-25-47 («Radiopan») при комнатной температуре.

### Обсуждение результатов

Как следует из данных, представленных на рис. 1, в процессе вибродиспергирования LiF совместно с добавками СК удается развить большую величину  $s_{уд}$ , чем при индивидуальном измельчении LiF. Это связа-

но, очевидно, с диспергирующей способностью СК, являющейся поверхностно-активным веществом [4]. Поскольку величины прививки СК на свежей поверхности LiF (полученные после экстракции неизрасходовавшейся в процессе механохимической реакции СК) приближаются к значениям исходных концентраций СК в диспергируемой системе, то они должны отвечать насыщенному привитому монослою, дискретно распределенному на поверхности частиц LiF, для каждого значения  $s_{уд}$  (рис. 1, кривая 2). Поэтому величины прививки, представленные на рис. 2, будут соответствовать, как было показано в [2, 4], по крайней мере нижней границе концентрации нестехиометрического лития на свежей поверхности LiF в момент ее образования.

Как видно из рис. 2, концентрация нестехиометрического лития ( $N$ ) на свежесформированной поверхности LiF (концентрация активных  $\sigma$ -центров) явно зависит от величины  $s_{уд}$ , т. е. от размера частиц; в интервале величин  $s_{уд}$  от 2,5 до 7,5 м<sup>2</sup>/г она плавно нарастает, в промежутке между 7,5—10,0 м<sup>2</sup>/г претерпевает резкий скачок (в  $\sim 2,5$  раза), выходя затем на плато и не изменяясь в дальнейшем вплоть до значения  $s_{уд} = 18,7$  м<sup>2</sup>/г.

Этот результат указывает на то, что концентрация  $\sigma$ -центров на свежесформированной поверхности частиц LiF не является постоянной и зависит от размера частиц; она достигает максимума скачком в области значений  $s_{уд} = 10 \div 12$  м<sup>2</sup>/г и не изменяется в дальнейшем при увеличении дисперсности.

Поскольку, как было показано ранее [1, 2, 4],  $\sigma$ -центры в LiF представляют собой дискретные кластеры лития, связанные с дислокационными ступеньками на поверхности кристалла, следует ожидать, что с увеличением  $s_{уд}$  (уменьшением размера частиц) поверхностная плотность дислокаций в LiF будет возрастать. Для проверки этого представления с помощью методов рентгеноструктурного анализа нами были определены размеры ОКР (размеры кристаллитов). Как видно из рис. 3 (кривая 1), с увеличением  $s_{уд}$  размеры ОКР имеют тенденцию к уменьшению с выходом на плато при значении  $s_{уд} > 11$  м<sup>2</sup>/г. Соответственно рассчитанная из данных по ОКР величина поверхностной плотности дислокаций (рис. 3, кривая 2) скачкообразно изменяется (в  $\sim 3$  раза) в области  $s_{уд} \sim 10 \div 12$  м<sup>2</sup>/г, что согласуется с поведением концентрации  $\sigma$ -центров при уменьшении размеров частиц LiF (рис. 2). Отметим, что максимальное значение  $\rho_D$  в наших экспериментах достигало  $\sim 4 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> и соответствовало использованному нами для построения модели  $\sigma$ -центра в работе [2]. Результаты определения размеров ОКР, таким образом, подтверждают выводы об изменении концентрации  $\sigma$ -центров при увеличении значения  $s_{уд}$ .

Основываясь на приведенных данных, можно предположить, что размер частиц LiF, соответствующий скачку значений концентрации  $\sigma$ -центров (и плотности дислокаций), является некоторым характерным размером  $r_{крит}$ , таким, что при  $r \leq r_{крит}$  на поверхности частиц будут проявляться квантовые коллективные эффекты. Действительно, воспользовавшись критерием металлизации Мотта [1, 7]:  $n_c^{1/2} a_n \geq 0,20$  (где  $n_c$  — критическая концентрация нестехиометрического лития на поверхности частиц LiF,  $a_n$  — характеристический боровский радиус изолированного атома лития), нетрудно убедиться, подставляя значения  $n_c$  (рис. 2), что при  $r > r_{крит}$  соотношение Мотта не действует, и поэтому нестехиометрические атомы лития на поверхности частиц LiF можно рассматривать как набор не-

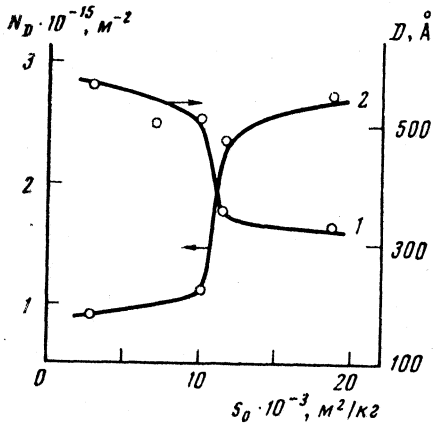


Рис. 3

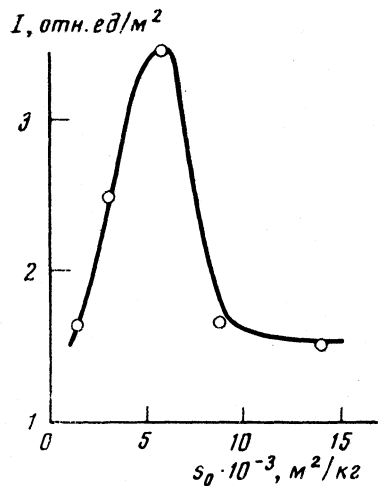


Рис. 4

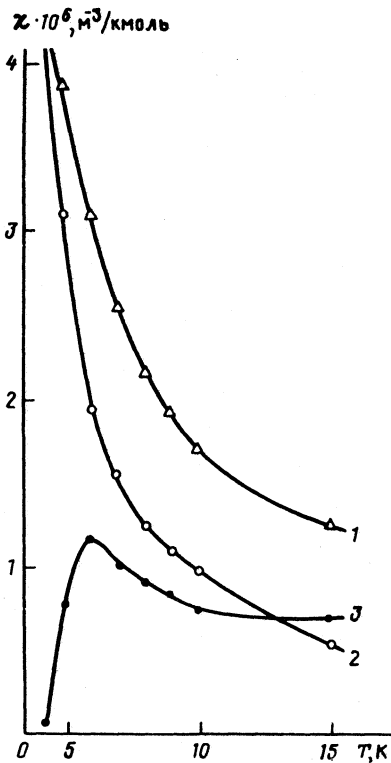


Рис. 5

Рис. 3. Изменение размеров ОКР (1) и поверхностной плотности дислокаций (2) в зависимости от величины удельной поверхности порошка LiF

Рис. 4. Изменение амплитуды центральной компоненты СТС [2], приведенное к единице поверхности, в зависимости от величины удельной поверхности порошка LiF

Рис. 5. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости дисперсного порошка LiF с величиной  $s_{уд} \approx 9 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 1 — свежемельченый порошок, 2 — отожженный порошок, 3 — результат вычитания кривой 2 из кривой 1

взаимодействующих локализованных состояний электронов [8]. В области  $r < r_{крит}$  соотношение Мотта выполняется, и поэтому частицы данного размера можно рассматривать как металлизированные. В области  $r \approx r_{крит}$  поверхность частиц LiF следует рассматривать как изолятор Мотта — Хаббарда [8], полагая, что  $n_c \approx n_{макс}/2$ .

Таким образом, свежееобразованная поверхность частиц LiF при  $r \ll r_{\text{крит}}$  удовлетворяет критерию Мотта, и поэтому на поверхности таких частиц следует ожидать проявления кооперативных квантовых эффектов. Одним из них является димеризация атомов лития, подтвержденная нами методами ЭПР [2] и лазерной масс-спектроскопии [9] и проявляющаяся в образовании биполяронов  $e^-Li^+e^-$ , биэкситонов  $Li_2$ , а также дискретных квазимолекулярных кластеров типа  $(Li_2)_n$ .

Ранее нами было показано, что спектр порошка LiF, подвергнувшегося механическому воздействию, характеризуется семикомпонентной сверхтонкой структурой (СТС), появление которой следует отнести к взаимодействию спина дислокационного электрона внутри  $\sigma$ -центра с биэкситонами типа  $Li_2$ , имеющими суммарный ядерный спин  $6/2$  и содержащимися в этом  $\sigma$ -центре [2]. Если придерживаться такой модели, то следует предположить, что с увеличением концентрации  $\sigma$ -центров (т. е. концентрации дислокаций) интенсивность сигнала СТС будет возрастать.

Эксперименты, однако, подтверждают такой вывод лишь частично. Как видно из рис. 4, интенсивность (амплитуда) центральной компоненты СТС, приведенная к единице площади поверхности LiF, возрастает в интервале значений  $s_{\text{уд}} \approx 2 \div 7$  м<sup>2</sup>/г. Затем наблюдается резкое падение интенсивности сигнала в области 7–9 м<sup>2</sup>/г с дальнейшим выходом ее на плато при значениях  $s_{\text{уд}} \approx 9 \div 14$  м<sup>2</sup>/г. Заметим, что в том же районе значений  $s_{\text{уд}}$  наблюдается скачок концентрации  $\sigma$ -центров (рис. 2) и плотности дислокаций (рис. 3). Поэтому при достижении размеров частиц  $r \ll r_{\text{крит}}$  парамагнетизм поверхности уменьшается, что, казалось бы, противоречит предложенной модели  $\sigma$ -центра [2]. Однако, учитывая, что в области размеров частиц  $r \ll r_{\text{крит}}$  начинается критерий металлизации Мотта на поверхности, полученное противоречие можно устрани-

Будем рассматривать  $\sigma$ -центр как поверхностный полярон большого радиуса [10], считая его радиус равным радиусу оже-ионизации дислокационного электрона ( $\sim 50$  Å) [2]. Поскольку в момент существования свежей поверхности происходит коллективизация электронов (металлизация), то возможен переход электрона от одного  $\sigma$ -центра к другому при их слиянии. По прошествии некоторого времени после момента разрушения  $\sigma$ -центры перестают контактировать, т. е. критерий Мотта перестает выполняться. В этом случае существует возможность присутствия на дислокационном уровне одного  $\sigma$ -центра двух электронов с антипараллельными спинами [8] (один из электронов может быть захвачен с соседнего  $\sigma$ -центра). Подобный процесс повлечет за собой, с одной стороны, образование биполярона большого радиуса [10], являющегося парамагнитным, а с другой стороны, дезактивацию того  $\sigma$ -центра, с которого был захвачен электрон, и переход его в непарамагнитное состояние. В результате будет наблюдаться значительное уменьшение парамагнетизма, связанное с антиферромагнитным упорядочением поверхности частиц LiF.

На основании изложенного можно считать, что в уменьшении интенсивности сигнала ЭПР при  $r \ll r_{\text{крит}}$  проявляются кооперативные эффекты на свежееобразованной поверхности дисперсных частиц LiF. Поскольку магнитное упорядочение в твердых телах особенно резко при низких температурах, когда влияние атомных колебаний на ориентацию спинов заморожено, нами осуществлялось измерение температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости  $\chi$  порошков LiF с размерами частиц  $r \approx r_{\text{крит}}$  в области температур, близких к температуре

жидкого гелия. Как видно из рис. 5, температурная зависимость отожженного порошка LiF (кривая 2) подчиняется закону Кюри во всем исследованном интервале температур за счет вклада парамагнитных примесей в объеме частиц порошка.

Что касается неотожженного порошка LiF, подвергнувшегося механическому воздействию (кривая 1), то температурное поведение  $\chi$  данного объекта значительно отклоняется от закона Кюри: в области 20–100 К значение  $\chi$  остается неизменным, тогда как при уменьшении температуры вплоть до температуры жидкого гелия (4,2 К) начинает экспоненциально возрастать. Вблизи  $\sim 4,2$  К кривые 1 и 2 практически пересекаются. Это означает, что вклад поверхности в парамагнетизм будет стремиться к нулю при очень низких температурах. Это связано, очевидно, с антипараллельной ориентацией спинов на поверхности частиц LiF. Действительно, результат вычитания кривой 2 из кривой 1, представленный на рис. 5 (кривая 3), отражает температурную зависимость  $\chi$ , типичную для антиферромагнетика. Полученный результат можно интерпретировать как вклад свежееобразованной поверхности в магнитную восприимчивость порошка LiF, подвергнувшегося механическому воздействию, поскольку кривая 3 представляет собой разность полной магнитной восприимчивости  $\chi$  частиц LiF и магнитной восприимчивости их объема, т. е. магнитную восприимчивость поверхностного слоя частиц.

Таким образом, кооперативные эффекты, связанные, очевидно, со слабой андерсоновской локализацией электронов на поверхности механически возбужденных частиц LiF с размерами  $r \ll r_{\text{крит}}$ , выражаются в проявлении антиферромагнитного упорядочения их поверхности, которое, по видимому, может описываться в модели Хаббарда. Этот результат подтверждает правомочность предложенной выше модели  $\sigma$ -центров, в которой подразумевается образование биполярных большого радиуса при переходе металл — диэлектрик через некоторый промежуток времени после механического воздействия.

При изменении размеры частиц механически разрушенных кристаллов LiF наблюдается скачкообразное изменение физических свойств их поверхности в интервале  $s_{\text{уд}} \approx 7 \div 10$  м<sup>2</sup>/г. При этом резко увеличиваются поверхностная концентрация нестехиометрического лития, плотность дислокаций, происходит резкое уменьшение парамагнетизма. Отметим, что значение  $r_{\text{крит}}$  по порядку величины близко к длине свободного пробега фононов в LiF [11–13]. Следовательно, этот размер можно рассматривать как некоторый фундаментальный квантовый параметр, начиная с которого дисперсные частицы LiF могут проявлять квантовые свойства в процессе механического воздействия на них.

#### Список литературы

1. Липсон А. Г., Кузнецов В. А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 210.
2. Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Феденюк П. В. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 7. С. 1851.
3. Авакумов Е. В. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305.
4. Кузнецов В. А., Бокачева Н. П., Липсон А. Г., Толстая С. Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3305.
5. Горелик С. С., Рассторгуев Л. Н., Соаков Ю. А. Рентгенофизический и электронографический анализ. М.: Металлургия, 1970. 368 с.
6. Williamson G., Smallman P. // Phil. Mag. 1956. V. 1. P. 34.
7. Matt N. F. // Ibid. 1972. V. 26. P. 1015.

8. *Edwards P. P.* Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter // Ed. by J. V. Acrivos et al. Dordrech–Boston–Lancaster: D. Reidel Publishing Company, 1984. P. 297.
9. *Wurtz P., Becker C. H.* // Surf. Sci. 1989. V. 224. P. 559.
10. *Alexandrov A. S., Ranninger J., Robaszkiewicz S.* // Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 33. P. 4526.
11. *Зуев Л. Б.* // Поверхность. Физика, химия механика. 1983. № 2. С. 56.
12. *Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161.
13. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 2. 422 с.

Академия наук СССР  
Институт физической химии  
Москва

Поступила в редакцию  
10.XII.1990

УДК 541.128

© 1991 г.

*Гиселев В. В., Лукин В. В.***ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ СЖИМАЮЩЕЙСЯ СФЕРЫ К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРИДА  $ZrNiH_{2,8}$** 

Исследована динамика накопления ферромагнитного никеля в процессе окислительно-восстановительной обработки (ОВО) гидрида  $ZrNiH_{2,8}$ . Предложена модель для расчета по данным магнитных измерений количества водорода в гидриде после ОВО, а также толщины оксидного слоя.

Исследование структурных изменений, происходящих в тонком приповерхностном слое гетерогенных катализаторов, часто осуществляется с помощью таких чувствительных физических методов, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), дифракция медленных электронов, ИК-спектроскопия и т. д. Это связано с тем, что изменение соответствующих свойств в тонком приповерхностном слое катализатора необходимо почувствовать на фоне свойств всего объема образца. К сожалению, указанные методы пока малодоступны и дорогостоящи. Однако исследование структурных изменений в тонком приповерхностном слое систем, содержащих ферромагнитный металл, класс которых весьма обширен, возможно с привлечением традиционных магнитных методов, которые несложно организовать в любой лаборатории.

Особенно удобны в этом отношении гидриды интерметаллических соединений, поскольку они, обладая большой хрупкостью, легко измельчаются в порошок при наложении незначительных механических нагрузок, для которого весьма велико отношение поверхности к объему.

Известно [1], что активным металлом катализатора  $ZrNiH_{2,8}$  в реакциях гидрирования является металлический никель, поэтому для прогнозирования каталитической активности необходим количественный метод контроля за содержанием Ni после взаимодействия системы с газовой средой.

Следует отметить, что до сих пор не существует надежного экспресс-метода анализа *in situ* концентрации ферромагнитной фазы в образцах интерметаллидов и их гидридов после окислительно-восстановительной обработки (ОВО). В работе [2] предложен метод определения объемной концентрации ферромагнитной фазы в порошках. Он основан на измерении намагниченности насыщения как функции плотности упаковки порошка. Однако, поскольку в этом методе необходимым условием является сжатие образца, он не подходит для решения поставленной задачи, так как ячейка, в которой проводятся измерения, должна сочетать в себе свойства реактора, выдерживающего агрессивные среды и высокие температуры, а также обладать высокой механической прочностью. К тому



же метод не позволяет вести экспресс-анализ, поскольку для определения концентрации ферромагнитной фазы необходимо иметь несколько точек на плоскости «намагниченность насыщения  $J^s$  — плотность упаковки порошка  $P$ ».

Задача существенно упрощается, если измерять не намагниченность насыщения, а магнитный момент насыщения порошка катализатора и определять не объемную концентрацию ферромагнитной фазы, а массу, в этом случае измерения можно вести в обычном кварцевом реакторе.

С учетом того, что масса исследуемого образца равна массе эталонного образца, выражение для массовой концентрации запишется в виде

$$\alpha = j^s / j_{\text{эт}}^s, \quad (1)$$

где  $j^s = \lim_{1/H \rightarrow 0} j(H)$  — ток, индуцируемый в измерительных катушках магнитометра, в ячейке которого находится исследуемый образец;  $j_{\text{эт}}^s = \lim_{1/H \rightarrow 0} j(H)$  — ток, индуцируемый в измерительных катушках магнитометра, в ячейке которого находится эталонный образец.

Для получения активных катализаторов на основе названных систем необходима ОВО, в результате которой вследствие селективного окисления циркония приповерхностная область катализатора обогащается металлическим никелем, который распределен по толщине оксидной пленки в виде мелких частиц, имеющих такие же температуру Кюри и намагниченность, что и массивный образец Ni. Ясно, что при прочих одинаковых условиях количество металлического никеля после ОВО системы будет тем больше, чем меньше размер частиц порошка катализатора.

В связи с тем, что вибрационный магнитометр позволяет исследовать магнитные свойства, которые характеризуют образец как единое целое, необходимо аналитическое выражение, связывающее магнитные свойства (магнитный момент насыщения) с размером отдельной частицы катализатора.

Пусть масса исходной навески катализатора, помещенной в реактор магнитометра [3], равна  $M$ , а сам катализатор представляет собой сферические частицы радиусом  $R$ . В таком случае ток, наведенный в катушках магнитометра ( $j$ ), будет пропорционален магнитному моменту образца, который в свою очередь пропорционален количеству частиц катализатора  $N$  в навеске  $M$ , а также количеству ферромагнитной фазы  $m$ , содержащейся в каждой частице катализатора после ОВО.

Известно [3], что гидрид  $ZrNiH_{2,8}$  в исходном состоянии не проявляет ферромагнитных свойств. Однако исследование термомангнитных кривых (ТМК) образцов после ОВО указывает, что в продуктах распада гидрида имеется только одна ферромагнитная фаза с температурой Кюри, соответствующей массивному никелю. Поэтому для тока  $j^s$ , индуцированного в катушках магнитометра от образца, находящегося в магнитном насыщении, можно написать соотношение:

$$j^s = KNm, \quad (2)$$

где  $K$  — постоянная магнитометра,  $m$  — масса металлического никеля в одной частице порошка  $ZrNiH_{2,8}$

$$N = 3M / 4\pi R^3 \rho_0, \quad (3)$$

$\rho_0$  — плотность материала катализатора до ОВО.

Связь между количеством никеля  $m$ , высвободившимся в результате ОВО в предположении, что весь он находится в металлическом состоянии, и радиусом частицы катализатора  $R$  найдем, используя модель сжимающейся сферы [4] (рис. 1). Количество никеля будет пропорционально объему, на который уменьшилось ядро катализатора.

Пусть  $r$  — радиус гидридного ядра частицы после ОВО. Тогда, учитывая стехиометрию гидроксида  $ZrNiH_{2,8}$  и пренебрегая массой водорода получим

$$m = \frac{4\pi(R^3 - r^3)}{3(1 + A_{Zr}/A_{Ni})} \rho_0, \quad (4)$$

где  $A_{Zr}$  и  $A_{Ni}$  — атомные массы Zr и Ni соответственно.

Объединяя соотношения (2) — (4), для тока  $j^s$  имеем

$$j^s = (KM/Z) [1 - (r/R)^3]. \quad (5)$$

Здесь  $Z = 1 + A_{Zr}/A_{Ni}$ . Из (1) и (5) следует

$$\alpha = \frac{1}{Z} [1 - (1 - \delta r/R)^3], \quad (6)$$

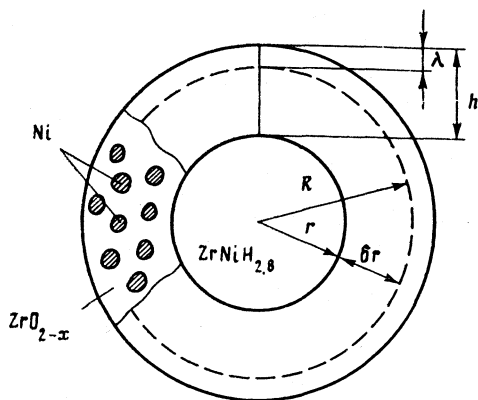


Рис. 1. К выводу соотношений (4) — (15)

где  $\delta r = R - r$  — величина, на которую уменьшилось ядро частицы гидроксида  $ZrNiH_{2,8}$  после ОВО; она зависит от времени и температуры окисления и от природы вещества.

Так как количество высвободившегося в процессе ОВО никеля ( $\alpha$ ) зависит от температуры и продолжительности окисления, то при  $T = \text{const}$  можно ввести скорость накопления ферромагнитной фазы  $d\alpha/dt$ . Из выражения (6) имеем

$$d\alpha/dt = \frac{3}{RZ} [1 - Z\alpha]^{2/3} d(\delta r)/dt. \quad (7)$$

Выражение (7) является частным случаем модели сжимающейся сферы, используемой в топочимии [4]. Величина  $d(\delta r)/dt$  имеет смысл линейной скорости, с которой движется граница, отделяющая оксидную фазу от гидридной. Из уравнения (7) следует

$$d(\delta r)/dt = \frac{ZR}{3} [1 - Z\alpha]^{-2/3} d\alpha/dt. \quad (8)$$

Уравнение (8) справедливо только для одного цикла «окисление — восстановление» и описывает кривую с экстремумом в том случае, когда  $d\alpha/dt$  представляет монотонную убывающую функцию времени окисления.

Из выражений (6) и (7) видно, что концентрация ферромагнитной фазы  $\alpha$  после ОВО катализатора и скорость ее накопления  $d\alpha/dt$  зависят от размера частиц порошка катализатора. Следовательно, сопоставлять данные по накоплению ферромагнитной фазы в результате ОВО имеет смысл только для образцов, имеющих одинаковые фракции порошка  $ZrNiH_{2,8}$ .

Несложный расчет позволяет определить также и толщину оксидной пленки  $h$ , появляющейся на поверхности частицы  $ZrNiH_{2,8}$  после ОВО

$$h = \delta r + \lambda, \quad (9)$$

где

$$\lambda = R \left[ [1 + \alpha (W \rho_0 - Z)]^{1/2} - 1 \right], \quad (10)$$

$$\delta r = R \left[ 1 - (1 - \alpha Z)^{1/2} \right], \quad (11)$$

$$W = \frac{[A_{Zr} + (2-x)A_0]}{A_{Ni} \rho_{ок}} + \frac{1}{\rho_{Ni}}, \quad (12)$$

$\rho_{ок} = 6 \text{ г/см}^3$  — плотность оксида  $ZrO_{2-x}$ ,  $(2-x)$  — его стехиометрия по кислороду;  $\rho_0 = 8,5 \text{ г/см}^3$  плотность гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  до ОВО,  $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ г/см}^3$  — плотность никеля. Следует помнить, что в выражениях (10), (11) величина  $\alpha$  (с учетом стехиометрии гидрида  $ZrNiH_{2,8}$ ) может изменяться в диапазоне 0—0,39.

Отметим, что величина  $\lambda$  в выражении (9) появляется в результате «разбухания» частицы гидрида после ОВО вследствие образования оксида циркония и металлического никеля.

В работе [5] показано, что ОВО гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  в мягких условиях не влияет на фазовый состав гидридной подсистемы. Следовательно, между гидридной и оксидной фазами существует довольно резкая граница раздела, поэтому для водорода справедливо соотношение

$$(r/R)^3 = x/X_0, \quad (13)$$

где  $x$  и  $X_0$  — количество водорода в ядре гидрида радиусом  $r$  и  $R$  соответственно.

Комбинируя выражения (4), (6) и (13), находим связь между количеством оставшегося водорода  $x$  в гидриде и концентрацией ферромагнитной фазы  $\alpha$

$$x = X_0 [1 - \alpha Z], \quad (14)$$

а также связь между скоростью накопления ферромагнитной фазы  $d\alpha/dt$  и скоростью, с которой убывает количество водорода в гидриде  $ZrNiH_{2,8}$  после ОВО

$$dx/dt = -ZX_0 d\alpha/dt \quad (15)$$

(знак минус указывает, что процесс ОВО ведет к уменьшению количества водорода в системе).

Необходимо отметить, что выражения (14) и (15) справедливы для любой геометрии частиц гидрида  $ZrNiH_{2,8}$ .

Используем теперь на практике разработанную модель для расчета толщины оксидного слоя  $h$  и количества оставшегося водорода  $x$  в порошке катализатора  $ZrNiH_{2,8}$  после ОВО.

Для исследования готовилась фракция гидрида, имеющая размер 70 мкм. Исследуемый образец окисляли при 523 К в течение заданного времени, а затем восстанавливали при 623 К в течение 30 мин. Далее его охлаждали до комнатной температуры в ячейке магнитометра в токе водорода и определяли ток  $j^*$ , который наводился в измерительных катушках магнитометра. После этого по формуле (1) рассчитывали  $\alpha$  и повторяли описанную процедуру с новой навеской образца, варьируя только продолжительность окисления. Сравнительно низкая температура восстановления выбиралась с учетом того, что при более высоких температурах восстановления на поверхности гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  образуется немагнитное соединение  $ZrNi$  [5].

Данные по кинетике накопления Ni представлены на рис. 2, а рассчитанные кривые — на рис. 3. Из рисунков видно, что наиболее интенсив-

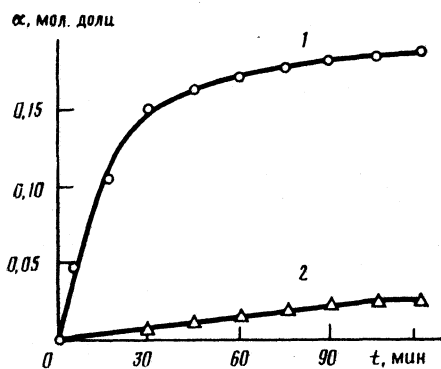


Рис. 2

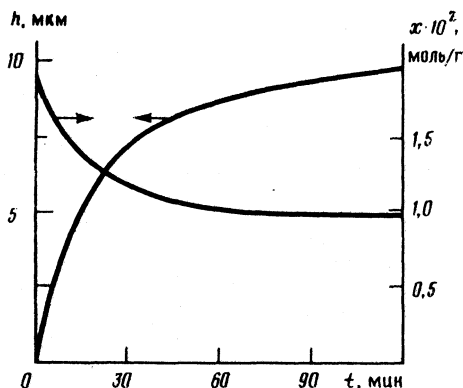


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости концентрации металлического Ni ( $\alpha$ ) от времени окисления порошка гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  (1) и  $ZrNi$  (2) при 523 К после восстановления в течение 30 мин при 623 К

Рис. 3. Зависимости толщины оксидной пленки ( $h$ ) и количества водорода ( $x$ ) от времени окисления при 523 К порошка  $ZrNiH_{2,8}$  после восстановления в течение 30 мин при 623 К ( $2R=70$  мкм)

ный распад гидридной фазы происходит в первые 20 минут окисления, когда выделяется наибольшее количество водорода. Это, видимо, связано с локальным разогревом системы, вызванным высокой скоростью синтеза  $H_2O$ , приводящего к появлению микротрещин, по которым идет дальнейшее внедрение кислорода. Перегрев способствует интенсивному распаду гидридной фазы. Большой поток воздуха при окислении гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  приводит к горению, и реакцию невозможно провести в изотермических условиях.

Как видно из рис. 2, процесс распада системы идет значительно медленнее через 30 мин окисления, что, очевидно связано с окислением не гидридной, а интерметаллидной фазы. В этом можно легко убедиться, сравнив тангенсы углов наклона концентрационных зависимостей при окислении интерметаллида  $ZrNi$  (рис. 2, кривая 2) и гидрида  $ZrNiH_{2,8}$  (рис. 2, кривая 1), через 45 мин окисления (наклон примерно одинаков).

На рис. 3 показана зависимость толщины оксидной пленки  $h$  от времени окисления гидрида  $ZrNiH_{2,8}$ , полученная из выражения (9), в котором используется величина концентрации металлического никеля, найденная из выражения (1). В то же время известен результат определения толщины оксидной пленки, найденный по данным РФЭС окисления системы  $ZrNiH_{2,8}$  примерно в аналогичных условиях [6]. Различие в определении толщины оксидной пленки этими методами составляет примерно порядок. Однако количество водорода, оставшегося в гидриде после ОВО, вычисленное из соотношения (14) (рис. 3), менее чем на 10% отличается от количества водорода, найденного методом термопрограммируемой десорбции. Это подтверждает корректность измерения концентрации ферромагнитной фазы и справедливость соотношений (1)–(15). Несоответствие толщины оксидной пленки, определенной с помощью выражения (10) и найденной из данных РФЭС, можно объяснить, допустив, что оксидная пленка имеет слоистую структуру, в которой, если двигаться от поверхности частицы гидрида к ее центру, существуют как минимум две зоны, обогащенные металлическим никелем.

Таким образом, магнитный метод позволяет изучать *in situ* не только кинетику накопления ферромагнитной фазы, но и определять запас водорода в системе  $ZrNiH_{2,8}$  после ОВО. Кроме того, когда известен размер частиц порошка гидрида, метод позволяет рассчитать толщину оксидной пленки.

Указанные возможности магнитного метода могут быть полезны для прогнозирования каталитической активности систем, содержащих гидрид  $ZrNiH_{2,8}$ . Предложенная модель может также найти приложения и для изучения других систем, где ферромагнитный металл связан с металлом, который легко вступает во взаимодействие с кислородом, например для систем  $HfNi$ ,  $HfNiH_2$ .

#### Список литературы

1. Катализ в промышленности / Под ред. Б. Лич. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 121.
2. Галкина О. С., Захарова Н. Н., Лазарева Л. В. // Завод. лаб. 1976. № 10. С. 1191.
3. Киселев В. В., Чернавский П. А., Лунин В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 60. № 1. С. 280.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир. 1983. С. 81.
5. Чернавский П. А., Киселев В. В., Лунин В. В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 497.
6. Nefedov V. I., Lunin V. V., Chulkov N. G. // Surf. Interface Anal. 1980. V. 2. P. 207.

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

Поступила в редакцию  
11.I.1991

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.24

© 1991 г.

*Тимашев С.Ф.***О ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ,  
ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ**

Рассмотрена модель диффузионно-дрейфового переноса молекул газа через ионнообменные мембраны. Показано, что константа проницаемости и селективность процесса в условиях его иницирования внешним током может определяться наряду с подвижностями противоионов неравновесными значениями диффузионного потенциала и скачков электрического потенциала на межфазных границах.

Известно, что ионообменные материалы могут эффективно использоваться в мембранном газоразделении, в частности, для выделения аммиака и кислых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ) из газовых смесей [1, 2]. В этих случаях переносимые молекулы обратимо связываются с подвижными гидратированными противоионами, а диффузионный массоперенос [2] осуществляется при перескоках молекул между сольватными оболочками противоионов, локализованных у смежных ионогенных групп ( $i$  и  $j$ ). Этот же процесс можно представить альтернативно как обмен противоионами с отличающимися сольватными оболочками между группами  $i$  и  $j$ . В частности, диффузионный перенос молекул  $\text{NH}_3$  через сульфокатионитовые ионообменные мембраны в  $\text{H}^+$ -форме альтернативно можно представить как совокупность последовательных процессов обмена ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$ ; перенос молекул  $\text{CO}_2$  через такие же мембраны, импрегнированные этилендиамином, можно связать с ионным обменом  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{OH}^-$  между группами  $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+\text{SO}_3^--\text{R}$ , где  $\text{R}$  — полимерная матрица. При таком альтернативном подходе результирующая скорость переноса молекул газа в условиях указанного антипорта должна определяться величиной диффузионного потенциала, формирующегося в ионообменной мембране, и равновесными доннановскими скачками потенциала  $\varphi_L^\circ$  и  $\varphi_R^\circ$  — соответственно на межфазных границах  $L$  (исходная газовая смесь — мембрана) и  $R$  (мембрана — результирующая газовая смесь). Скорость чисто диффузионного переноса нейтральных молекул  $\text{NH}_3$  не должна зависеть от указанных скачков потенциала.

При пропускании через мембрану электрического тока (при использовании, например, сетчатых прижимных электродов) и реализации на электродах электрических реакций окисления ионов  $\text{OH}^-$  и восстановления ионов  $\text{H}^+$  (брутто-процесс разложения воды на кислород и водород) на межфазных границах формируются неравновесные межфазные потенциалы  $\varphi_L$  и  $\varphi_R$  и изменяется диффузионный потенциал. Это может приводить к значительным изменениям скорости и избирательности рассмотренного переноса нейтральных газовых молекул через ионообменную мембрану при реализации альтернативной схемы переноса. Экспериментальное исследование электроиндуцированного переноса нейтральных молекул через ионообменные мембраны должно показать, насколько альтернативный механизм дает существенный вклад в эффективный перенос в каждом конкретном случае.

В данной работе проведено модельное рассмотрение такого электро-массопереноса и показано, что внешний электрический ток, возникающий в условиях подвода избыточной воды (при подаче на мембрану увлажненных газовых компонентов), может выступать в качестве управляющего фактора при переносе нейтральных компонентов через мембраны. Будем анализировать стационарный перенос молекул А (например,  $\text{NH}_3$ ) через катионообменную мембрану, находящуюся в смешанной  $\text{H}^+$ - и  $\text{АН}^+(\text{NH}_4^+)$ -формах [2].

Пусть координатная ось  $x$  перпендикулярна поверхности мембраны, занимающей пространство  $0 \leq x \leq d$ . Полагаем, что со стороны  $L$  границы (локализована при  $x=0$ ) на мембрану падает поток молекул газа, определяемый их парциальным давлением  $P_L$ . Поток молекул газа со стороны  $R$ -границы ( $x=d$ ) определяется давлением  $P_R$ . Перенос молекул А через мембрану в соответствии со сказанным выше является результатом встречного транспорта (антипорта) ионов  $\text{АН}^+$  и  $\text{H}^+$ . Полагаем при этом  $D_a < D_b$ , где  $D_a$  и  $D_b$  — соответственно коэффициенты диффузии ионов  $\text{АН}^+$  и  $\text{H}^+$  в мембране (очевидно, что ионы могут перемещаться в частично гидратированном состоянии). Считаем, что мембрана идеально селективна, т. е. подвижными носителями заряда в ней являются только ионы  $\text{АН}^+$  и  $\text{H}^+$ , при этом отрицательно заряженные ионогенные группы с объемной концентрацией  $\rho_0$  неподвижны.

Выражения для  $j_a$  и  $j_b$  — соответственно потоков ионов  $\text{АН}^+$  и  $\text{H}^+$  в мембране представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} j_a &= -D_a \frac{d\rho_a(x)}{dx} + \rho_a(x) D_a f, \\ j_b &= -D_b \frac{d\rho_b(x)}{dx} + \rho_b(x) D_b f, \end{aligned} \quad (1)$$

$$f = -\frac{e}{k_B T} \frac{d\varphi(x)}{dx}, \quad \rho_0 = \rho_a(x) + \rho_b(x). \quad (2)$$

Здесь  $\rho_a(x)$  и  $\rho_b(x)$  — соответственно объемные плотности подвижных частиц  $a$  ( $\text{АН}^+$ ) и  $b$  ( $\text{H}^+$ ),  $\varphi(x)$  — электрический потенциал внутри мембраны,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — величина заряда электрона,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Если обозначить через  $\varphi_L^*$  и  $\varphi_R^*$  соответственно электрические потенциалы  $L$ - и  $R$ -границ мембраны, т. е. значения потенциалов в точках  $x=0$  и  $x=d$ , то величина скачка электрического потенциала  $\psi_m$  на мембране в безразмерных единицах может быть представ-

лена следующим образом:

$$\psi_M = \frac{e}{k_B T} (\varphi_L^s - \varphi_R^s) = \frac{e}{k_B T} (\varphi_L^s - \bar{\varphi}_L) +$$

$$+ \frac{e}{k_B T} (\bar{\varphi}_L - \bar{\varphi}_R) - \frac{e}{k_B T} (\varphi_R^s - \bar{\varphi}_R) \equiv \psi_L + fd - \psi_R, \quad (3)$$

где  $\psi_L$  и  $\psi_R$  — соответственно скачки электрических потенциалов в приповерхностных областях пространственного заряда мембраны (протяженность этих областей  $\sim 1$  нм [3]);  $\bar{\varphi}_L$  и  $\bar{\varphi}_R$  — значения электрических потенциалов, характеризующие границы области электронейтральности мембраны соответственно со стороны  $L$ - и  $R$ -межфазных границ. В области электронейтральности, занимающей практически весь объем мембраны (характерные толщины обычно используемых ионообменных мембран — от 1 до 100 мкм), справедливо:  $f = \text{const}$ .

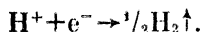
При протекании через мембрану электрического тока с плотностью  $i$  ( $i = j_a + j_b$ ) общее падение электрического напряжения на мембране будет определяться наряду с составляющей (3) величинами перенапряжений реакций на электродах. На аноде реализуется последовательность реакций.



т. е. происходит брутто-процесс разложения подводимых к поверхности анода молекул воды



с выделением  $\text{O}_2$ , инжекцией  $\text{H}^+$  в мембрану и отводом  $e^-$  в электрическую цепь. На катоде происходит восстановление подводимых из объема мембраны ионов  $\text{H}^+$

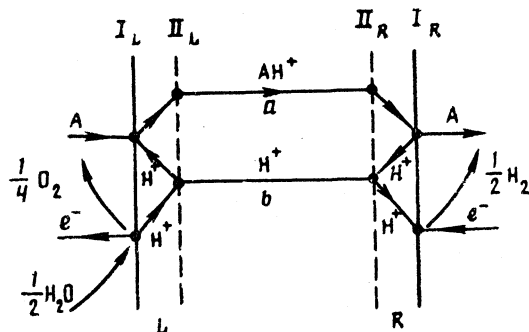


Из (1), (2) получаем

$$j_a = i_0 - \frac{D_a}{D_b - D_a} i, \quad j_b = -i_0 + \frac{D_b}{D_b - D_a} i, \quad (4)$$

$$i_0 = \frac{D_a D_b \rho_0}{D_b - D_a} j, \quad i = j_a + j_b,$$

так что задача определения величин потоков  $j_a$  и  $j_b$  при заданном значении  $i$  сводится к определению  $f = f(i; P_L, P_R)$ .



Следуя [4–6], введем (см. рисунок) совокупность граничных состояний адчастиц (тип I), характеризующихся поверхностными концентра-



циями  $n_1^{L(R)}$  и  $n_2^{L(R)}$  частиц  $a$  и  $b$  на  $L$ - ( $R$ -) границах соответственно. Тогда граничные условия (уравнения баланса) для рассматриваемой задачи в стационарном случае могут быть записаны для  $L$ -границы

$$\begin{aligned} \alpha_L P_L \rho_b(0) - (\lambda_{1a}^L + \lambda_{1b}^L) n_1^L + c_{a1}^L \rho_a(0) &= 0, \\ \lambda_{1a}^L n_1^L &= c_{a1}^L \rho_a(0) + j_a, \quad i = \lambda_{2b}^L n_2^L - c_{b2}^L \rho_b(0), \\ \lambda_{1b}^L n_1^L + \lambda_{2b}^L n_2^L &= \alpha_L P_L \rho_b(0) + c_{b2}^L \rho_b(0) + j_b; \end{aligned} \quad (5)$$

для  $R$ -границы:

$$\begin{aligned} \alpha_R P_R \rho_b(d) - (\lambda_{1a}^R + \lambda_{1b}^R) n_1^R + c_{a1}^R \rho_a(d) &= 0, \\ \lambda_{1a}^R n_1^R &= c_{a1}^R \rho_a(d) - j_a, \quad i = c_{b2}^R \rho_b(d) - \lambda_{2b}^R n_2^R, \\ \lambda_{1b}^R n_1^R + \lambda_{2b}^R n_2^R &= \alpha_R P_R \rho_b(d) + c_{b2}^R \rho_b(d) - j_b. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_{L(R)}$  — константы скорости образования частиц  $a$  в состоянии типа  $I_{L(R)}$  на  $L(R)$ -границе при взаимодействии падающего на границу потока молекул газа (определяется давлением  $P_{L(R)}$ ) и частиц  $b$ , находящихся в граничном состоянии в диффузионно-дрейфовой области (состояние типа  $II_{L(R)}$ );  $\lambda_{1b}^{L(R)}$  — константа скорости обратного процесса, т. е. распада состояния типа  $I_{L(R)}$  для частицы  $a$  на  $L(R)$ -границе с испусканием молекулы газа в  $L(R)$ -область вне мембраны и с переходом образующейся частицы  $b$  в граничное состояние типа  $II_{L(R)}$ ;  $\lambda_{1a}^{L(R)}$  и  $\lambda_{2b}^{L(R)}$  — константы скорости перехода частиц  $a$  и  $b$  из поверхностных состояний типа  $I_{L(R)}$  на  $L(R)$ -границе в соответствующие граничные состояния типа  $II_{L(R)}$  этих частиц;  $c_{a1}^{L(R)}$  и  $c_{b2}^{L(R)}$  — соответственно константы скорости обратных процессов, т. е. перехода частиц  $a$  и  $b$  из состояний типа  $II_{L(R)}$  на  $L(R)$ -границе в соответствующие состояния типа  $I_{L(R)}$ .

Полагаем, что введенные константы скорости зависят от скачков  $\psi_{L(R)}$  электрического потенциала в приповерхностных областях мембраны в соответствии с [4] (учитываем, что рассматриваются переходы однозарядных частиц  $a$  и  $b$ ):

$$\lambda_{1a}^{L(R)} = \lambda_{1a,0}^{L(R)} \exp \left\{ \zeta_{\lambda_{1a}}^{L(R)} \psi_{L(R)} - [\zeta_{\lambda_{1a}}^{L(R)}]^2 \frac{k_B T}{4Q_{\lambda_{1a}}^{L(R)}} \psi_{L(R)}^2 \right\}, \quad (7)$$

$$c_{a1}^{L(R)} = c_{a1,0}^{L(R)} \exp \left\{ -[1 - \zeta_{c_{a1}}^{L(R)}] \psi_{L(R)} - [1 - \zeta_{c_{a1}}^{L(R)}]^2 \frac{k_B T}{4Q_{c_{a1}}^{L(R)}} \psi_{L(R)}^2 \right\}, \quad (8)$$

где  $\lambda_{1a,0}^{L(R)}$  и  $c_{a1,0}^{L(R)}$  — соответственно значения констант скоростей  $\lambda_{1a}^{L(R)}$  и  $c_{a1}^{L(R)}$  при  $\psi_{L(R)} = 0$ ;  $\zeta_{\lambda_{1a}}^{L(R)}$  и  $\zeta_{c_{a1}}^{L(R)}$  — соответствующие коэффициенты, показывающие относительную долю  $\psi_{L(R)}$ , приходящуюся на область от границы раздела до области перехода (экстремума исходных потенциальных барьеров  $Q_{\lambda_{1a}}^{L(R)}$  и  $Q_{c_{a1}}^{L(R)}$ , представляющих собой соответственно величины исходных энергий активации для переходов, характеризуемых константами скорости  $\lambda_{1a}^{L(R)}$  и  $c_{a1}^{L(R)}$ ). Зависимости для  $\lambda_{1b}^{L(R)}$  и  $\lambda_{2b}^{L(R)}$  от  $\psi_{L(R)}$  аналогичны (7), для  $c_{b2}^{L(R)}$  и  $\alpha_{L(R)}$  — аналогичны (8).

Задача состоит в определении величины проходящего через мембрану потока газа

$$j(i; P_L, P_R) = \lambda_{ib}^R n_1^R - \alpha_R P_R \rho_b(d). \quad (9)$$

Разрешая систему уравнений (4)–(6), находим

$$\begin{aligned} \rho_a(0) &= (\alpha_L P_L + \kappa_L)^{-1} [\alpha_L P_L \rho_0 - (1 + \beta_L) j_a], \\ \rho_a(d) &= (\alpha_R P_R + \kappa_R)^{-1} [\alpha_R P_R \rho_0 + (1 + \beta_R) j_a], \end{aligned} \quad (10)$$

где введены обозначения

$$\kappa_{L(R)} \equiv \frac{\lambda_{ib}^{L(R)}}{\lambda_{ia}^{L(R)}} c_{a1}^{L(R)}, \quad \beta_{L(R)} \equiv \frac{\lambda_{ib}^{L(R)}}{\lambda_{ia}^{L(R)}}.$$

Подстановка (10) в (9) с учетом (5)–(6) дает очевидное

$$j = j_a. \quad (11)$$

Полагаем вначале, что в условиях равновесия, когда

$$i=0, \quad P_L = P_R = P_0, \quad j_a = j_b = 0,$$

при малых парциальных давлениях ( $\alpha_{L(R)} P_{L(R)} \ll \kappa_{L(R)}$ ) реализуется изотерма Генри

$$\rho_a(0) = \rho_a(d) = \gamma_H P_0, \quad (13)$$

где  $\gamma_H$  — константа Генри. Соотношения (12) связывают параметры граничных условий при равновесии с константами Генри

$$\alpha_{L(R)} \kappa_{L(R)}^{-1} \Big|_{i=0; P_L = P_R = P_0} = \gamma_H \quad (13)$$

и могут рассматриваться как уравнения для определения равновесных скачков потенциала  $\phi_{L(R)}^0$ .

При прохождении через мембрану результирующих потоков газа, когда  $j_a \neq 0$ , значения параметров граничных условий не равны своим равновесным значениям. Особенно это должно проявляться в случае  $i \neq 0$ , когда внешняя поляризация «навязывает» потенциал поверхности мембраны и может приводить к существенным отличиям неравновесных  $\phi_{L(R)}$  и равновесных  $\phi_{L(R)}^0$  скачков потенциала. Величины  $\psi_{L(R)} = \psi_{L(R)}(i; j_a)$  могут быть, в принципе, определены из анализа на основе (10) независимо найденных экспериментальных значений поверхностных концентраций  $\rho_a(0)$  и  $\rho_a(d)$ .

Будем рассматривать перенос молекул газа через мембрану в частном случае  $P_R = 0$  (вакуум в  $R$ -камере мембранной системы). Искомое выражение для проходящего потока  $j = j_a$  имеет вид (3), где зависимости  $f = f(i; P_L, 0)$  в соответствии с (4)–(8) находятся из трансцендентного уравнения

$$\begin{aligned} \alpha_L P_L = \frac{D_b \rho_0 f - i}{(D_b - D_a) \rho_0 f} \{ (1 + \beta_L) D_a f + (\alpha_L P_L + \kappa_L) [1 - e^{-fd} + \\ + (1 + \beta_R) D_a f \kappa_R^{-1} e^{-fd}] \}. \end{aligned} \quad (14)$$

Решения (10), (14) легко записать в некоторых частных случаях

1.  $0 < fd \ll 1$ ,

$$j = \rho_0 \alpha_L P_L \left\{ 1 + \beta_L + \frac{d}{D_a} (\alpha_L P_L + \kappa_L) [1 + (1 + \beta_R) D_a d^{-1} \kappa_R^{-1}] \right\}^{-1}, \quad (15)$$

$$2. \quad jd \gg 1, \quad (1 + \beta_L) D_a f \kappa_R^{-1} e^{-jd} \ll 1, \\ i \ll [4D_b(1 + \beta_L)(\alpha_L P_L + \kappa_L)]^{-1} D_a \rho_0 (\alpha_L P_L + D_b D_a^{-1} \kappa_L)^2, \\ j \approx i \alpha_L P_L [\alpha_L P_L + D_b D_a^{-1} \kappa_L]^{-1}, \quad (16)$$

$$3. \quad jd \ll -1, \quad |i| \gg D_b \rho_0 d^{-1}, \\ j \approx |i| \alpha_L P_L \exp\left(-\frac{|i|d}{D_b \rho_0}\right) \{(\alpha_L P_L + \kappa_L) [D_b D_a^{-1} + (1 + \beta_R) |i| \rho_0^{-1} \kappa_R^{-1}] + \\ + (1 + \beta_L) \rho_0^{-1} \kappa_L^{-1} |i| \exp(-|i|d D_b^{-1} \rho_0^{-1})\}^{-1}, \quad (17)$$

$$4. \quad e^{-jd} \ll 1, \quad |i| \ll \rho_0 D_a f_0 S_1 S_2^{-1}, \\ \Delta j \equiv j - j_0 = i \alpha_L P_L (\alpha_L P_L + \kappa_L) S_1^{-1} S_2^{-1}; \quad j_0 = D_a D_b (D_b - D_a)^{-1} \rho_0 f_0, \quad (18) \\ S_1 \equiv \alpha_L P_L + D_b D_a^{-1} \kappa_L + 2D_b f_0 (1 + \beta_L); \quad S_2 \equiv \alpha_L P_L + \kappa_L + (1 + \beta_L) D_a f_0,$$

$f_0$  — решение (14) при  $i=0$ .

Выражения (15)–(18) удобно использовать при анализе зависимостей проходящего потока молекул газа от плотности  $ei$  тока поляризации и парциального давления. Дополнительные нелинейные зависимости  $\psi_{L(R)} = \psi_{L(R)}(i; j)$  могут обуславливать сильное воздействие на массоперенос даже слабых ( $i \ll j$ ) электрических токов.

Реализация на практике анализируемых процессов мембранного газоразделения, индуцированных электрическим током, помимо некоторых конструкционных сложностей сопряжена с организацией эффективного подвода к мембране воды. Этого можно достичь при иницировании электрическим током перапорационных процессов [7, 8]. Как и в случае мембранного газоразделения для реализации электроперапорационных эффектов необходимо, чтобы переносимые через ионообменные мембраны молекулы  $s$  обратимо связывались с сольватной оболочкой противоионов. Тогда перенос молекул воды через сульфокатионитовые мембраны может частично реализоваться при обмене ионов  $[H^+ \cdot nH_2O]$  и  $[H^+ \cdot (n-1)H_2O]$  между смежными функциональными группами, перенос молекул этанола — при обмене ионов  $[H^+ \cdot nH_2O \cdot C_2H_5OH]$  и  $[H^+ \cdot nH_2O]$ , молекул  $NH_3$  на аммиачной воды [2] — при обмене  $NH_4^+$  и  $H^+$  (как в рассмотренном выше примере).

#### Список литературы

1. Membrane Technology in the Chemical Industry. Economic Commission for Europe. Geneva. N. Y.: United Nations, 1990. P. 47–67.
2. Timashev S., Vorobijev A., Kirichenko V. et al. // J. Membrane Science. 1991. V. 59. P. 117.
3. Bobreshova O. V., Kulintsov P. J., Timashev S. F. // J. Membrane Science. 1990. V. 48. P. 221.
4. Тимашев С. Ф. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 1739; 1983. Т. 57. С. 68.
5. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых процессов. М.: Химия, 1986.
6. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
7. Cobasso I., Liu Z. Z., Mackenzie T. // J. Membrane Science. 1986. V. 28. P. 109.
8. Wenzlaff A., Bøddeker K. W., Hattenback K. // Ibid. 1985. V. 22. P. 333.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила в редакцию  
5.VII.1990

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

© 1991 г.

*Загнитко А. В., Ролдугин С. И., Никулин Е. А.*

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИФФУЗИОННУЮ ЗАРЯДКУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОНАМИ

Исследована униполярная зарядка аэрозольных частиц радиусом от 0,003 до 0,18 мкм электронами в атмосфере азота, аргона, гелия и неона при напряженности внешнего электрического поля  $E=50\div 650$  В/см. Показано, что величины среднего заряда и доли незаряженных частиц существенно зависят от напряженности поля и типа газа.

В работах [1, 2] были представлены результаты исследований униполярной зарядки аэрозольных частиц радиусом  $r=0,3\div 1,6$  мкм в гелии, аргоне и азоте при  $E\leq 4000$  В/см, из которых следует, что кинетика зарядки частиц электронами обладает рядом принципиальных особенностей по сравнению с кинетикой их зарядки тепловыми ионами. Эти особенности определяются главным образом существенным различием масс электронов и молекул нейтрального компонента газа, что затрудняет обмен энергией между ними и обуславливает значительное различие температур электронов  $T_e$  и молекул при малой степени ионизации газа. В результате дрейфовый механизм зарядки субмикронных аэрозольных частиц [3] практически не влияет на величину их среднего заряда  $q_e$ , кинетика зарядки определяется значением диффузионного потока нетепловых электронов на поверхности частицы, величина  $q_e$  существенно зависит от напряженности поля  $E$ , типа газа и от вероятности неупругого рассеяния электронов аэрозольной частицей. Полученные в [2] теоретические формулы для  $q_e$  справедливы для переходного режима зарядки, т. е. когда число Кнудсена  $Kn_e=\lambda_e/r\sim 1$  ( $\lambda_e$  — длина свободного пробега электронов).

Для свободно-молекулярного режима зарядки ( $Kn_e\rightarrow\infty$ ) расчет кинетики захвата нетепловых электронов достаточно очевиден, и зависимость величины заряда частицы  $q_e$  от времени  $t$  может быть выражена простой формулой:

$$q_e = \frac{kT_e r}{e^2} \ln(1+8\alpha\sigma_e t r/\lambda_e), \quad (1)$$

где заряд  $q_e$  выражен в единицах заряда электрона  $e=4,8 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ; размерность  $r$  и  $\lambda_e$  — см;  $k=1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К — постоянная Больцмана,  $T_e$  — температура электронов, К;  $\alpha$  — коэффициент «конденсации» энергии электронов, равный доле электронов, захватываемых при столкновении с частицей, т. е. параметр, характеризующий возможность неполной аккумуляции («конденсации») электронов на поверхности частицы вследствие их слабого обмена энергией с молекулами поверхности (при выводе формулы (1) влияние зеркальных сил на скорость захвата электронов не учитывалось).

Процесс захвата электронов, как и газовых ионов, имеет стохастическую природу и определяется статистическими флуктуациями в потоке электронов на ее поверхность, поэтому величины зарядов монодисперсных аэрозольных частиц будут характеризоваться некоторым распределением  $x_q$  ( $q=1, 2, \dots$ ). Для первоначально незаряженного аэрозоля кинетика униполярной зарядки облака монодисперсных частиц описывается следующей системой разностно-дифференциальных уравнений [4, 5]

$$dx_0/dt = -z_0 x_0, \quad dx_q/dt = z_{q-1} x_{q-1} - z_q x_q, \quad q \geq 1, \quad (2)$$

с граничными условиями:  $x_0(t=0)=1$ ,  $x_q(t=0)=0$ , где  $z_q$  — поток электронов на частицу с зарядом  $q_e$ ;  $x_0$  — доля незаряженных частиц;  $x_q$  — доля заряженных частиц с зарядом  $q_e$ .

Из решения системы уравнений (2) следует [4, 5], что

$$x_0 = \exp(-z_0 t). \quad (3)$$

При этом для свободно-молекулярного режима зарядки поток электронов на незаряженную частицу имеем

$$z_0 = (kT_e/e^2) 8\alpha\sigma_e r^2 / \lambda_e. \quad (4)$$

Экспериментальные данные по зарядке аэрозольных частиц нетепловыми электронами при  $\lambda_e \gg r$  в литературе, по-видимому, отсутствуют [1, 2, 6, 7]. В данной работе приводятся данные по измерению среднего заряда высокодисперсных частиц ( $r \leq 0,1$  мкм) и результаты опытов по изучению влияния электрического поля на величину доли незаряженных амикроскопических частиц ( $r \leq 0,01$  мкм) в электроположительных газах при  $Kn_e \gg 1$ . Полученные результаты сравниваются с теорией диффузионной зарядки аэрозольных частиц электронами в свободно-молекулярном режиме.

Экспериментальное изучение зарядки высокодисперсных частиц проводили в азоте особой чистоты, гелии, аргоне и неоне при нормальных условиях ( $T=296$  К). Частицы с  $r \geq 0,07$  мкм получали при конденсации пересыщенных паров дибutilфталата (ДБФ) на ядрах хлористого натрия в генераторе аэрозоля КУСТ [8]. Аэрозоль с  $r \leq 0,05$  мкм создавали путем смешения горячего потока газа, насыщенного парами хлористого натрия при  $T=800 \div 1200$  К, с потоком холодного газа. Размер частиц ДБФ определяли по величине дефекта поляризации, измеренного фотометром ФАН, а хлористого натрия — диффузионным методом по величине проскока аэрозоля через веерный фильтр [9]. При расчете  $r$  по измеренной величине коэффициента диффузии частиц необходимо знать фактор скольжения газа, который выражается эмпирической формулой Милликена [10]:

$$C = 1 + (\lambda/r) [A + Q \exp(-\gamma r/\lambda)],$$

где  $A=1,246$ ,  $Q=0,42$  и  $\gamma=0,87$  — коэффициенты, определенные в опытах

Милликена с масляными каплями в воздухе при нормальных условиях;  $\lambda = 6,53 \cdot 10^{-6}$  см и  $\eta = 1,83 \cdot 10^{-4}$  П — длина свободного пробега молекул и вязкость воздуха.

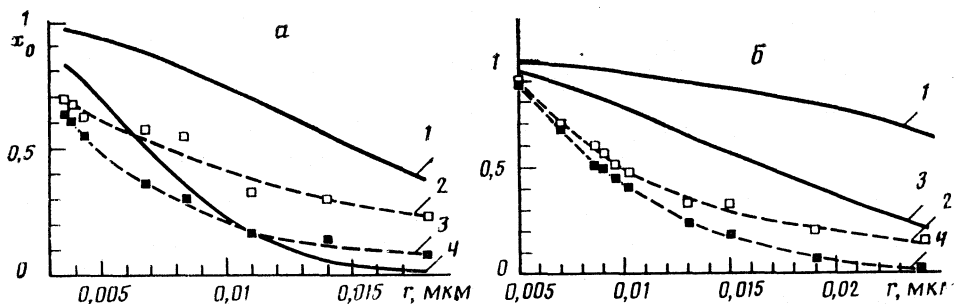
В [11] измерен фактор скольжения газа в Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> для частиц масла и показано, что параметры  $A$  и  $Q$  слабо зависят от типа газа и близки к их значениям для воздуха, но величины  $\gamma$  могут существенно различаться для разных газов. В наших расчетах  $r$  значения  $A$ ,  $Q$  и  $\gamma$  принимались независимыми от типа газа следующих величин  $\lambda$  и  $\eta$  [12, 13]:

Газ	He	Ar	Ne	N <sub>2</sub>
$\lambda \cdot 10^6$ , см	18,8	6,78	13,2	6,43
$\eta \cdot 10^4$ , П	1,96	2,24	3,12	1,78

Для зарядки аэрозоля использовали два зарядных устройства А и Б. В заряднике А ионизация газа осуществлялась с помощью коронного разряда, а в Б — под действием альфа-частиц от радиоактивного (р/а) источника <sup>239</sup>Pu. В обоих устройствах для устранения потерь заряженных частиц струя аэрозоля в зоне зарядки обдувалась потоком фильтрованного газа. Скорость течения и время зарядки частиц в устройстве А составляли 1 м/с и 0,11 с, а в Б — 0,1 м/с и 0,4 с. Схемы аэрозольных устройств и их рабочие характеристики приведены в [2] (ширина зоны зарядки и диаметр ввода аэрозоля в устройстве Б составляли 1,5 и 0,8 см, т. е. были несколько меньше, чем в [2, рис. 1]). Проводимость газа в зоне зарядки зависела от типа газа, наличия примесей и значения  $E$ , а также от напряженности поля в зоне коронного разряда и зоне ионизации газа альфа-частицами.

В каждом опыте проводимость  $\sigma_e$  поддерживали постоянной за счет создания постоянной плотности тока электронов в зоне зарядки частиц  $j_e = \sigma_e E$  [2]. Из зарядного устройства поток аэрозоля поступал либо на фильтр, соединенный с электрометром для определения суммарного тока переноса частиц  $I_n$ , либо в кювету, где ультрамикроскопическим способом измеряли размеры и заряды отдельных частиц, предварительно укрупненных после зарядника в парах ДБФ в генераторе КУСТ до  $r > 0,5$  мкм. Долю незаряженных микроскопических частиц  $x_0$  определяли путем пропускания потока аэрозоля после зарядника через плоский конденсатор с последующим фотометрированием потока частиц, предварительно укрупненных в парах ДБФ в генераторе КУСТ до  $r \approx 0,1 \div 0,2$  мкм. При этом учитывали осаждение частиц в зоне зарядки под действием электрического поля. Методика измерения  $q_e$  и  $x_0$  описана в [14].

Отметим, что при измерении доли незаряженных частиц хлористого натрия в N<sub>2</sub> и He после многократного резкого включения и выключения напряжения  $V$  на коронирующем проволочном электроде наблюдалось интенсивное образование амикроскопических аэрозольных частиц со средним радиусом от 0,004 до 0,006 мкм, а при плавном изменении  $V$  фоновые частицы аэрозоля, как правило, не регистрировались. В Ar и Ne образование столь мелких частиц имело место независимо от способа изменения  $V$ . Кроме того в неоне часто возникал пробой с характерным красно-оранжевым цветом в зоне зарядки, и соответственно наблюдалось интенсивное образование амикроскопических частиц. Величина среднего размера и концентрация частиц зависела от значения  $V$  и плотности тока коронного разряда  $I_k$ . Образующиеся частицы были частично униполярно заряжены, однако величина их тока переноса была существенно меньше, чем в случае высокодисперсного аэрозоля при изучении влияния электрического



Экспериментальные и теоретические значения доли незаряженных частиц  $x_0$  в зависимости от  $r$  при  $E=51,5$  (1, 2) и 206 В/см (3, 4); а – зарядка в устройстве с коронным разрядом в азоте при  $\sigma_e t = 1,46 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}$ ; б – зарядка в устройстве с альфа-источником в аргоне при  $\sigma_e t = 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}$ . Пунктирные линии проведены по экспериментальным точкам, сплошные – расчет по (3) и (4) при  $\alpha=0,28$  и  $0,013$  для азота и аргона соответственно

поля на зарядку частиц с  $r \geq 0,03$  мкм. При зарядке аэрозоля электронами в устройстве с р/а-источником фоновые частицы как правило не регистрировались.

На рисунке приведены экспериментальные и теоретические зависимости доли незаряженных частиц  $x_0$  от  $r$  в азоте и аргоне при  $E=51,5$  и 206 В/см. При вычислении  $x_0$  необходимо знать коэффициент аккомодации энергии электронов на поверхности частицы. В [2] было определено, что при  $E=83,5$  В/см величина  $\alpha=0,013$  и  $0,28$  в аргоне и азоте соответственно, и отмечено, что в общем случае коэффициент аккомодации должен возрастать (уменьшаться) при уменьшении (увеличении) напряженности внешнего электрического поля в зоне зарядки частиц. Тем не менее, ввиду отсутствия других данных приведенные значения коэффициента аккомодации были использованы в расчетах. Как видно из представленных на рисунке данных, величина  $x_0$  зависит от типа газа и уменьшается с ростом размера частиц и напряженности электрического поля (см. табл. 1). Превышение теоретических значений над экспериментальными, по-видимому, обусловлено тем, что при вычислении  $x_0$  не учитывались зеркальные силы, которые, как известно [5, 15], существенно влияют на скорость зарядки микроскопического аэрозоля в слабоионизированном газе.

Таблица 1

Рассчитанные по формулам (3), (4) и измеренные (в скобках) значения  $x_0$  при различных значениях  $r$  и  $E$

E, В/см	Расчет		Опыт	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	$r=0,0042$ мкм		$r=0,018$ мкм	
51,5	0,947	0,66	0,367	0,23
103	0,884	0,61	0,104	0,14
206	0,768	0,58	0,008	0,067
412	0,608	0,56	0,00011	—
642	0,480	0,54	0,0000014	—

Примечание. Частицы заряжали в азоте в устройстве с коронным разрядом при  $\sigma_e t = 1,46 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}$  ( $\alpha=0,28$ ).

Измеренные и рассчитанные по формулам (3), (4) при  $\alpha=0,5$  значения  $x_0$  в гелии и неоне при различных значениях  $r$  и  $E$  (В/см)

$r$ , мкм	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	$r$ , мкм	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	He, $E=51,5$		He, $E=206$			Ne, $E=51,5$		Ne, $E=206$	
0,0030	0,990	0,31	0,958	0,18	0,0060	0,669	0,32	0,226	0,23
0,0043	0,975	0,23	0,916	0,15	0,0064	0,633	0,30	0,184	0,19
0,0049	0,968	0,24	0,892	0,15	0,0071	0,569	0,19	0,125	0,08
0,0053	0,963	0,19	0,875	0,13	0,0077	0,516	0,14	0,086	0,065
0,0071	0,934	0,26	0,787	0,15	0,0100	0,327	0,06	0,016	0,015
0,0085	0,907	0,21	0,709	0,13					
0,0098	0,879	0,20	0,634	—					

Примечание. Частицы в неоне заряжали в устройстве с р/а-источником, в гелии — с коронным разрядом. В гелии  $\sigma_c t = 2,4 \cdot 10^{-10}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ с, в неоне —  $\sigma_c t = 10^{-9}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ с.

Аналогичные зависимости величин  $x_0$  от  $r$  и  $E$  были установлены и при изучении зарядки нетепловыми электронами амикроскопических частиц в гелии и неоне. Провести строгое сравнение экспериментальных и теоретических данных в настоящее время затруднительно, поскольку неизвестны значения параметра  $\alpha$  в этих газах. Некоторые экспериментальные данные и сравнение их с теоретическими при  $\alpha=0,5$  приведены в табл. 2. Интересно отметить, что значения  $x_0$  для частиц, заряжаемых электронами в гелии и азоте, были больше, чем для частиц, заряжаемых униполярными ионами при  $\sigma_c t = \sigma_c t \leq 2 \cdot 10^{-10}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ с и  $E \leq 100$  В/см, т. е. в этих газах амикроскопические частицы более эффективно захватывают ионы, чем нетепловые электроны при небольших значениях  $E$  и  $\sigma_c t = \sigma_c t$ . Изменение  $E=100 \div 650$  В/см не влияло на долю частиц, заряжаемых униполярными ионами, что согласуется с ранее полученными результатами для воздуха [14].

Анализ приведенных результатов показывает, что с уменьшением  $r$  влияние поля на зарядку амикроскопических частиц уменьшается. Для высокодисперсных частиц, как и для более крупных частиц [2], небольшое изменение  $E$  существенно влияет на величину их заряда. Например,

Таблица 3

Измеренные и рассчитанные по формуле (1) средние значения  $q_e$  высокодисперсных частиц в аргоне и азоте

$r$ , мкм	(1)	Опыт	(1)	Опыт	(1)	Опыт
	Ar, $E=51,5$ В/см		N <sub>2</sub> , $E=51,5$ В/см		N <sub>2</sub> , $E=206$ В/см	
0,022	0,36	—	0,93	—	3,88	—
0,075	4,2	9,8	6,5	11	24,7	24
0,115	9,9	—	12	17	44,8	40
0,180	24,2	30,2	22,5	27,3	82,2	82,9

Примечание. Зарядку частиц в аргоне осуществляли в устройстве с р/а-источником, а в азоте — с коронным разрядом. В аргоне  $\sigma_c t = 10^{-9}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ с,  $\alpha=0,013$ ; в азоте  $\sigma_c t = 1,46 \cdot 10^{-9}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ с,  $\alpha=0,28$ .



измеренное отношение токов переноса (зарядов)  $\beta$  частиц с  $r \approx 0,03 \div 0,2$  мкм, заряжаемых при  $E=206$  и  $51,5$  В/см и  $\sigma_e t = \text{const} \sim 10^{-9}$  Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ ·с, составляло  $\approx 2-2,8$  в  $N_2$ ,  $2-3$  в  $He$ ,  $3-4$  в  $Ag$  и  $3-5$  в  $Ne$ , что согласуется с теоретическими оценками по формуле (1), т. е. с отношением энергий электронов при данных значениях  $E$ . В табл. 3 приведены измеренные и рассчитанные по формуле (1) величины среднего заряда высокодисперсных частиц в аргоне и азоте при  $E=51,5$  и  $206$  В/см (величины  $q_e$  в  $He$  и  $Ne$  измерить не удалось вследствие конвекции в ультрамикроскопической кювете). Как видно из представленных в этой таблице данных, экспериментальные и теоретические результаты удовлетворительно совпадают.

В заключение укажем, что анализ данных о влиянии электрического поля с небольшой напряженностью на зарядку высокодисперсных частиц в слабоионизированных электроположительных газах, а также большие величины среднего заряда частиц и соответственно электрической подвижности по сравнению с аналогичными значениями для частиц, заряжаемых униполярными ионами, позволяет сделать вывод о возможности осуществления эффективного и достаточно безопасного воздействия на высокодисперсные частицы и таким образом способствовать решению целого ряда задач электронно-ионной технологии (создание островковых пленок, электрофильтрация газов, детектирование малых концентраций частиц и т. д.).

#### Список литературы

1. Загнитко А. В., Курш А. А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1379.
2. Загнитко А. В., Курш А. А., Ролдугин В. И. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1603.
3. Pauthenier M., Moreau-Hanot M. // J. Phys. Radium. 1932. V. 3. Ser. 7. P. 590.
4. Boisdron T., Brock J. R. // J. Atmospheric Environment. 1970. V. 4. P. 35.
5. Натансон Г. Л. // Журн. техн. физики. 1960. Т. 30. С. 573.
6. Dubard J. I., McDonald J. R., Sparks L. E. // J. Aerosol Sci. 1983. V. 14. No. 1. P. 5.
7. O'Hara D. B., Clements J. S., Finney W. C., Davis R. H. // Aerosol Particles Charging by Free Electrons. Second International Aerosol Conference. West Berlin, September 22-26. 1986.
8. Козан Я. Н., Бурнашева З. А. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2630.
9. Курш А. А., Загнитко А. В., Чечуев П. В. // Там же. 1981. Т. 55. № 12. С. 3034.
10. Millikan R. A. // Phys. Rev. 1923. V. 21. No. 3. P. 217.
11. Schmitt K. H. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14a. No. 10. S. 870.
12. Handbook of chemistry and Physics. 31 ed. Cleveland Ohio. Chemical Rubber Publishing company, 1949. P. 1709, 1764.
13. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959. С. 96.
14. Kirsch A. A., Zagnit'ko A. V. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. No. 1. P. 111.
15. Fuchs N. A. // Geofisica Pura E. Applicata. 1963/III. V. 56. P. 185.

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова  
Москва

Поступила в редакцию  
20.XI.1990

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 577.156

© 1991 г.

*Воронина О. Л., Тарасова Е. А., Теленнева В. И.,  
Чухрай Е. С., Полтораки О. М.*

**НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ АССОЦИАЦИИ — ДИССОЦИАЦИИ  
ГЛУТАМАТДЕГИДРОГЕНАЗЫ ИЗ ПЕЧЕНИ БЫКА**

Исследованы процессы ассоциации и диссоциации глутаматдегидрогеназы из печени быка. Показано, что фермент образует неограниченные линейные ассоциаты с активной концевой субъединицей при концентрации белка менее 100 мкг/мл. Описан процесс термоинактивации глутаматдегидрогеназы. Установлено, что гексамер фермента при температурном воздействии может диссоциировать как на тримеры, так и на димеры, тримеры глутаматдегидрогеназы активны и достаточно стабильны.

Одной из актуальных задач энзимологии в настоящее время является изучение взаимодействия ферментов различных путей метаболизма. Ранее мы описали процессы комплексообразования между глутаматдегидрогеназой (ГлуДГ) и НАД-киназой [1]. Однако дальнейшее изучение взаимодействия ферментов требовало применения нового подхода, позволяющего наблюдать за динамикой процесса и учитывать изменение олигомерного состояния ферментов под влиянием метаболитов.

На наш взгляд, большую помощь в решении поставленных задач могут оказать методические подходы к анализу кинетического поведения белков и математический аппарат, разработанные в рамках теории равновесных каталитических комплексов О. М. Полтораком [2, 3] и в теории диссоциативной термоинактивации О. М. Полтораком и Е. С. Чухрай [4]. Применение указанных теорий помогает не только установить модель ассоциации белка в растворе и рассчитать константы процессов ассоциации, диссоциации, денатурации, но и дает возможность количественно оценить набор олигомерных форм в используемом препарате фермента.

Изучение комплекса ГлуДГ и НАД-киназы не случайно было начато с исследования ГлуДГ, как с наиболее сложно организованного фермента. Ряд аспектов поведения этого белка в растворе рассмотрен уже достаточно глубоко с помощью различных физико-химических методов. Однако процессы ассоциации — диссоциации не получили математической оценки, к тому же сведения об активности той или иной олигомерной формы и об

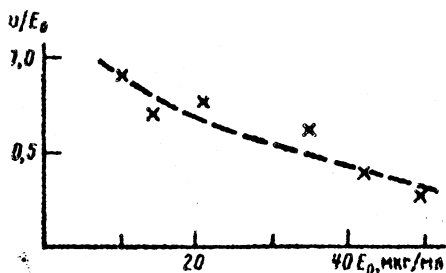


Рис. 1

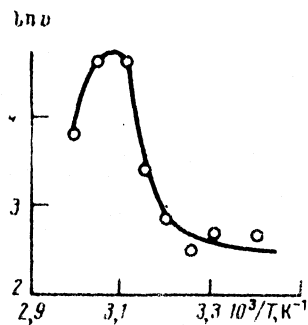


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной активности от концентрации белка в пробе

Рис. 2. Температурная зависимость активности препарата ГлудГ в присутствии 2-оксоглутарата

активности тримера противоречивы и нуждаются в дальнейшем уточнении.

Настоящая работа посвящена изучению процессов ассоциации — диссоциации ГлудГ, особое внимание уделяется выяснению вопроса о том, обладает ли тримерная форма фермента каталитической активностью.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали коммерческий препарат ГлудГ из печени быка фирмы «Fergak» (препарат хранили в 50%-ном глицерине при концентрации белка 10 мг/мл). Определение активности ГлудГ проводили в реакционной среде следующего состава: 0,1 М калий-фосфатный буфер (КФБ), pH 7,8; 0,1 мМ НАДФ-Н, 50 мМ  $NH_4Cl$ , 0,3 мМ 2-оксоглутарат, ГлудГ 10–100 мкг/мл. Активность определяли по скорости изменения поглощения НАДФ-Н при 340 нм. Регистрацию проводили на спектрофотометре «PUE Unicam 1700». Концентрацию ГлудГ в растворе определяли спектрофотометрически, принимая коэффициент поглощения при 280 нм равным  $0,97 \text{ (см} \cdot \text{мг/мл)}^{-1}$  [5].

Диссоциативную термоинактивацию осуществляли следующим образом. ГлудГ разводили в 0,1 М КФБ, pH 7,8, содержащем 0,3 мМ 2-оксоглутарата и 0,1 мМ НАДФ-Н, до концентрации 20 мкг/мл и выдерживали в течение 30 мин при  $4^\circ C$ . Затем отбирали пробы объемом 1 мл, инкубировали при заданной температуре в течение определенного интервала времени и измеряли активность фермента при температуре инкубации.

Жидкостная хроматография высокого давления (ЖХВД). Разделение молекулярных форм ГлудГ проводили на колонке 7,5 мм×60 см (TSK GEL 4000 SW) под давлением 30 кг/см<sup>2</sup> со скоростью 1 мл/мин при комнатной температуре. Колонку уравнивали 0,1 М КФБ, pH 7,2. Препарат ГлудГ разводили до концентрации 20 мкг/мл 0,3 мМ раствором 2-оксоглутарата в 0,1 М КФБ, pH 7,2 и наносили на колонку в объеме 100 мкл. В качестве стандартов для калибровки колонки использовали альдозазу ( $M_r=160\,000$ ) и ферритин: тетрамер (364 000) и димер (182 000).

### Обсуждение результатов

Для решения вопроса о модели ассоциации ГлудГ мы исследовали зависимость удельной активности ГлудГ от концентрации белка. Как можно видеть на рис. 1, экспериментальные точки ложатся на ниспадающую кривую. Для такого типа кривых, которые встречаются наиболее часто при описании белков, способных к ассоциации, в рамках теории равновесных каталитических комплексов разработан критерияльный фильтр. Он позволяет выбрать механизм ассоциации белка на основе

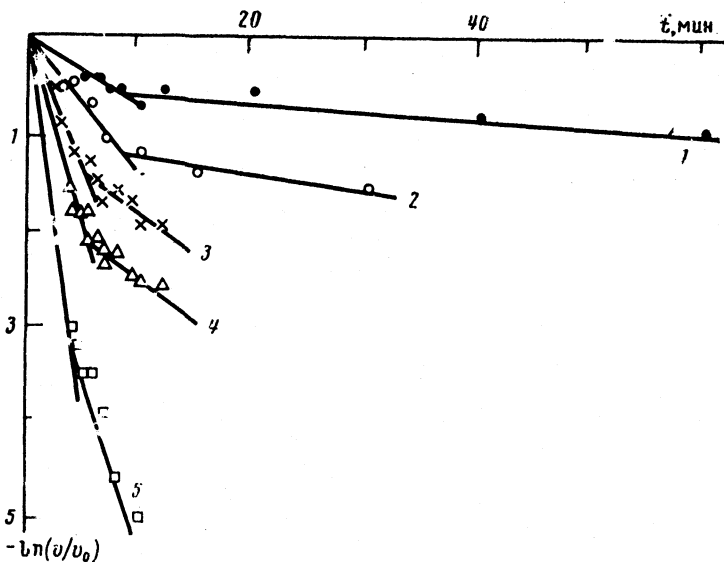


Рис. 3. Кинетика термоинактивации ГлуДГ в присутствии 2-оксоглутарата при различных температурах: 1 — 35,0; 2 — 40,0; 3 — 43, 4 — 45,0; 5 — 47,8° С

анализа экспериментальных данных в координатах  $v(v/E_0^{1/2})$ . Для ГлуДГ указанная зависимость имеет вид кривой, стремящейся к насыщению, что соответствует двум типам ассоциации [6]: 1) обратимая димеризация  $E_1 \rightleftharpoons E_2$ , где димер менее активен, чем мономер; 2) неограниченная линейная ассоциация, когда активны мономер и концевая субъединица ассоциата.

Из литературы известно, что ГлуДГ, действительно, образует ассоциаты неограниченной длины, молекулярная масса которых может достигать 2 млн дальтон [7]. Тогда поведение ГлуДГ в растворе отражает, по-видимому, вторая модель ассоциации. В таком случае зависимость активности фермента от концентрации белка будет иметь следующий вид:

$$E_0/v = 1/k_{\text{кат}} + (K_{\text{асс}}/k_{\text{кат}})v. \quad (1)$$

Следует отметить, что при описании ассоциации ГлуДГ мономером принято называть активный гексамер фермента [7]. Тогда исходя из уравнения (1) можно вычислить  $K_{\text{асс}}$  гексамеров ГлуДГ. Для исследованного препарата ГлуДГ значение  $K_{\text{асс}}$  составило  $1,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ .

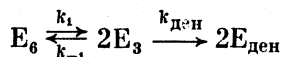
Анализируя полученные данные, можно отметить следующие преимущества теории равновесных каталитических комплексов при описании процессов ассоциации белков: во-первых, использование критерияльного фильтра позволяет выбрать модель ассоциации, на основании которой можно произвести расчет констант процесса, что значительно упрощает исследование. Так, рассчитанное нами значение  $K_{\text{асс}}$  ( $1,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) соответствует полученному более трудоемким способом при анализе поведения ГлуДГ методом светорассеяния ( $1,1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  [8]). Как отмечали авторы, величина  $K_{\text{асс}}$  была определена преимущественно для первого этапа гексамер — два гексамера.

Во-вторых, использование кинетического метода позволяет наблюдать ассоциацию уже при низких концентрациях белка (в нашем случае — 20–100 мкг/мл), тогда как при исследовании фермента методом светорассеяния и другими отмечалось, что процесс полимеризации ГлудГ возможен только при концентрации белка выше 100 мкг/мл [7].

Многообразие олигомерных состояний ГлудГ не исчерпывается неограниченным линейным ассоциатом и гексамером. Гексамер может диссоциировать, образуя формы меньшей степени ассоциации. Для изучения процессов диссоциации ГлудГ мы использовали метод диссоциативной термоинактивации [9]. С целью подбора оптимальной температуры проведения эксперимента мы исследовали температурную зависимость активности ГлудГ (рис. 2). Как видно из рисунка, активность фермента возрастает с повышением температуры, достигает максимума при 50–55°С, затем падает. Исходя из полученных данных мы выбрали наиболее информативный интервал температур (35–48°С) для изучения термоинактивации ГлудГ.

Следующим этапом нашей работы было исследование кинетики термоинактивации ГлудГ при разных температурах. Полученные кривые термоинактивации (рис. 3) не линеаризуются в полулгарифмических координатах, а имеют характерный для двустадийного механизма термоинактивации вид кривой с изломом. Начальный участок до точки излома отражает денатурацию субъединиц. В точке излома наблюдается равновесное распределение олигомерных форм белка при данной температуре. Как видно из рис. 3, с увеличением температуры меняется соотношение скоростей процессов диссоциации и денатурации. Если при 35°С белок денатурирует медленно, то при 47,8°С процессы денатурации и диссоциации кинетически почти неразличимы.

Анализ кинетических кривых термоинактивации позволяет рассчитать элементарные константы скорости диссоциации  $k_1$  и  $k_{-1}$ , константу равновесия диссоциации  $K_{\text{дис}}$ , а также константу скорости денатурации  $k_{\text{ден}}$ . Для расчета констант мы воспользовались уравнениями, предложенными в работе [9] в рамках теории диссоциативной термоинактивации. Для рассматриваемой модели диссоциации



уравнения имеют следующий вид:

$$K_{\text{дис}} = 4E_0(v_0 - v_1)^2 / v_0 v_1, \quad (2)$$

$$F(v) = 2(v/v_0) - 1/2(v/v_0)^2 = 3/2 - k_1 t, \quad (3)$$

$$k_{\text{ден}} = k_{\text{эф}}(v_0 + v_1) / 2(v_0 - v_1). \quad (4)$$

Здесь  $k_{\text{эф}}$  — наклон полулгарифмической аноморфозы кинетической кривой в точке перегиба, лежащей вблизи  $t = \tau$ , правее точки излома. Расчет  $k_{-1}$  проводили по формуле  $K_{\text{дис}} = k_1 / k_{-1}$ , для определения  $k_1$  использовали графический способ. Полученные значения констант представлены в таблице.

Ранее анализ процесса диссоциации ГлудГ был проведен с помощью метода светорассеяния в работе [10]. Авторы рассчитали свободную энергию диссоциации гексамера фермента на тримеры при 25°С:  $G^\circ = -12,7 \pm 0,3$  ккал/моль. Поскольку  $G^\circ = -RT \ln K'_{\text{дис}}$ , то  $K_{\text{дис}} = 4,5 \cdot 10^{-19}$  М. Как видно из таблицы, величина  $K_{\text{дис}}$ , рассчитанная нами, составляет

**Значения кинетических параметров при диссоциативной  
термоинактивации ГлудГ**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{дис}}, \text{M}$	$k_{\text{ден}}, \text{мин}^{-1}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_{-1}, \text{мин}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$
35,0	$9,5 \cdot 10^{-9}$	0,01	0,06	$6,3 \cdot 10^6$
40,0	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,02	0,17	$5,9 \cdot 10^5$
43,0	$4,6 \cdot 10^{-7}$	0,10	0,31	$6,7 \cdot 10^5$
45,0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,12	0,43	$3,6 \cdot 10^5$
47,8	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,19	0,69	$4,6 \cdot 10^4$
4,0	$5,2 \cdot 10^{-17}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{12}$
25,0	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^8$

*Примечание.* При 4 и 25° С константы рассчитаны путем экстраполяции.

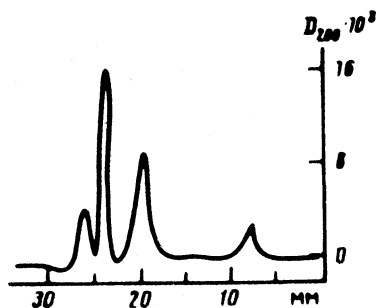
$2,1 \cdot 10^{-11}$  М. Таким образом, можно констатировать, что значения  $K_{\text{дис}}$ , полученные разными методами, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

Известно, что гексамер ГлудГ может быть представлен в виде структуры, состоящей из двух эквивалентных тримеров ( $2a_3$ ) или трех эквивалентных димеров ( $3a_2$ ). При этом субъединицы в составе тримеров  $a_3$  взаимодействуют посредством гетерологических контактов, а в составе димеров — последствием изоологических контактов [11]. В работе [12] было показано, что в присутствии  $2 \cdot 10^{-4}$  М НАД·Н и  $5 \cdot 10^{-3}$  М 2-оксоглутарата изоологические контакты в гексамере ГлудГ ослабляются, что обуславливает диссоциацию белка на тримеры при обработке мочевиной.

В нашем случае эксперименту по термоинактивации ГлудГ предшествовала инкубация фермента с НАД·Н и 2-оксоглутаратом, а денатурирующее воздействие на фермент оказывала температура. Поэтому модель диссоциации фермента, выбранная в рамках теории диссоциативной термоинактивации, полностью соответствует схеме диссоциации ГлудГ, предложенной в работе [12].

Таким образом, ГлудГ под воздействием температуры диссоциирует на тримеры. На рис. 3 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических

Рис. 4. Разделение олигомерных форм ГлудГ, образующихся при диссоциации гексамера, с помощью ЖХВД



кривых термоинактивации ГлудГ. Как видно из рисунка, полулогарифмические анаморфозы имеют две прямолинейные асимптоты, что на основе теории диссоциативной термоинактивации позволяет предположить наличие активности у формы  $E_3$ . Для проверки данного предположения мы провели анализ препаратов ГлудГ с помощью ЖХВД. Кривая элюции фермента, предварительно прогретого в течение 5 мин при 43° С, изображена на рис. 4. Как можно видеть, препарат ГлудГ представлен несколькими молекулярными формами: гекса-, три-, ди- и мономером. Поскольку, как отмечалось выше, ГлудГ может диссоциировать и на димеры, то мы полагаем, что димеры образовывались непосредственно из гексамеров, тем более что в работе [13] было показано, что тример ГлудГ распадается на мономеры, минуя промежуточную стадию димер + моно-

мер. Таким образом, появление мономерной формы на кривой элюции может быть результатом дальнейшего распада тримера.

Мы определили активность всех указанных форм. Результаты исследования показали, что активен только тример, его активность составляет 35% от активности исходного препарата ГлудГ. Кроме того, нам удалось показать, что тример ГлудГ достаточно стабилен: если через 5 мин после начала прогревания активность тримера составляла 35% от исходной, то через 15 мин наблюдалось увеличение доли активности во фракции тримера до 44%. Далее в течение 90 мин прогревания активность тримера сохранялась на уровне 29% от исходной и лишь на 120 мин падала до 15%, что сопровождалось уменьшением доли тримера.

Вопрос об активности тримера давно дискутируется в литературе. Наличие активности у тримера ГлудГ подтверждают лишь две сравнительно недавно вышедшие работы. В одной из них [14] активность тримерной формы ГлудГ предполагалась у препарата, исследованного в присутствии различных концентраций гуанидинхлорида. Параллельно определению активности измерялось светорассеяние препаратов ГлудГ для оценки молекулярной массы преобладающей формы фермента. Во втором случае [12] анализировалась иммобилизованная ГлудГ. Мы же впервые показали, что активность проявляет интактный тример, а также установили его достаточную стабильность при температурном воздействии.

#### Список литературы

1. Телепнева В. И., Воронина О. Л., Бульгина Е. Р. // Биохимия. 1989. Т. 54. № 9, С. 1422.
2. Полторак О. М., Прякин А. Н., Чухрай Е. С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 125.
3. Полторак О. М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 10. С. 2544.
4. Полторак О. М., Чухрай Е. С. // Современные проблемы биокинетики / Под ред. С. Д. Варфоломеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 119–149.
5. Olson J. A., Anfinsen C. B. // J. Biol. Chem. 1952. V. 197. № 1. P. 67.
6. Чухрай Е. С. Проблемы межбелковых взаимодействий в явлениях адсорбции, катализа и термоинактивации ферментов: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1981. 377 с.
7. Smith E. L., Austen B. N., Blumenthal K. M., Nyc J. F. Glutamate Dehydrogenase // The Enzymes / Ed by P. D. Boyer. N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 11. Pt A. P. 293–375.
8. Goldin L., Frieden C. // Cur. Top. Cel. Reg. // Ed Horecker B. L., Stadtman W. R. N. Y.: Acad. Press, 1971. V. 4. P. 77–117.
9. Полторак О. М., Чухрай Е. С. // Биотехнология. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 5. С. 50–86.
10. Inoue T. // Biochim. biophys. acta. 1984. V. 786. P. 144.
11. Агаджанян С. А., Карабашян Л. В. // Молекуляр. биология. 1986. Т. 20. № 4. С. 1070.
12. Карабашян Л. В., Агаджанян С. А., Даноян К. В. и др. // Биоорг. химия 1989. Т. 15. № 1. С. 32.
13. Tashiro R., Inoue T., Shinozawa R. // Biochim. biophys. acta. 1982. V. 706. P. 129.
14. Strumbini G. B., Cioni P., Puntoni A. // Biochemistry. 1989. V. 28. P. 3808.

Академия наук СССР  
Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Москва

Поступила в редакцию  
26.XI.1990

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Биологический факультет

УДК 577.150.3

© 1994 г.

*Чухрай Е. С., Веселова М. И., Полторах О. М.,  
Наккар С., Леонтьев В. К., Алексина О. А.*

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ В ПРИРОДНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОКСИАПАТИТА ЗУБНОЙ ЭМАЛИ

В прижизненной адсорбционной пленке на поверхности гидроксиапатита зубной эмали обнаружена щелочная фосфатаза — фермент гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты. Показано, что она имеет оптимум рН-активности в области 8,85–9,25 в зависимости от вида используемого кофактора: ионов магния, кальция, фтора или фосфата. Определены  $pK$  каталитических групп и параметры уравнения Михаэлиса в реакции гидролиза *п*-нитрофенилфосфата. Вычислены константы диссоциации этого белка в комплексах с эффекторами и показано, что наиболее эффективным ингибитором щелочной фосфатазы являются ионы фосфата ( $K_{дис} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$  М). Сделан вывод, что поскольку концентрации ионов фосфата в природном контактном растворе значительно превышает константу диссоциации ( $(5 \div 8) \cdot 10^{-3}$  М), то обнаруженная щелочная фосфатаза в нативных условиях должна быть сильно ингибирована в реакции гидролиза монофосфатом. Обсуждена ее иная возможная роль в приповерхностных структурах зубной эмали.

*Природный твердый носитель.* Элементы апатитного минерала формируют кристаллы размером  $0,03 \times 0,04 \times 0,2$  мкм. Каждый кристалл окружен прочно связанной водой, которая не испаряется даже при нагревании эмали до  $110^\circ \text{C}$ . В гидратной сфере содержатся в виде минорных компонентов ионы фтора, цинка, свинца, магния, натрия, калия, хлора и другие. Кристаллы плотно упакованы и собраны в стержни, которые протянулись от дентина. Стержни поддерживаются вместе поперечными образованиями [1]. Несколько процентов от объема эмали составляют белки — энамелины. Основной белок — это  $\text{Ca}^{2+}$ -связывающий ( $M=20000$ ). Длина молекулы белка 25 А (160–180 аминокислотных остатков соответствует длине основного кристалла эмали — гидроксиапатита. Молекула белка связывает 8–10 ионов кальция. Часть групп участвует в создании трехмерной матричной сетки через  $\text{Ca}^{2+}$ -мостики. Тонкая белковая сетка образует внутреннюю структуру, покрытую кристаллическими гидроксиапатитом.

Поверхность зубной эмали покрыта целликулой — *прижизненным адсорбционным слоем* органических молекул, растворенных в контактном растворе. По химическому составу — это углеводы (муцины), липиды и белки (гликопротеиды) [2]. Химический состав и физико-химические свойства пелликулы изучали в работах [3–5], где показано, что органические молекулы, растворенные в слюне, имеют высокое сродство к поверхности апатита зубной эмали.



**Ферменты пелликулы.** В некоторых работах была предпринята попытка изучить ферменты пелликулы, связанные с транспортом неорганического фосфата. Например в работе [6] исследовали адсорбцию щелочной фосфатазы на поверхности апатита в модельных условиях, а в работе [7] для этой же цели использовали порошки эмали. В работе [8] проведен анализ фосфопротеиновой фосфатазной активности на интактной эмали. Целью этих исследований было показать связывание фермента в адсорбционных слоях на поверхности гидроксиапатита и определить фосфатазную активность. Субстратом реакции служили фосфобелки — эмали, связанные с белковыми структурами эмали.

В работе [9] показано, что на фосфатазную активность кислой фосфатазы из проростков пшеницы, адсорбированной на поверхности эмали, оказывает существенное влияние наличие ионов цинка, кальция, фтора, фосфата и магния. Здесь показано, что эмаль, предварительно обработанная неорганическим фосфатом, подавляет активность адсорбированной на ней кислой фосфатазы, тогда как ионы цинка и кальция стимулируют активность адсорбированного белка.

Щелочная фосфатаза (КФ 3.1.3.1) найдена в высокой концентрации в различных минерализованных тканях. В работе [10] показано, что матричный белок зубной ткани изолируется в водно-бутанольных смесях. Очистка его показала, что получен фермент — неспецифическая щелочная фосфатаза. На электрофорезе обнаружено две полосы с молекулярной массой 66 000 и 17 000 (возможно, субъединицы). После очистки в 56 раз получен фермент с удельной активностью по *n*-нитрофенилфосфату 443 нМ/мин·мг белка. Обнаружено два оптимума рН-активности — при рН 7,5 (*трис*-НСI-буфер 0,05 М) и рН 10 (бикарбонатный буфер). При рН ниже 6,5 активности по *n*-нитрофенилфосфату не обнаружено. Ингибиторами этого фермента являются левамизол,  $K_m=3,6 \cdot 10^{-4}$  М и термолабилен (фермент инактивируется за 5 мин при 60°С). Ионы магния и кальция активируют фермент в малых концентрациях до 4 и 1 мМ соответственно, а при высоких концентрациях ингибируют;  $PO_4^{3-}$  — ингибитор, ион  $F^-$  — слабый ингибитор при концентрациях, меньших 5 мМ, но при более высоких концентрациях является сильным ингибитором.

На основании всего изложенного ясно, что щелочная фосфатаза играет важную роль в структурообразовании эмали и ее фосфорном обмене при формировании гидроксиапатита. Однако в стороне остается вопрос о наличии щелочной фосфатазы и прижизненных поверхностных структурах эмали и ее роли в процессах реминерализации эмали. Цель настоящей работы — восполнить этот пробел.

### Экспериментальная часть

**Гистохимический анализ.** Для обнаружения фосфатазной активности на поверхности зуба в защитной оболочке — пелликуле — был использован гистохимический метод одновременного азосочетания [11]. Метод заключается в следующем: в результате гидролиза 1-нафтилфосфата натрия в присутствии щелочной фосфатазы образуется нафтол, который взаимодействует с солью диазония и дает окрашенный продукт — азокраситель.

В работе использовали коммерческие препараты 1-нафтилфосфата натрия и соль диазония «прочный синий РР» фирмы «Reanal». Проявляющий раствор готовили в 0,1 М *трис*-НСI-буфере, рН 9,2–9,4. Концентрации 1-нафтилфосфата натрия и соли диазония в этом растворе равны соответственно 0,8 и 1 мг/мл. Объем проявляющей смеси 3 мл.

Поверхность зуба человека промывали дистиллированной водой, помещали в реакционный сосуд и заливали проявляющим раствором. Через 5 мин на поверхности зуба в местах локализации фосфатазной активности проявлялось коричне-

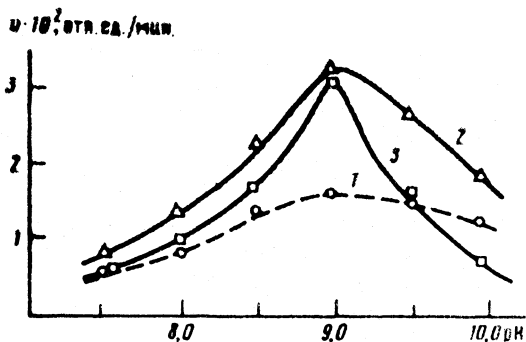


Рис. 1. Зависимости скорости гидролиза *p*-нитрофенилфосфата щелочной фосфатазой, адсорбированной в пелликуле зуба человека от рН в отсутствие (1) и в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-2}$  М эфффекторов: 2 –  $Mg^{2+}$ , 3 –  $Ca^{2+}$

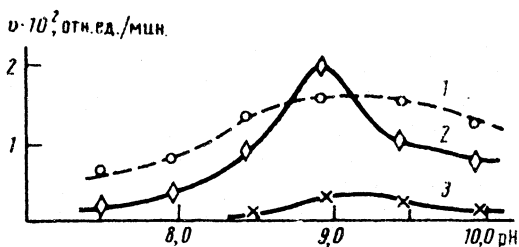


Рис. 2. Зависимости скорости гидролиза *p*-нитрофенилфосфата щелочной фосфатазой пелликулы зуба человека от рН в отсутствие (1) и в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-3}$  М различных анионов: 2 –  $F^-$ , 3 –  $PO_4^{3-}$

вое окрашивание. В контрольных опытах, где вместо зуба в реакционном сосуде находился чистый силикагель, окрашивания не наблюдали.

Каталитическую активность иммобилизованной на природном носителе щелочной фосфатазы определяли при различных значениях рН в 0,05 М *трис*-НСI-буферном растворе при 20° С в присутствии ионов магния, кальция, фтора или фосфата в качестве кофакторов. Концентрация ионов магния и кальция в реакционной среде составляла  $3,3 \cdot 10^{-2}$  М, ионов фтора и фосфат-ионов –  $3,3 \cdot 10^{-3}$  М, концентрация субстрата – *p*-нитрофенилфосфата –  $0,15 \cdot 10^{-3}$  М. За активностью фермента следили по нарастанию поглощения при 400 нм в результате образования *p*-нитрофенола. По кинетическим кривым вычисляли начальную скорость реакции с использованием коэффициента экстинкции *p*-нитрофенола при данном значении рН

рН	7,5	8,0	8,2	8,5	8,8	9,0	9,2	9,5
v, отн.ед./мМ	1,5	1,8	1,85	2,0	2,2	2,4	2,4	2,4

### Обсуждение результатов

Методом одновременного азосочетания показано, что на поверхности моляров человека, полученных из института стоматологии, обнаруживается щелочная фосфатаза, встроенная в прижизненную адсорбционную пленку – пелликулу. Исследования проводили на пяти индивидуумах. Показано, что фермент прочно встроен в адсорбционный слой с образованием комплексов с углеводами, соадсорбированными с ними, и не переходит в контактный раствор в результате десорбции. На рис. 1 и 2 при-

ведена зависимость начальной скорости реакции от рН для этого фермента в присутствии различных кофакторов. Эти данные можно получить на одном образце иммобилизованного природного биокатализатора на основе адсорбированной щелочной фосфатазы. Образец зубной эмали с нанесенной щелочной фосфатазой в интактном зубе играет роль гетерогенного катализатора. Данные воспроизводятся на всех изученных образцах катализаторов.

Как показано на рис. 1 и 2, зависимости активности от рН для адсорбированной щелочной фосфатазы имеют максимум при рН 9. Если сравнить эти данные с результатами [10], то можно предположить, что изучаемая здесь щелочная фосфатаза не идентична щелочной фосфатазе, входящей в состав внутренней белковой структуры эмали, поскольку у последней обнаруживается два оптимума активности при рН 7,5 и 10 в отличие от данных, приведенных на рис. 1 и 2. Этот фермент, скорее всего, адсорбировался из слюны, где присутствуют фосфобелки различного строения. Не исключается также бактериальный источник щелочной фосфатазы пелликулы.

Кривая 1 получена в отсутствие кофакторов. В отличие от щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка [12] этот фермент проявляет высокую активность в отсутствие ионов магния. Если в систему добавить магний или кальций в концентрации  $3,3 \cdot 10^{-2}$  М (кривая 2 и 3 на рис. 1), то наблюдается активация в оптимуме рН-активности. В присутствии  $3,3 \cdot 10^{-3}$  М фосфата в тех же условиях наблюдается ингибирование (кривая 3 на рис. 2), т. е. ионы фосфата являются сильным ингибитором. Во всех случаях зависимости активности от рН на рис. 1 и 2 имеют вид кривой с максимумом. Это свидетельствует о том, что активность фермента контролируют две ионогенные группы с  $pK_1$  и  $pK_2$ . Как видно из представленных данных, значения  $pK$  обеих групп близки, поскольку зависимость активности от рН имеет острый максимум. Точное определение положения оптимума рН-активности ( $pH_{opt}$ ) можно провести, представив соответствующую зависимость в двойных логарифмических координатах. Поскольку значение  $pK_1$  для этого фермента совпало с полученным ранее для щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка, то по известному уравнению Диксона [13]

$$pH_{opt} = (K_1 - K_2)^{1/2}$$

можно рассчитать  $pK_1$  и  $pK_2$ , зная оптимум рН и значения  $pK_1$ , которое, скорее всего, связано с  $NH_2$ -группами белка в области активного центра, отвечающего за фосфатазную активность, тогда как величина  $pK_2 = 9,75$  близка к полученному значению  $pK$  комплекса  $Zn^{2+} \dots H_2O$  (рН 9,5) [14]. Значения этих параметров приведены ниже ( $pK_1 = 8,75$ ):

Эффектор	-	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
$pK_2$	9,75	9,75	9,25	8,25	9,25
$pH_{opt}$	9,25	9,25	9,00	8,85	9,00

Видно, что эффекторы оказывают существенное влияние на значения  $pH_{opt}$  и  $pK_2$ , так как они способны взаимодействовать с ионами цинка, который является одной из каталитических групп в фосфатазном центре. Эти данные удовлетворительно согласуются с результатами [15], полученными для щелочной фосфатазы из костной ткани («острый» оптимум рН-зависимости активности;  $pK_1 = 8,2 \div 8,75$  и  $pK_2 = 8,75 \div 9,35$ ).

Данные таблицы, полученные при рН 9 для щелочной фосфатазы в адсорбционных слоях на поверхности пелликулы, показывают, что все катионы и анионы, которые присутствуют в слюне, связываются с ще-

$c_0 \cdot 10^3, M$	$K_M \cdot 10^3, M$	$v \cdot 10^3, \text{мкм/мин}$	Эффект	$K_{\text{дис}} \cdot 10^4, M$
$Mg^{2+}$				
0	8,5	4,7	I	340
33	5,9	6,35		
$Ca^{2+}$				
0	7,19	1,52	II	150
16,6	3,45	1,55		
$PO_4^{3-}$				
0	1,65	3,70	III	1,07
1,1	2,50	2,10		
2,2	1,05	2,10		
$F^-$				
0	9,9	1,80	II	53
3,33	6,1	1,72		

Обозначения:  $c_0$  — концентрация эффектора; тип эффекта: I — смешанная активация, II — конкурентная активация, III — смешанное ингибирование.

лочной фосфатазой и оказывают тот или иной эффект на ее фосфатазную активность. Прочнее всего в этих условиях связываются ионы фосфата, оказывая ингибирующий эффект по конкурентному механизму. Слабее всего связываются ионы магния ( $K_{\text{дис}} = 3,4 \cdot 10^{-2} M$ ). Однако концентрация ионов магния в контактном растворе (слюне) значительно меньше  $K_{\text{дис}}$ , т. е. ионы магния не будут оказывать существенного влияния на функционирование этого белка.

Тот же вывод следует сделать и о роли ионов кальция, концентрация которых ( $1,5 \cdot 10^{-3} M$ ) также меньше соответствующей константы диссоциации на порядок. Для фосфата же, наоборот, концентрация его в слюне ( $(5 \div 8) \cdot 10^{-3} M$ ) превышает константу диссоциации фермент — фосфат на порядок. Это взаимодействие может быть решающим для функционирования щелочной фосфатазы в адсорбционном слое пелликулы на поверхности эмали зуба. Данный белок является эффективным акцептором неорганического фосфата, так что в поверхностном слое эмали создается повышенная локальная концентрация неорганического фосфата, нековалентно связанного с активным центром щелочной фосфатазы. При этом повышается константа Михаэлиса по субстрату (*n*-нитрофенилфосфату) и вдвое снижается максимальная скорость реакции. Повышение  $K_M$  обуславливает уменьшение сродства щелочной фосфатазы к модельному субстрату.

Согласно данным рис. 1 и 2, при pH 9 только фосфат является эффективным ингибитором, а при значении pH 7,5, приближающемся к значению pH слюны, активатором остается лишь магний, а ионы кальция, фтора и фосфата — ингибиторы. Этот факт свидетельствует о том, что в ротовой полости человека щелочная фосфатаза вряд ли предназначена для своей традиционной изучаемой реакции — гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты, поскольку окружающая среда содержит значительные количества эффекторов, которые являются сильными ингибиторами фосфатазной реакции. Скорее всего, роль этого белка иная: он связывает кальций и неорганический фосфат, создает приповерхностные повышен-

ные концентрации катионов, а кроме того, может принимать непосредственное участие в процессах реминерализации костной ткани в приповерхностных структурах.

#### Список литературы

1. Петрович Ю. А., Леонтьев В. К., Десятниченко К. С. // *Стоматология*. 1979. Т. 58. № 1. С. 70.
2. Леонтьев В. К. // Там же. 1976. Т. 55. № 3. С. 1.
3. Fisher S. J., Prakobphob A., Kojisa L., Marray P. A. // *Archs. Oral Biol.* 1987. V. 32. № 7. P. 509.
4. Hay D. J. // *Ibid.* 1967. V. 12. P. 937.
5. Hay D. J. // *Ibid.* 1973. V. 18. P. 1517.
6. Ericson J. // *J. Dent. Res.* 1969. V. 48. P. 777.
7. Paunio J. K., Makinen K. K., Scheinen A. N. // *Caries. Res.* 1968. V. 2. P. 317.
8. Kreitzman S. N., Iroing S., Navia J. M., Harris R. S. // *Nature*. 1969. V. 223. P. 520.
9. Johnson A. R. // *J. Dent. Res.* 1977. V. 56. № 10. P. 1173.
10. Smith A. J. // *Archs. Oral Biol.* 1982. V. 27. P. 250.
11. Pearse A. G. E., Reiss J. L. // *Biochem. J.* 1952. V. 50. P. 534.
12. Накпар С., Веселова М. Н., Чухрай Е. С., Полторак О. М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1982. Т. 30. С. 352.
13. Диксон М., Узбб Э. Ферменты. М.: Мир, 1966. С. 108.
14. Krishnaswamy M., Kenkare U. W. // *J. Biol. Chem.* 1970. V. 254. № 15. P. 3956.
15. Farley J. R., Joey J. L., Baylink D. J. // *Ibid.* 1980. V. 255. № 10. P. 4680.

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

Поступила в редакцию  
26.XI.1990

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.6

© 1991 г.

*Максименко Н. А., Маргулис М. А.***РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ ПРИ СОНОЛИЗЕ ВОДЫ****III. ВЫЧИСЛЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ХИМИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ВЫХОДОВ  
В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА**

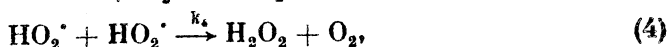
Методом математического моделирования процессов, происходящих в кавитационном пузырьке при сонолизе воды в атмосфере кислорода, вычислены начальные химико-акустические выходы основных продуктов сонолиза ( $F_{OH}$ ,  $F_{HO_2}$ ,  $F_{H_2}$ ,  $F'_{H_2O}$ ,  $F''_{H_2O_2}$ ). Величины начальных химико-акустических выходов рассчитаны для различных параметров кавитационного пузырька. Проведено сопоставление полученных расчетных величин с экспериментальными данными.

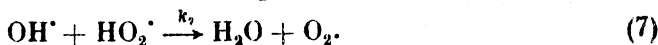
В данной работе методом математического моделирования процессов, происходящих в кавитационном пузырьке, рассчитаны начальные химико-акустические выходы радикальных ( $H^{\cdot}$ ,  $OH^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ) и молекулярных ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) продуктов, образующихся при воздействии ультразвуковых волн на воду в атмосфере кислорода.

Аналогично [1–3] рассмотрим математическую модель кавитационного пузырька, в котором в начальный момент времени  $t=0$  происходит расщепление молекул воды на радикалы



Математическая модель описывает кинетику изменения концентраций основных продуктов сонолиза при учете следующих процессов:





В модели учитывается диффузия образовавшихся молекулярных и радикальных продуктов сонолиза из кавитационного пузырька в раствор, где возможно протекание реакций типа радикал — радикал — радикал — кислород. Поскольку концентрация растворенного газа (кислорода) в воде значительно выше концентрации диффундирующих радикалов, а соответствующие константы скоростей реакций являются величинами одного порядка, рекомбинацией радикалов в растворе можно пренебречь и считать, что молекулярные продукты сонолиза образуются только в кавитационной полости.

В рамках предложенной модели кинетика изменения основных продуктов сонолиза описывается следующими дифференциальными уравнениями [1—3]:

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = D_{\text{H}} \frac{\partial^2 c_{\text{H}}}{\partial r^2} + \frac{2D_{\text{H}}}{r} \frac{\partial c_{\text{H}}}{\partial r} - 2k_2 c_{\text{H}}^2 - k_3 c_{\text{H}} [\text{O}_2] - k_6 c_{\text{H}} c_{\text{OH}}, \quad (8)$$

$$\frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = D_{\text{OH}} \frac{\partial^2 c_{\text{OH}}}{\partial r^2} + \frac{2D_{\text{OH}}}{r} \frac{\partial c_{\text{OH}}}{\partial r} - 2k_5 c_{\text{OH}}^2 - k_6 c_{\text{H}} c_{\text{OH}} - k_7 c_{\text{OH}} c_{\text{HO}_2}, \quad (9)$$

$$\frac{dc_{\text{HO}_2}}{dt} = D_{\text{HO}_2} \frac{\partial^2 c_{\text{HO}_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{\text{HO}_2}}{r} \frac{\partial c_{\text{HO}_2}}{\partial r} - 2k_4 c_{\text{HO}_2}^2 + k_3 c_{\text{H}} [\text{O}_2] - k_7 c_{\text{OH}} c_{\text{HO}_2}, \quad (10)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_4 c_{\text{HO}_2}^2 + k_3 c_{\text{OH}}^2, \quad (11)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = k_2 c_{\text{H}}^2, \quad (12)$$

где  $r$  — полярный радиус;  $c_{\text{H}}$ ,  $c_{\text{OH}}$ ,  $c_{\text{HO}_2}$  — зависящие от времени и координаты локальные концентрации радикалов;  $c_{\text{H}_2}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  — локальные концентрации образовавшихся в кавитационном пузырьке молекулярных продуктов;  $D_{\text{H}}$ ,  $D_{\text{OH}}$ ,  $D_{\text{HO}_2}$  — коэффициенты диффузии радикалов;  $[\text{O}_2]$  — концентрация кислорода в кавитационном пузырьке радиуса  $r_m$ .

Для системы дифференциальных уравнений (8)–(12) принимались следующие начальные:

$$c_{\text{H}}|_{t=0} = c_{\text{OH}}|_{t=0} = c_m \exp(-r^2/b^2), \quad (13)$$

$$c_{\text{HO}_2}|_{t=0} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}|_{t=0} = c_{\text{H}_2}|_{t=0} = 0$$

и граничные условия:

$$c_{\text{H}}|_{r=r_m} = c_{\text{OH}}|_{r=r_m} = c_{\text{HO}_2}|_{r=r_m} = 0. \quad (14)$$

Начальные условия (13) можно обосновать тем, что возникновение некоторой начальной концентрации радикалов происходит в центральной области кавитационного пузырька. Так как характерное время тепловой релаксации  $\tau_h = r_m^2 / (4\chi) \approx 1,7 \cdot 10^{-8}$  с, на два порядка меньше характерного времени диффузии  $\tau_D = r_m^2 / (4D) \approx 2,5 \cdot 10^{-8}$  с, можно считать, что диффузионные процессы осуществляются уже в холодном пузырьке. Решением дифференциального уравнения для неосложненной химической реакцией диффузии «из точки» или из некоторой малой области при

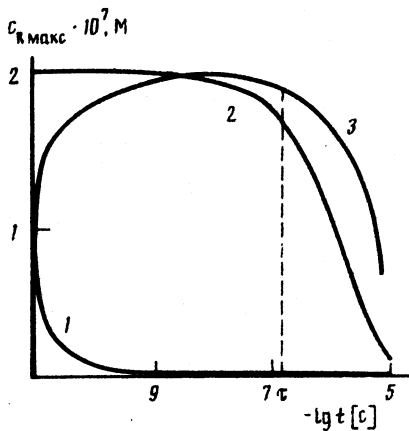


Рис. 1

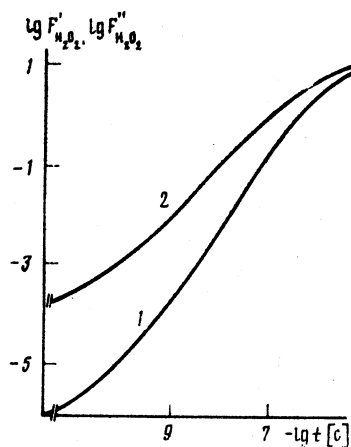


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости максимальной концентрации радикальных продуктов сонолиза  $H^{\cdot}$  (1),  $OH^{\cdot}$  (2),  $HO_2^{\cdot}$  (3) от времени для  $r_m=10^{-4}$  см,  $b/r_m=0,4$

Рис. 2. Зависимости начальных химико-акустических выходов от времени: 1 —  $F'_{H_2O_2}$ ; 2 —  $F''_{H_2O_2}$ , экв/100 эВ  $E_{ха}$

малом отрезке времени  $t$ , принимаемом за точку отсчета  $t=0$ , является функция Гаусса.

Так как при достижении диффундирующими радикалами границы кавитационного пузырька осуществляется весьма быстрая их реакция с растворенным веществом, концентрация которого на поверхности пузырька на много порядков больше локальной концентрации радикалов, можно с высокой точностью считать, что при  $r=r_m$  соблюдается граничное условие (14).

Условия внутри кавитационного пузырька в момент образования радикалов пока нельзя оценить с достаточной определенностью. Судя по уширению линий в спектрах сонолюминесценции, можно полагать, что давление в кавитационном пузырьке превышает атмосферное на 3–4 порядка [4]. Поэтому состояние парогазовой смеси в кавитационном пузырьке, по-видимому, является сверхкритическим, и плотность смеси должна быть приблизительно такого же порядка, как плотность жидкости. При этом естественно принять величины коэффициентов диффузии радикалов в жидкости  $D_H=D_{OH}=D_{HO_2}=10^{-5}$  см $\cdot$ с $^{-2}$ , а константы скоростей реакций (2)–(7) — как для жидкофазных реакций [5].

Методом численного интегрирования дифференциальных уравнений (7)–(11) были получены концентрации радикальных ( $H^{\cdot}$ ,  $OH^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ) и молекулярных ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) продуктов сонолиза, образовавшихся к моменту  $t$ , а также за период акустических колебаний  $T_0$  [3]. На рис. 1 представлены полученные в ходе вычислений изменения максимальной концентрации радикалов в пузырьке  $c_{R макс}$  в зависимости от времени.

Поскольку действие акустического поля на воду в атмосфере кислорода приводит к образованию в кавитационном пузырьке главным образом  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $OH^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  [1–3], в дальнейшем будем определять следующие начальные химико-акустические выходы образовавшихся продуктов:



$F_{H_2O_2}$ ,  $F_{H_2}$ ,  $F_{OH}$ ,  $F_{HO_2}$ . Величину  $F_{H_2O_2}$  будем рассматривать как сумму двух начальных химико-акустических выходов

$$F_{H_2O_2} = F_{H_2O_2} + F_{H_2O_2},$$

которые соответствуют получению  $H_2O_2$  по реакциям (4) и (5) соответственно.

Число образовавшихся к моменту  $t$  радикалов  $R$  одного типа в одном кавитационном пузырьке равно

$$N_R(t) = \frac{4}{3}\pi r_m^3 \bar{c}_R(t) N_A,$$

где  $\bar{c}_R(t) = \frac{1}{r_m} \int_0^{r_m} c_R(t) dr$  — средняя концентрация радикалов в кавитационном пузырьке начального радиуса  $r_m$ ,  $c_R$  — локальная концентрация радикалов  $R$ ,  $N_A$  — число Авогадро. Число молекул  $R_2$ , образовавшихся к моменту  $t$  в одном кавитационном пузырьке:

$$N_{R_2}(t) = \frac{4}{3}\pi r_m^3 \bar{c}_{R_2}(t) N_A,$$

где  $\bar{c}_{R_2}(t) = \frac{1}{r_m} \int_0^{r_m} \int_0^t k_{RR} c(t) dr dt$  — средняя концентрация молекул  $R_2$  в кавитационном пузырьке,  $c_{R_2}$  — локальная концентрация молекул  $R_2$ . Величины  $f_R$ ,  $f_{R_2}$ , пропорциональные начальным химико-акустическим выходам радикальных и молекулярных продуктов сонолиза, для одного кавитационного пузырька можно записать в следующем виде:

$$f_R = 100 \cdot N_R / (\eta_{ха} I s \cdot 6,25 \cdot 10^{18}); \quad f_{R_2} = 100 \cdot N_{R_2} / (\eta_{ха} I s \cdot 6,25 \cdot 10^{18}),$$

где  $\eta_{ха}$  — химико-акустический к. п. д.,  $s$  — сечение кавитационного поля,  $I$  — интенсивность акустических колебаний.

Так как стационарная концентрация тех кавитационных пузырьков, в которых происходит расщепление молекул воды на радикалы, равна  $n_\infty / iT_0$  [6] (где  $i$  — среднее число пульсаций кавитационного пузырька до образования в нем радикалов,  $n_\infty$  — стационарная концентрация пузырьков), для величин  $f_R$  и  $f_{R_2}$  получим выражения

$$f_R = \frac{4 \cdot 100 \pi n_\infty r_m^2 N_A}{3iT_0 \eta_{ха} I s \cdot 6,25 \cdot 10^{18}} \int_0^{r_m} c_R dr, \quad (15)$$

$$f_{R_2} = \frac{4 \cdot 100 \pi n_\infty r_m^2 N_A}{3iT_0 \eta_{ха} I s \cdot 6,25 \cdot 10^{18}} \int_0^{r_m} \int_0^t k_{RR} c_{R_2} dr dt. \quad (16)$$

При расчетах начальных химико-акустических выходов молекулярных и радикальных продуктов сонолиза использовали следующие значения:  $n_\infty = 10^5 \text{ см}^{-3}$ ;  $i = 10$  [7];  $I = 5 \text{ Вт/см}^2$ ;  $s = 1 \text{ см}^2$ ;  $\eta_{ха} = 10^{-3}$  [6]. Значения  $r_m$ ,  $b_0$ ,  $N_0$  брали равными соответствующим величинам в работе [2] (см. варианты 1–9 табл. 1). На основании полученных в [2, 3] расчетов для различных начальных параметров кавитационного поля было определено

Результаты расчетов основных энергетических параметров сонолиза воды  
в атмосфере кислорода ( $F$ , экв/100 эВ  $F'_{\text{га}}$ )

Вариант	$r_m \cdot 10^4$ , см	$b/r_m$	$N_0 \cdot 10^4$	$\tau$ , с	$\beta_{\text{OH}}$	$\beta_{\text{HO}_2}$
1	0,1	0,2	5,04	$2 \cdot 10^{-10}$	1	0,019
2	0,1	0,4	5,04	$2 \cdot 10^{-10}$	1,09	0,016
3	0,1	0,6	5,04	$2 \cdot 10^{-10}$	1,09	0,019
4	10	0,4	5,04	$10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
5	1	0,2	5,04	$2 \cdot 10^{-7}$	1	0,36
6	1	0,4	5,04	$2 \cdot 10^{-7}$	1,08	0,35
7	1	0,6	5,04	$2 \cdot 10^{-7}$	1,02	0,36
8	1	0,4	0,504	$136 \cdot 10^{-8}$	0,08	$2 \cdot 10^{-5}$
9	1	0,4	50,4	$2 \cdot 10^{-7}$	1,01	0,03

Вариант	$B$	$F'_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$F'_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$F_{\text{H}_2}$	$F_{\text{HO}_2}$	$F_{\text{OH}}$
1	2,8	1,92	0,04	0,69	2,11	1,92
2	2,19	1,96	0,04	0,91	2,55	1,80
3	2,9	1,98	0,04	0,69	2,10	1,81
4	$13 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	5,99	5,99
5	$10^4$	1,70	0,11	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,3	1,70
6	$3 \cdot 10^3$	1,65	0,54	$0,75 \cdot 10^{-3}$	1,51	1,53
7	$1,1 \cdot 10^4$	1,66	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,31	1,62
8	$1,5 \cdot 10^4$	0,38	$10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$	5,41	5,05
9	$1,2 \cdot 10^3$	1,64	0,11	$0,15 \cdot 10^{-2}$	3,20	1,61

время  $t = \tau$ , при котором коэффициенты рекомбинации

$$\beta_{\text{OH}}(t) = \frac{F''_{\text{H}_2\text{O}_2}}{F_{\text{OH}}} = \frac{\int_0^{r_m} \int_0^t k_3 c_{\text{OH}}^2 dr dt}{\int_0^{r_m} c_{\text{OH}} dr}$$

$$\beta_{\text{HO}_2}(t) = \frac{F'_{\text{H}_2\text{O}_2}}{F_{\text{HO}_2}} = \frac{\int_0^{r_m} \int_0^t k_1 c_{\text{HO}_2}^2 dr dt}{\int_0^{r_m} c_{\text{HO}_2} dr}$$

и отношение концентраций пероксида водорода к молекулярному водороду

$$B(t) = \frac{F'_{\text{H}_2\text{O}_2} + F''_{\text{H}_2\text{O}_2}}{F_{\text{H}_2}} = \frac{\int_0^{r_m} \int_0^t k_3 c_{\text{OH}}^2 dr dt + \int_0^{r_m} \int_0^t k_1 c_{\text{HO}_2}^2 dr dt}{\int_0^{r_m} \int_0^t k_2 c_{\text{H}}^2 dr dt}$$

наиболее близки к величинам, полученным экспериментально —  $\beta_{\text{OH}}=1,1$  [8];  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}=2,8$  [8];  $B=10^4$  [9]. Начальные химико-акустические выходы рассчитывались для времени  $t=\tau$ , определенного в [2, 3].

В связи с тем, что в расчетах используются трудно определяемые параметры  $n_\infty$ ,  $i$ ,  $N_0$ ,  $r_m$ ,  $b_0$ ,  $s$ , которые могут варьироваться в широких пределах при изменении экспериментальных условий, при вычислении начальных химико-акустических выходов целесообразно использовать условие нормировки числа образовавшихся радикалов на 100 эВ химико-акустической энергии [6]

$$F_{-\text{H}_2\text{O}}=6 \text{ молекул}/100 \text{ эВ } E_{\text{ка}}. \quad (17)$$

Поскольку минимальные размеры кавитационного пузырька на много порядков превышают размеры «шпор», образующихся при распространении в жидкости ионизирующих излучений, можно считать вероятность рекомбинации одноименных и разноименных радикалов в нем практически одинаковыми. Поэтому выход регенерированных молекул воды равен  $F_{\text{H}_2}+F_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , а химико-акустический выход первоначально разложившихся молекул воды

$$F'_{-\text{H}_2\text{O}}=F(-\text{H}_2\text{O})+F_{\text{H}_2}+F_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

В атмосфере кислорода рекомбинация атомов водорода по реакции (2) практически не конкурирует с реакцией (3). Рекомбинациями в кавитационном пузырьке по реакции (6) можно пренебречь и считать, что регенерация воды осуществляется только в результате реакции (7). Поэтому энергетический выход разложившихся молекул воды в атмосфере кислорода равен

$$F_{-\text{H}_2\text{O}}^{(\text{O}_2)}=F^{(\text{O}_2)}(-\text{H}_2\text{O})+F_{\text{H}_2\text{O}_2}^{(\text{O}_2)}, \quad (18)$$

где  $F^{(\text{O}_2)}(-\text{H}_2\text{O})$  — энергетический выход разложения воды, который, согласно [6], в атмосфере кислорода равен

$$F^{(\text{O}_2)}(-\text{H}_2\text{O})=\frac{1}{2}F_{\text{H}_2\text{O}_2}^{(\text{O}_2)}+\frac{1}{2}F_{\text{OH}}^{(\text{O}_2)}+F_{\text{H}_2\text{O}_2}^{(\text{O}_2)}. \quad (19)$$

В рамках принятых допущений рассчитанные по формулам (15), (16) величины  $f_{\text{R}}$  и  $f_{\text{R}_2}$  пропорциональны начальным химико-акустическим выходам. Для того чтобы полученные величины  $f_{\text{R}}$  и  $f_{\text{R}_2}$  не зависели от параметров кавитационного поля, введем нормировочный коэффициент

$$\alpha=\alpha(I, n_\infty, i, N_0).$$

Независимые от принимаемых в ходе расчетов параметров кавитационного поля начальные химико-акустические выходы основных продуктов ультразвукового расщепления молекулы воды будут связаны с рассчитанными по формулам (15), (16) величинами  $f_{\text{R}}$  и  $f_{\text{R}_2}$  соотношениями

$$F_{\text{H}_2}=\alpha f_{\text{H}_2}, \quad F_{\text{OH}}=\alpha f_{\text{OH}}, \quad F_{\text{H}_2\text{O}_2}=\alpha f_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (20)$$

$$F''_{\text{H}_2\text{O}_2}=\alpha f''_{\text{H}_2\text{O}_2}; \quad F'_{\text{H}_2\text{O}_2}=\alpha f'_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

Учитывая выражения (17)–(19) и (20), получим следующее равенство для нахождения нормировочного коэффициента  $\alpha$  в атмосфере кислорода:

$$12/\alpha=f_{\text{H}_2\text{O}_2}^{(\text{O}_2)}+f_{\text{OH}}^{(\text{O}_2)}+4f_{\text{H}_2\text{O}_2}^{(\text{O}_2)}.$$

Расчетные (1) и экспериментальные (2) величины основных энергетических параметров сонолиза воды в атмосфере кислорода ( $F$ , экв/100 эВ  $F_{\text{ха}}$ )

Номер	$\beta_{\text{OH}}$	$\beta_{\text{HO}_2}$	$B$	$F''_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$F'_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$F_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$F_{\text{H}_2}$	$F_{\text{H}}$	$F_{\text{OH}}$	$F_{\text{HO}_2}$
1	1	0,36	$10^4$	1,70	0,11	1,81	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0	1,70	0,3
2	1,1	2,8	$10^4$	1,45	1,17	2,62	$0,26 \cdot 10^{-3}$	—	1,08	0,52

Таким образом, полученные в результате нормировки по условиям (20) начальные химико-акустические выходы не зависят от параметров кавитационного поля. В табл. 1 представлены значения нормировочных коэффициентов  $\alpha$  и начальных химико-акустических выходов  $F_{\text{OH}}$ ,  $F_{\text{HO}_2}$ ,

$F_{\text{H}_2}$ ,  $F'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $F''_{\text{H}_2\text{O}_2}$  для различных значений параметров кавитационного пузыря. В табл. 1 приведены также значения  $\tau$  и уточненные значения коэффициентов рекомбинации  $\beta_{\text{OH}}$ ,  $\beta_{\text{HO}_2}$  и отношения  $B$ .

На рис. 2 представлена зависимость выхода продуктов рекомбинации радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$  и  $\text{HO}_2^{\cdot}$  от времени. При малых временах  $F''_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg F'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , но при  $t \rightarrow \tau$  они становятся величинами одного порядка, что согласуется с экспериментально полученными данными [6]. Используя экспериментальные данные [8, 9], сравним полученные в результате расчетов начальные химико-акустические выходы радикальных и молекулярных продуктов ультразвукового расщепления молекул воды (см. табл. 2). Сравнение проводили для варианта 5 табл. 1, поскольку результаты расчетов коэффициентов рекомбинации  $\beta_{\text{OH}}$ ,  $\beta_{\text{HO}_2}$  и отношения  $B$  наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что расчетные величины начальных химико-акустических выходов удовлетворительно согласуются с экспериментальными. При этом расчетные величины естественно получаются того же порядка, что и экспериментально полученные в [8] начальные химико-акустические выходы, так как в обоих случаях использовалось одно и то же условие нормировки (17) и уравнение материального баланса (18) для ультразвукового расщепления молекул воды. Поэтому существенными являются не абсолютные значения параметров начальных химико-акустических выходов, а их соотношения, т. е. коэффициенты рекомбинации  $\beta_{\text{OH}}$ ,  $\beta_{\text{HO}_2}$  и отношение  $B$ .

#### Список литературы

1. Максименко Н. А. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 51. № 11. С. 3041.
2. Максименко Н. А. и др. // Там же. 1987. Т. 51. № 11. С. 3045.
3. Максименко Н. А., Шиповская В. С., Маргулис М. А. // Труды XI Международного симпозиума по нелинейной акустике. Новосибирск, 1987. Т. 2. С. 44.
4. Sehgal C., Steer R. P. et al. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 5. P. 2242.
5. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитической воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 101 с.
6. Маргулис М. А. Основы звукохимии. М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
7. Сиротюк М. Г. // Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968. С. 167.
8. Маргулис М. А. // Акуст. журн. 1976. Т. 22. № 2. С. 261.
9. Маргулис М. А., Диденко Ю. Т. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1402.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Всесоюзный научно-исследовательский институт органического синтеза  
Москва

Поступила в редакцию  
1.XI.1990

УДК 541.18

© 1991 г.

*Кузнецова И. Н., Лаврова Ю. В.*

## О СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОЧНОСТИ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ЭМУЛЬСИЙ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ

С учетом методических подходов, развитых в работах одного из авторов, изучено изменение размера и структуры частиц эмульсий перфторуглеродов (ПФУ) — перфтордекалина и перфтортрибутиламина — в условиях их длительного хранения. Показано, что после первого этапа снижения дисперсности эмульсий ПФУ спустя ~4 месяца становятся заметными структурные изменения адсорбционного слоя поверхностно-активного вещества (ПАВ) вокруг частиц; при протекании этого процесса происходит уменьшение среднего диаметра частиц за счет изменения распределения частиц по размерам и увеличения в нем доли микромицеллярных структур ПФУ-ПАВ, возникающих в результате диффузионного переноса масляной фазы эмульсии.

Эмульсии перфторуглеродов (ПФУ) — сложные дисперсные системы — являются основой разрабатываемых в настоящее время инфузионных сред с газотранспортной функцией [1, 2]. В силу особенностей химической природы ПФУ (крайне низкая способность растворять водорастворимые соединения [3], малая растворимость ПФУ в воде [4] и др.) частицы эмульсий ПФУ имеют структуру двухслойного шара, в центре которого находится ПФУ (ядро частицы), а на поверхности тонким слоем — эмульгатор (оболочка) [5]. Поэтому поведение частиц эмульсий ПФУ в сосудистом русле (взаимодействие с белками плазмы и клетками крови, скорость выведения и др.) во многом будет зависеть от прочности и состояния поверхностного слоя поверхностно-активного вещества (ПАВ) вокруг частиц. И как следствие этого понятие стабильности для эмульсий ПФУ медико-биологического назначения должно объединять большое число задач, а не только наблюдение за сохранением размера частиц. В частности, наряду с определением диаметра частиц необходимо изучать изменение их структуры. Такая формулировка задачи описания гетерогенной системы требует использования методов, не вносящих дополнительных возмущений в исследуемую систему при соответствующих измерениях. К их числу относятся оптические методы контроля, которые позволяют находить средний диаметр ( $\bar{a}$ ) частиц эмульсий ПФУ [6] и их показатель преломления [5, 7].

В настоящей работе изучено изменение размера и особенностей прочности структуры частиц эмульсий ПФУ при длительном хранении с использованием методических подходов, развитых в работах одного из авторов [5–8].

## Экспериментальная часть

Эмульсии на основе смеси перфтордекалина (ПФД) и перфтортрибутиламина (ПФТБА) в соотношении 7:3 получали методом гомогенизации при высоком давлении с использованием водорастворимого эмульгатора проксанола-268 (блоксополимера окиси этилена и окиси пропилена,  $M \approx 8000$ ). Средний диаметр частиц  $\bar{a}$  находили методом спектротурбидиметрии исходя из экспериментально определяемых значений волнового экспонента  $n$  — характеристической функции данного метода [6]. Показатель преломления различных сред ( $\mu$ ) определяли на рефрактометре типа Аббе (ИРФ-454). Показатель преломления собственно частиц эмульсий ПФУ  $\mu_{12}$  находили по способу [5, 7]. Объемную концентрацию дисперсной фазы ПФД/ПФТБА в эмульсии  $c_V$  рассчитывали исходя из измерений плотности в пикнометрах для исследуемой среды и ее составных частей. Погрешность определения  $c_V \sim 0.5\%$ .

Для оценки характера распределения частиц по размерам эмульсии фракционировали в мягких условиях (2000–3000 об/мин) выделяли точно фракции и находили соответствующие параметры каждой фракции. Мутность исследуемого образца рассчитывали по формуле [9]:

$\tau = 2,3D/l$ , где  $D$  — оптическая плотность эмульсии или ее фракции,  $l$  — длина оптического пути (см). Об особенностях прочности структуры частиц судили на основании изучения зависимости  $\mu_{12}$  от  $c_V$  при дополнительном стресс-воздействии — разведении эмульсии водой [8].

## Обсуждение результатов

Состав, размер и показатель преломления частиц  $\mu_{12}$  для четырех серий эмульсий ПФД/ПФТБА приведены в табл. 1. Там же приведены значения относительного показателя преломления частиц  $m_{12} = \mu_{12}/\mu_{0i}$ , где  $\mu_{0i}$  — показатель преломления среды, в которой взвешены частицы. Данные о  $m_{12}$  имеют самостоятельное значение для описания взаимодействия частиц с электромагнитным излучением [9, 10].

На рис. 1, 2 представлена динамика изменений  $n$  для названных серий при хранении их в течение нескольких месяцев. Серии 1 и 2 хранились при  $4^\circ\text{C}$ , серии 3 и 4 — при комнатной температуре ( $21 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Для двух серий эмульсий 1 и 2 (рис. 1), однотипных по составу и условиям хранения, характерна тенденция к уменьшению  $n$  в первый срок наблюдения (4 месяца) при исследовании их в нативном состоянии. По мере увеличения срока хранения до 10 месяцев появилась тенденция к возрастанию  $n$ . Отмеченный характер изменения  $n$  в названные сроки наблюдения становился резко выраженным для этих серий эмульсий, разведенных водой.

Для эмульсии аналогичного состава (рис. 2) в условиях хранения при  $21 \pm 3^\circ\text{C}$  величина  $n$  постепенно незначительно снижалась по мере увеличения срока хранения. При разведении водой эмульсии этот параметр снижался спустя 4 месяца и далее возрастал к 8 месяцу хранения.

Таблица 1

Состав и основные физико-химические параметры исследованных эмульсий ПФД : ПФТБА (7 : 3)

Серия	$c_{\text{П-268}}$ , масс. %	$c_V$ , об. %	$n \pm \Delta n$	$a \pm \Delta a$ , мкм	$\mu_{12}$	$m_{12}$
1	4	16,3±0,8	3,31±0,02	0,12±0,01	1,31(1)	0,98(1)
2	4	18,2±0,9	3,72±0,03	0,076±0,008	1,31(5)	0,98(5)
3	4	18,1±0,9	3,82±0,04	0,063±0,006	1,31(8)	0,98(6)
4	2	20,3±1,0	3,06±0,08	0,14±0,01	1,30(9)	0,98(1)

Примечание. В сериях 1—3 параметры определены спустя месяц после получения.

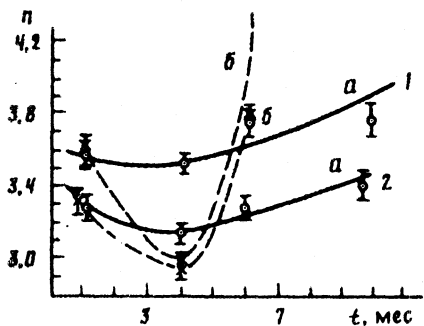


Рис. 1

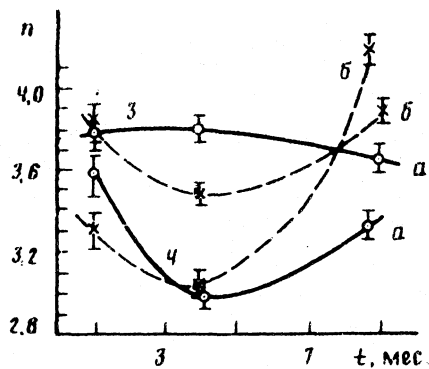


Рис. 2

Рис. 1. Изменения волнового экспонента для двух однотипных эмульсий серий 1 и 2 на основе ПФД/ПФТБА в процессе хранения при  $4^{\circ}\text{C}$ ;  $t$  — срок хранения;  $a$  — нативная эмульсия,  $b$  — эмульсия, разведенная водой в соотношении 1 : 3

Рис. 2. Изменения волнового экспонента для эмульсий ПФД/ПФТБА серий 3 и 4 в процессе хранения при  $21 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ,  $a, b$  — см. рис. 1

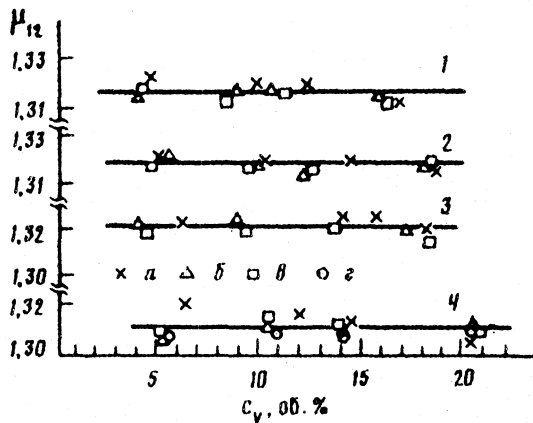


Рис. 3. Изменение показателя преломления частиц эмульсий ПФД/ПФТБА (серии 1—4) при разведении их водой. По оси абсцисс  $c_v$  — содержание фторуглеродной фазы;  $\Delta\mu_{12} \approx 0,005$ . Сроки хранения:  $a$  — 1—2;  $b$  — 3—4;  $v$  — 6—8;  $g$  — 10 мес

При уменьшении концентрации эмульгатора в эмульсии в 2 раза (серия 4, (рис. 2, б)) отмечали те же закономерности изменения  $n$  с увеличением срока хранения для нативной и разведенной эмульсий. Следует отметить, что значения  $\mu_{12}$  для эмульсий в указанные сроки наблюдений не менялись по мере разведения их водой (рис. 3).

Усредненный показатель  $n$  при неизменном значении  $\mu_{12}$  однозначно отражает изменение среднего диаметра частиц [6, 9]. Уменьшение  $n$  к первому сроку наблюдения (4 месяца) свидетельствует об увеличении  $\bar{a}$ , что логично для метастабильных гетерогенных систем. Увеличение  $n$  при достижении срока хранения 6—10 месяцев отражает уменьшение усредненного диаметра частиц. Подобный характер увеличения дисперс-

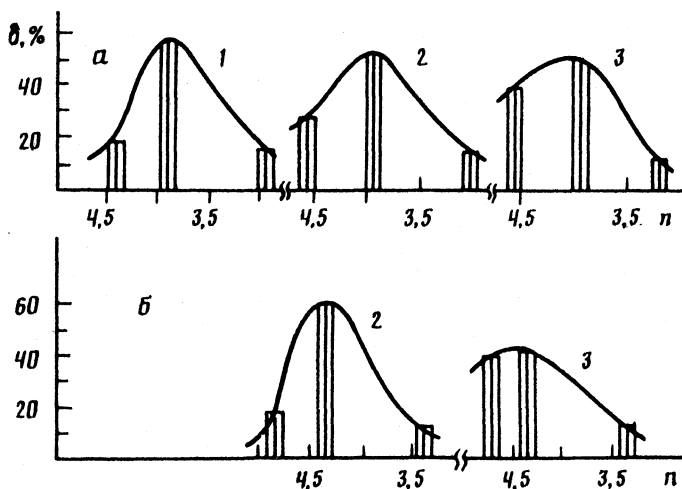


Рис. 4. Изменение распределения частиц по размерам для эмульсии ПФД/ПФТБА серии 1 (а) и 2 (б) при разведении водой спустя 10 мес хранения при 4° С; 1 – исходная эмульсия, 2 и 3 – разведение 1 : 0,5 и 1 : 3 соответственно; δ – относительная доля фракций эмульсии

ности эмульсии при хранении может быть связан с изменением распределения частиц по размерам и увеличением в нем доли мелких частиц. Это положение было проверено в специальном эксперименте при фракционировании эмульсий.

На рис. 4 приведено распределение частиц по размерам для двух серий эмульсий ПФД/ПФТБА спустя 10 месяцев хранения при 4° С при двух разведениях эмульсии водой. Видно, что относительная доля очень мелких частиц (высокие значения  $n$ ) по мере разведения возрастает. Появление мелких частиц должно нарушать правило аддитивности между расчетными значениями оптических параметров при фракционировании эмульсий с учетом доли каждой фракции и соответствующими экспериментальными значениями тех же параметров, определяемыми для того же нефракционированного образца эмульсии. В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения  $n$  и  $\tau$  для нативных и разведенных эмульсий ПФД/ПФТБА (серии 1 и 2) спустя 10 месяцев хранения. Для нативных фракционированных эмульсий обеих серий экспериментальные и расчетные значения  $n$  и  $\tau$  практически совпадают. Для тех же эмульсий при разведении водой отмечаются различия в большую сторо-

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения  $n$  и  $\tau$  для эмульсий ПФД/ПФТБА спустя 10 месяцев хранения при 4° С

Серия	Среда	с <sub>у</sub> , об. %	n		τ	
			опыт	расчет	опыт	расчет
1	нативная	16,3±0,8	3,28±0,05	3,76	15,4±0,1	11,3
1	разведенная	4,0±0,2	3,79±0,04	3,98	4,1±0,1	6,1
2	нативная	18,2±0,9	3,77±0,09	3,64	9,5±0,1	9,8
2	разведенная	4,7±0,2	3,60±0,06	4,17	2,8±0,1	4,2



ну для расчетных значений параметров по сравнению с экспериментальными. Эти результаты убедительно доказывают, что при разведении эмульсий ПФУ водой в дисперсионной среде появляются очень мелкие частицы, возможно, в результате изменения структуры частиц при хранении.

Систематических наблюдений за характером процессов, протекающих в эмульсиях ПФУ при столь длительных сроках хранения, нами в литературе не обнаружено. Максимальный срок наблюдений за изменением дисперсности эмульсий ПФУ составляет 2—3 месяца [11, 12]. Снижение дисперсности эмульсий ПФУ в указанный период авторы однозначно относят за счет процесса изотермической перегонки, т. е. массопереноса ПФУ от мелких капель к более крупным, исключая при этом механизм коагуляции. По нашим наблюдениям более вероятно, что оба процесса протекают параллельно. Уже на самом первом этапе переход масляной фазы (ПФУ) в объем дисперсионной среды вызывает изменения структурных образований эмульгатора на поверхности частиц. В результате должно наблюдаться разрыхление молекулярной структуры адсорбционного барьера, изменение плотности поверхностного заряда, которые облегчают процесс коагуляции (флокуляции), причем хранение эмульсии ПФУ во флокулированном состоянии ускоряет процесс массопереноса ПФУ [13]. Оба процесса приводят к увеличению дисперсности частиц, что мы и наблюдали к четвертому месяцу хранения. Характерно, что для эмульсии с меньшим содержанием эмульгатора и соответственно с менее плотным адсорбционным слоем степень уменьшения дисперсности для нативной эмульсии была более выражена.

Кажется очевидным, что энергетически более выгоден массоперенос ПФУ с поверхности частиц не в виде изолированных молекул, а в виде комплексов ПФУ — ПАВ, образовавшихся в результате гидрофобно-гидрофобных взаимодействий между фторуглеродной фазой и водорастворимым высокомолекулярным эмульгатором — проксанолом, в полимерной молекуле которого ~20% принадлежит гидрофобным звеньям полиоксипропилена [14]. По мере протекания этого процесса в силу изменения электростатических или других взаимодействий в гетерогенной системе возможно накопление таких микромицеллярных структур в объеме дисперсионной среды. Указанное обстоятельство и приводит к изменению суммарного распределения частиц по размерам (увеличение доли мелких частиц) и уменьшению усредненного диаметра. Такое объяснение кажется наиболее оправданным.

Картина изменений, происходящих с частицами эмульсий ПФУ при их хранении, может быть наглядно представлена схемой рис. 5. Существенны в данном случае следующие положения. Во-первых, на первом этапе при формировании поверхностного слоя ПАВ вокруг частиц эмульсий ПФУ в его жидкокристаллическую структуру [5] уже внедрены молекулы ПФУ. Степень вхождения ПФУ в поверхностный слой ПАВ и скорость разрушения тем выше, чем больше растворимость ПФУ в воде. Во-вторых, в ходе диффузионного массопереноса ПФУ и как следствие разрыхления смешанного адсорбционного слоя ПАВ (второй этап) эффективное сечение частиц, измеряемое в проходящем свете, может оставаться тем же самым. Поэтому рассчитанные по аддитивной схеме оптические параметры для нативной фракционированной эмульсии совпали с экспериментальными для нефракционированного образца. Однако при нарушении сложившегося равновесия адсорбционный слой ПАВ — дисперсионная среда вследствие разведения водой из таких разрыхлен-

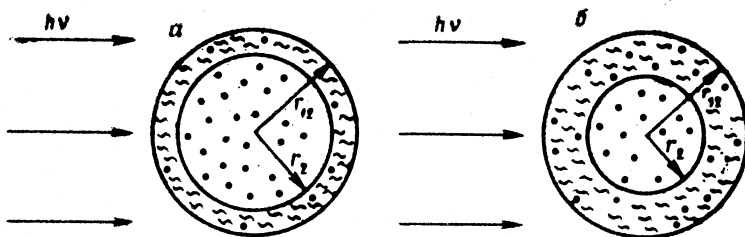


Рис. 5. Схема изменения структуры частиц эмульсий при хранении; а — этап формирования и сохранения адсорбционного слоя ПАВ, включающего в свою структуру молекулы ПФУ, б — этап разрушения смешанного адсорбционного слоя,  $r_2$  и  $r_{12}$  — радиусы внутренней и внешней сфер частиц эмульсий ПФУ соответственно

ных частиц должны выходить в дисперсионную среду микромицеллярные структуры. Это и приводило в наших опытах к расхождению между расчетными (по правилу аддитивности) и экспериментальными значениями оптических параметров для разведенных эмульсий ПФД/ПФТБА.

Продолжительность протекания стадий формирования и сохранения поверхностного слоя ПАВ, а также его разрыхления и изменения структуры частиц при прочих равных условиях во многом определяется особенностями технологии получения эмульсий ПФУ. Кажущееся противоречие между постоянством  $\mu_{12}$  при разведении при всех сроках хранения и структурными изменениями частиц может быть связано с тем, что параметр  $\mu_{12}$  по мере увеличения толщины оболочки частиц становится менее чувствительным к изменению отношения  $r_2/r_1$  [5, 8]. Не исключено также, что соотношение компонентов в мицеллярных структурах не очень отличается от их соотношения в частицах.

Таким образом, определение оптических параметров нативных эмульсий ПФУ и при стресс-воздействии (разведении их водой) позволяет изучать тонкие процессы изменения структуры частиц при длительном хранении. Эти результаты полезны для предсказания поведения частиц эмульсий ПФУ при попадании в сосудистое русло, а также для оптимизации состава и технологии получения этих сред.

#### Список литературы

1. Розенберг Г. Я., Макаров К. Н. // ЖВХО. 1985. Т. 30. № 4. С. 387.
2. Кузнецова И. Н. // Химико-фарм. журн. 1988. Т. 32. № 9. С. 1039.
3. Riess J. J., Le Blanc M. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 84. № 12. P. 2383.
4. Маркина З. Н. и др. // Коллоид. журн. 1987. Т. 47. № 6. С. 1084.
5. Кузнецова И. Н., Безрукова А. Г., Лопатин В. Н., Паршин А. В. // Биофизика. 1988. Т. 33. № 1. С. 126.
6. Кузнецова И. Н., Кругляк З. А. // Химико-фарм. журн. 1987. Т. 31. № 12. С. 1498.
7. Кузнецова И. Н., Безрукова А. Г., Лопатин В. Н. Способ определения показателя преломления двухслойных частиц; А. с. 1322198. СССР // В. И. 1987. № 31. С. 164.
8. Кузнецова И. Н., Безрукова А. Г. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 132.
9. Клеин В. И., Щеголев С. Ю., Лаерушин В. И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 1977. 176 с.
10. Шифрин К. С. // Рассеяние света в мутной среде. М.; Л.: Гостехиздат, 1951. 288 с.
11. Кабальнов А. С. и др. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 27.
12. Петров А. В. и др. // Там же. 1988. Т. 50. № 3. С. 616.
13. Кумачева Е. З., Амелина Е. А., Попов В. И. // Там же. 1989. Т. 51. № 6. С. 1212.
14. Кириш Ю. Э., Панов В. П., Гельфер Ц. М. и др. // Фторуглеродные газонепереносящие среды. Пушкино, 1984. С. 70.

Ленинградский научно-исследовательский институт гематологии и переливания крови

Поступила в редакцию  
16.XI.1990

УДК 541.64:54—124

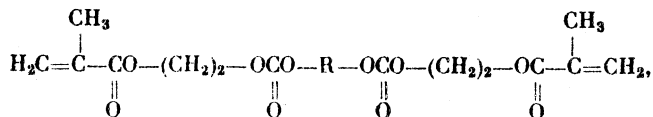
© 1991 г.

*Усманов С. М., Сивергин Ю. М.*СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
КАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ

В соединениях 1,2-*бис*-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-этилена и *бис*-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)окси обнаружены два процесса диэлектрической релаксации. Установлено, что эти релаксационные области связаны с локальной подвижностью кинетических единиц, содержащих полярные сложноэфирные группы, и процессом стеклования. Предложен алгоритм численного решения интегрального уравнения первого рода типа свертки на ЭВМ, разработанный на основе метода регуляризации Тихонова для математической обработки результатов диэлектрической спектрометрии. Из частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь впервые рассчитаны спектры времен диэлектрической релаксации, соответствующие области стеклования изученных мономеров.

Для описания экспериментальных частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  сложных полярных молекул предложен целый ряд функций распределения времен диэлектрической релаксации  $G(\tau)$ , такие как функции Гаусса, Фуосса — Кирквуда, Коула — Коула, Коула — Дэвидсона, Гаврильяка — Негами, Вилльямса — Ваттса и др. Обычно вид функции распределения  $G(\tau)$  устанавливается построением зависимости фактора потерь ( $\epsilon''$ ) от значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) на комплексной плоскости [1—4]. Однако для однозначной интерпретации механизма диэлектрической релаксации в каждом конкретном случае возникает необходимость определения вида функции  $G(\tau)$  непосредственно из экспериментальных данных. Цель данной работы — выявление возможностей экспериментального определения вида функции распределения  $G(\tau)$  и разработка алгоритма ее вычисления в условиях автоматизированного эксперимента.

Объектом исследования были выбраны мономеры из класса олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) общей формулы



где R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> — 1,2-*бис*-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этилен (I) и R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — *бис*-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)окси (II).

## Физико-химические характеристики изученных ОКМ

Мономер	M		n <sub>Br</sub>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ρ, г/см <sup>3</sup>	η, мм <sup>2</sup> /с
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено			
I	380	374,3	84,05	85,36	1,4650	1,207	220
II	427	418,5	75,60	76,36	1,4670	1,209	260

Обозначения: M — молекулярная масса; n<sub>Br</sub> — бромное число, г Br/100 г; n<sub>D</sub><sup>20</sup> — показатель преломления, ρ — плотность, η — вязкость.

### Экспериментальная часть

Условия синтеза, выделения и очистки исследуемых соединений ОКМ описаны в [1]. Физико-химические свойства изученных мономеров приведены в таблице, причем соответствующие параметры оценены по стандартным методикам при 293 К.

Диэлектрические характеристики ОКМ измеряли в интервале температур от 100 до 300 К и частот 30–10<sup>5</sup> Гц на установке типа TP-9071, работающей по принципу моста Шеринга, а на частотах 10<sup>2</sup>–10<sup>7</sup> Гц — на прецизионном приборе «Тангенс-М». Параметры измерительных приборов, методика оценки значений диэлектрической проницаемости (ε')

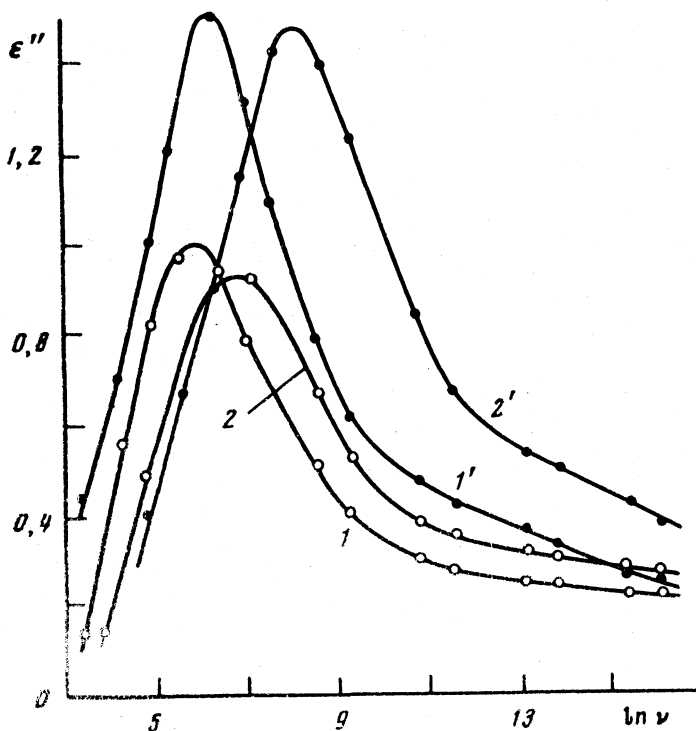


Рис. 1. Зависимости фактора диэлектрических потерь (ε'') от частоты для образцов I (1, 2) и II (1', 2') при 231 (1, 1') и 235 К (2, 2')

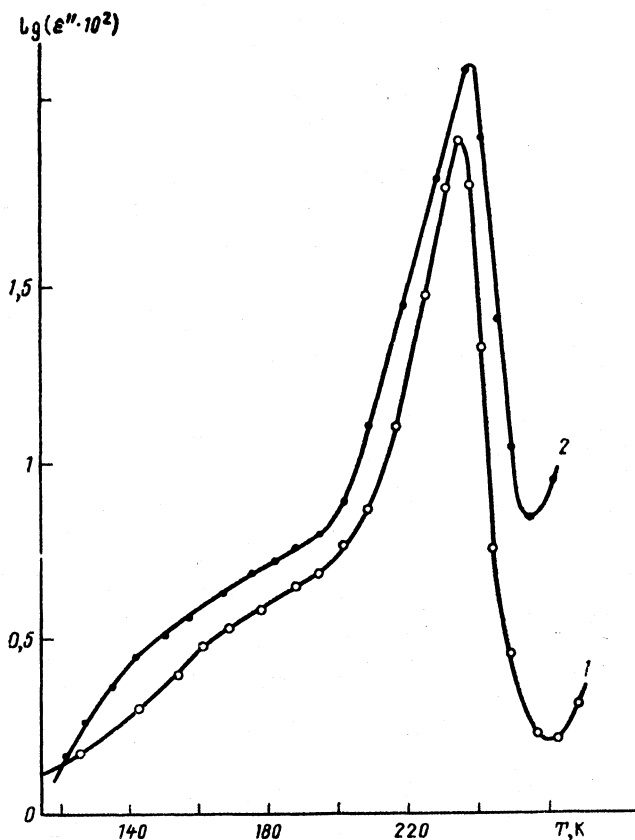


Рис. 2. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) при частоте  $10^3$  Гц: 1 — мономер I, 2 — II

и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta_n$ ) и характеристики измерительной ячейки описаны в [2, 3]. Относительная ошибка в измерении  $\epsilon'$  не превышала 3%, в измерении  $\operatorname{tg} \delta_n$  составляла 5–7%.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведены частотные и температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ( $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta_n$ ) изученных ОКМ. Довольно интенсивный максимум  $\epsilon''$  обусловлен стеклованием ОКМ (обозначим его как  $\alpha$ -процесс). Введение в структуру молекулы ОКМ дополнительного полярного атома кислорода заметно влияет на проявление  $\alpha$ -процесса диэлектрической релаксации. Действительно, процесс стеклования мономера II сдвинут в сторону высоких частот (рис. 1) и в область высоких температур (рис. 2) по сравнению с данными для I, что и отражает усиление межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия. При этом у мономера II наблюдали более интенсивный максимум фактора диэлектрических потерь (рис. 1 и 2), характеризующийся большей дисперсией  $\Delta\epsilon = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  (рис. 3), где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — диэлектрические проницаемости при очень низких и очень высоких частотах.

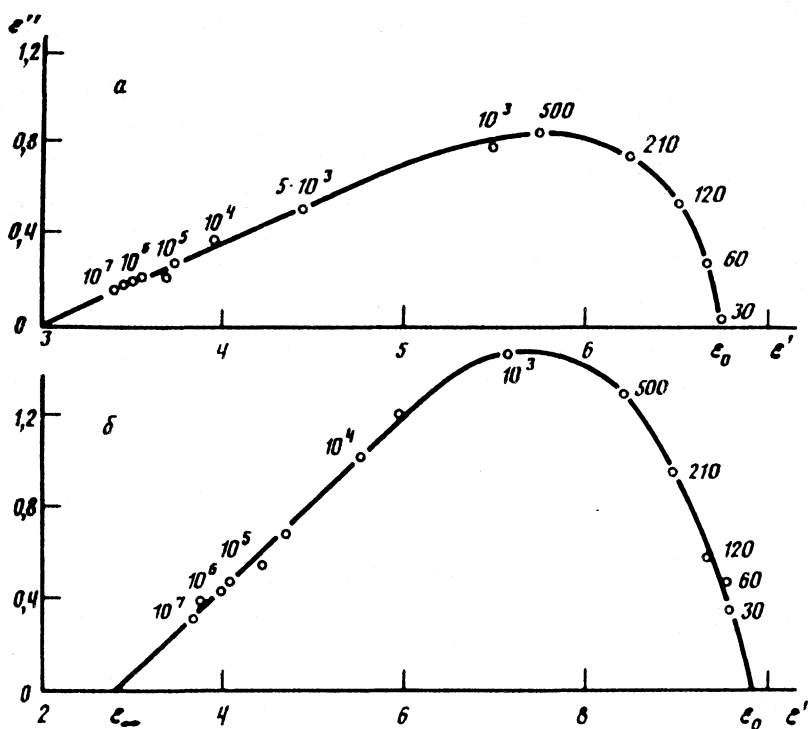


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  для мономеров I (а) и II (б) при 233 К; цифры у точек — частота, Гц

Характерное смещение температурного положения  $\alpha$ -процесса с уменьшением частоты внешнего электрического поля в сторону низких температур указывает на релаксационную природу данного процесса, что подтверждается и соответствующим смещением частотных положений максимума диэлектрических потерь  $\epsilon''$  и области резкого изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (рис. 4) в сторону высоких частот по мере увеличения температуры исследуемого образца.

Эффективное значение энергии активации  $E$  процесса стеклования рассчитывали по соотношению:

$$E = 2,3R \frac{\partial (\lg \nu_m)}{\partial (1/T)}, \quad (1)$$

где  $\nu_m$  — частота соответствующего максимума диэлектрических потерь,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Экспериментальные зависимости  $\lg \nu_m$  от  $1/T$  в области проявления  $\alpha$ -процесса изученных ОКМ в интервале частот 30– $10^5$  Гц линейны. Значения энергии активации  $E$  для образцов I и II соответственно равны  $148,6 \pm 5,9$  и  $167,5 \pm 6,3$  кДж/моль.

Низкотемпературный (высокочастотный)  $\beta$ -процесс связан с движением фрагментов молекулы ОКМ на уровне небольших атомных групп [1–3]. У изученных мономеров I и II он проявляется слабо (рис. 2), и имеет место его частичное слияние с соответствующим  $\alpha$ -процессом релаксации. С повышением частоты ( $10^5$ – $10^7$  Гц) наблюдали полное слияние обоих процессов релаксации, что обуславливает асимметрию суммарного максимума  $\epsilon''$ . В мономерах I и II  $\beta$ -процесс связан с внутримолекулярной подвижностью кинетических единиц в цепи моно-

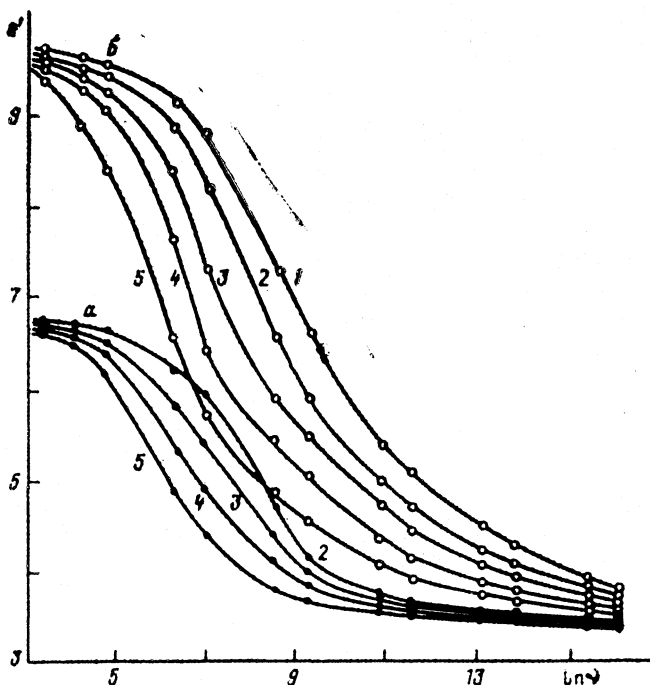


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) мономеров I (а) и II (б) при различных температурах: 1 - 238, 2 - 235, 3 - 233, 4 - 231, 5 - 228 К

мера, включающих полярные сложноэфирные группы, как это было установлено ранее нами для ОКМ иной химической структуры [2, 3].

Вид функции распределения времен диэлектрической релаксации  $G(\tau)$  в области стеклования ОКМ устанавливали построением зависимостей  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  на комплексной плоскости. Как видно из рис. 3, эти зависимости имеют асимметричный вид, причем формы кривых указывают на широкое распределение времен диэлектрической релаксации  $G(\tau)$ . Известно [4], что такие асимметричные зависимости  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  описываются одним из эмпирических уравнений Дэвидсона - Коула или Гаврильяка - Негами. В [2] для мономеров ОКМ иной химической структуры было показано, что экспериментальные зависимости  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением Гаврильяка - Негами. Однако при этом следует отметить, что анализ экспериментальных данных с помощью выражения Гаврильяка - Негами носит чисто формальный характер и не позволяет вскрыть причин, вызывающих распределение времен диэлектрической релаксации. С другой стороны, в [3] асимметричная экспериментальная зависимость  $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$  для этих ОКМ была объяснена наложением двух процессов диэлектрической релаксации, описываемых соответственно симметричными функциями распределения Гаусса и Фуосса - Кирквуда.

Таким образом, один и тот же спектр времен диэлектрической релаксации  $G(\tau)$  в области стеклования исследуемого образца ОКМ описан, с одной стороны, эмпирической функцией Гаврильяка - Негами, а с другой - как суперпозиция двух симметричных функций распре-

деления. Не исключено, что эти экспериментальные результаты для ОКМ могут быть более или менее удовлетворительно описаны суперпозицией ряда других эмпирических функций распределения времен диэлектрической релаксации. Для более правильного выбора эмпирической функции распределения каждый раз возникает необходимость получения функции  $G(\tau)$  из экспериментальных данных.

Ввиду того, что релаксационные спектры полярных высокомолекулярных соединений перекрывают широкие интервалы времен, как правило, распределение времен диэлектрической релаксации рассматривают в логарифмических координатах, т. е. с заменой переменных  $s = \ln(\tau_n/\tau)$  вводится новая функция распределения времен релаксации  $F(s)$ , вытекающая из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) ds = 1, \quad (2)$$

где  $\tau_n$  — наиболее вероятное время диэлектрической релаксации. Значение  $\tau_n$  определяется из условия максимума частотной зависимости фактора диэлектрических потерь (рис. 1)

$$2\pi\nu_n\tau_n = 1. \quad (3)$$

Тогда область дисперсии полярных веществ с учетом спектра времен диэлектрической релаксации  $F(s)$  описывается следующими видоизмененными выражениями Дебая:

$$\epsilon' - \epsilon_{\infty} = \Delta\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(s) ds}{1 + \exp 2(x-s)}, \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \Delta\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(x-s) F(s) ds}{1 + \exp 2(x-s)}, \quad (5)$$

где  $x = \ln(2\pi\nu\tau_n)$ ,  $\nu$  — частота внешнего электрического поля. Перепишем выражение (5) в виде

$$A_n F = \int_{-\infty}^{\infty} K(x-s) F(s) ds = U_0(x), \quad (6)$$

где через  $U_0(x)$  обозначена величина  $\epsilon''/\Delta\epsilon$ , которую при диэлектрических измерениях находят экспериментальным способом с некоторой погрешностью  $\delta$  на дискретном множестве равноотстоящих точек в интервале  $U_1 \leq U \leq U_n$ .

Таким образом, искомую функцию распределения  $F(s)$  определяем путем решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода типа свертки (6), где ядро  $K(x-s) = 1/2 \operatorname{ch}(x-s)$ . Другими словами, решение уравнения (6) приводит к обратной задаче восстановления  $F(s)$  по приближенным значениям  $U_0(x)$ , что является признаком некорректно поставленной задачи [5]. Для этой цели нами составлен алгоритм численного решения интегральных уравнений первого рода типа свертки на ЭВМ, разработанный на основе метода регуляризации А. Н. Тихонова для описания математической обработки результатов диэлектрической



спектрометрии [6]. При этом в качестве приближенного использовали регуляризованное решение [5]

$$F_{\alpha}(x) = R(\alpha, U_{\delta}(x)),$$

т. е. функция  $F(x)$ , на которой достигается минимум сглаживающего функционала А. Н. Тихонова

$$M_{\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} K(x-s)F(s)ds - U_{\delta}(x) \right]^2 dx + \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \left[ qF^2(s) + \left( \frac{dF}{ds} \right)^2 \right] ds, \quad (7)$$

где  $\alpha$  — числовой параметр регуляризации, причем  $\alpha > 0$ ,  $q = \text{const}$ . В [5] доказано, что для любых  $\alpha > 0$  существует единственная экстремаль функционала (7). Решение уравнения (6) допускает простую и быстродействующую программную реализацию, поскольку существуют методы быстрого преобразования Фурье, для которых созданы стандартные программы. Нами использована стандартная программа решения одномерного уравнения Фредгольма первого рода от разности аргументов РТІКР [7], основанная на принципе быстрого преобразования Фурье. Программа реализует регуляризованный алгоритм с выбором параметра  $\alpha$  по обобщенному принципу невязки [5, 7]. Точность отыскания корня обобщенной невязки  $\rho(\alpha)$  определена из неравенства

$$|\rho(\alpha)| \leq (C_1 - 1) \delta_c^2, \quad (8)$$

где параметр режима работы был задан как  $C_1 = 1,001$ , а  $\delta_c$  — погрешность задания правой части уравнения (6), которая зависит от конкретных условий эксперимента. Кроме того, был учтен квадрат погрешности  $\delta_1^2$ , возникающий при переходе от интегрального представления в формуле (6) к конечно-разностному при численных расчетах и вследствие ограничений значений функции  $F_{\alpha}(s)$  при выборе локального носителя на отрезке  $[-16, 16]$  ядра уравнения  $K(x-s)$  [6].

Для проверки разработанного алгоритма вычисляли функцию распределения времен диэлектрической релаксации  $F_{\alpha}(s)$  для теоретически заданной функции Фуосса — Кирквуда, которая позволяет найти точное аналитическое решение интегрального уравнения (6). Результаты расчета модельного примера на ЭВМ, согласно приведенному алгоритму, показали [6], что при  $\alpha = \alpha_{\text{опт}} = 6,67 \cdot 10^{-4}$  получается наилучшее решение  $F_{\alpha}(s)$ , совпадающее с теоретически заданной функцией Фуосса — Кирквуда. Параметр регуляризации  $\alpha$  определяли, как было сказано выше, в соответствии с обобщенным принципом минимума невязки [7]

$$\rho(\alpha) = \|A_h F_{\alpha}(s) - U_{\delta}(x)\|^2 - (\delta + h \|F_{\alpha}(s)\|)^2 = \min, \quad (9)$$

где  $\delta^2 = \delta_c^2 + \delta_1^2$ ,  $h$  — погрешность задания оператора  $A_h$  в выражении (6). Вопросы оценки погрешности искомой функции  $F_{\alpha}(s)$  в зависимости от точности задания правой части  $U_{\delta}(x)$  и ядра  $K(x-s)$  уравнения (6) представлены в [6].

На рис. 5 приведены расчетные функции распределения  $F_{\alpha}(v)$  для мономеров I и II при 233 К. Переход от переменных  $s$  и  $x$  к перемен-

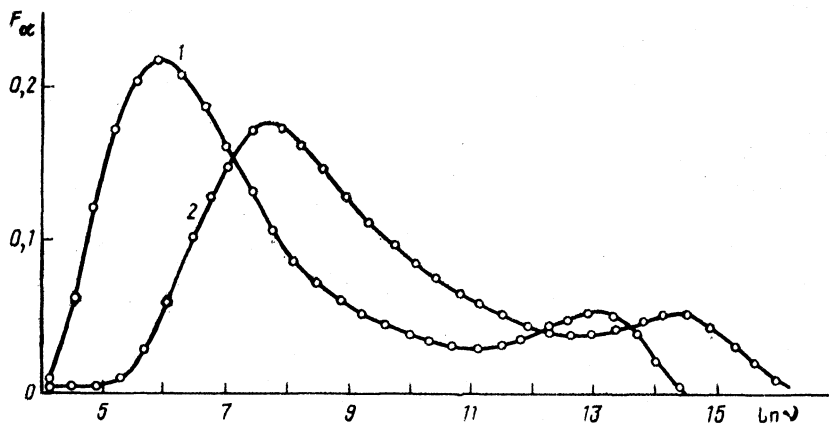


Рис. 5

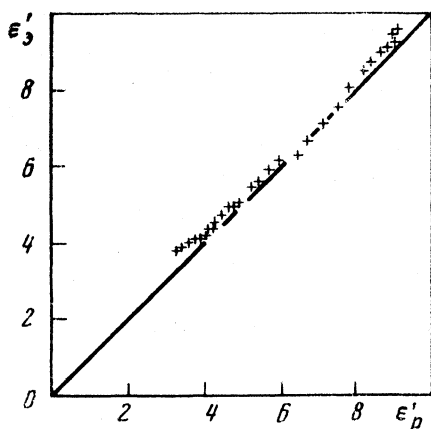


Рис. 6

Рис. 5. Расчетные частотные зависимости функции распределения времен диэлектрической релаксации  $F_{\alpha}(\nu)$  образцов ОКМ при 233 К: 1 – мономер I (параметр I (параметр регуляризации  $\alpha=0,0166$ ); 2 – мономер II ( $\alpha=0,0141$ )

Рис. 6. Взаимозависимость экспериментальных ( $\epsilon'_e$ ) и рассчитанных ( $\epsilon'_p$ ) по формуле (11) значений диэлектрической проницаемости для мономера II при 233 К

ной  $\nu$  осуществлен в соответствии с выражением

$$s=x=(\ln \nu - \ln \nu_m), \quad (10)$$

где  $\nu_m$  – частота, при которой наблюдали максимум фактора диэлектрических потерь (рис. 1), она связана с наиболее вероятным временем релаксации  $\tau_n$  соотношением (3). Как видно из рис. 5, в области стеклования оба образца ОКМ характеризуются двумя максимумами на зависимости  $F_{\alpha}(\nu)$ . Наиболее интенсивный низкочастотный максимум  $F_{\alpha}(\nu)$  обусловлен подвижностью молекул мономеров I и II как целого. Введение в структуру молекулы II дополнительного полярного атома кислорода существенно влияет на проявление обоих максимумов  $F_{\alpha}(\nu)$ : у образца II они смещены в сторону более высоких частот, что объясняется более высокой температурой стеклования мономера II. На рис. 5 сопоставлены зависимости  $F_{\alpha}(\nu)$  обоих ОКМ при одной и той же температуре. Частотные положения максимумов зависимостей  $\epsilon''=f(\ln \nu)$  (рис. 1) и  $F_{\alpha}(\nu)$  (рис. 5) в основном совпадают.

Таким образом, по приведенным зависимостям можно оценить наиболее вероятное время диэлектрической релаксации  $\tau_n$ , которым обла-

дают большинство полярных молекул ОКМ при данной температуре. Наличие дополнительного атома кислорода в структуре молекулы II сильнее влияет на проявление высокочастотного максимума  $F_{\alpha}(\nu)$ . Если при 233 К положение  $\nu_m$  смещается для основного максимума на  $2 \cdot 10^3$  Гц, то изменение высокочастотного максимума  $F_{\alpha}(\nu)$  составляет  $\sim 1,3 \cdot 10^6$  Гц. Как было отмечено выше, высокочастотный максимум  $F_{\alpha}(\nu)$  образцов ОКМ обусловлен колебательно-вращательными локальными движениями участков молекулы, включающих полярные простые и сложноэфирные группы. При этом следует отметить, что внутримолекулярное локальное движение указанных групп более четко проявляется на зависимости  $F_{\alpha}(\nu)$  (в виде ярковыраженного соответствующего максимума), чем на частотной зависимости интегральной величины  $\epsilon''$  (рис. 1).

Достоверность расчетных значений  $F_{\alpha}(s)$  проверяли в соответствии с выражением (4) посредством расчета соответствующих значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_p'$ : где  $h_s=0,184$ , дисперсия  $\Delta\epsilon$  — определена из диэлектрических измере-

$$\epsilon_{p,j}' - \epsilon_{\infty} = \Delta\epsilon \sum_{i=1}^{64} \frac{F_{\alpha}(s_i) h_s}{1 + \exp 2(x_j - s_i)}, \quad (11)$$

ний (рис. 4). Как видно из рис. 6, расчетные значения ( $\epsilon_p'$ ) находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными ( $\epsilon_a'$ ).

Таким образом, предлагаемый выше алгоритм расчета вида распределения времен диэлектрической релаксации с применением метода регуляризации А. Н. Тихонова расширяет возможности диэлектрических измерений в изучении структуры и механизмов молекулярного движения как в исходных полярных мономерах, так и в трехмерных полимерах ОКМ, полученных на их основе.

#### Список литературы

1. Сивергин Ю. М., Перникис Р. Я., Киреева С. М. Поликарбонат (мет) — акрилаты. Рига: Зинатне, 1988. 213 с.
2. Усманов С. М., Берлин А. А., Кочервинский В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1391.
3. Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 717.
4. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд. Л.: Химия, 1977. 182 с.
5. Усманов С. М. Применение методов решения некорректных задач при автоматизированной математической обработке данных диэлектрической спектроскопии. М., 1989. 21 с. — Деп. в ВИНТИ. 17.07.89. № 4732—В89.
6. Усманов С. М., Исламов Р. Г., Сивергин Ю. М. Матер. Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск: Изд. ТПИ, 1988. С. 144—145.
7. Гончарский А. В., Черепашук А. М., Ягола А. Г. Некорректные задачи астрофизики. М.: Наука, 1986. 350 с.

Бирский государственный педагогический институт

Поступила в редакцию 20.XI.1990

Академия наук СССР  
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова  
Москва

УДК 541.1

© 1991 г.

*Федоров В. М.*

## О СПОСОБАХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ВНОСИМЫХ ПРИ ЭТОМ ПОГРЕШНОСТЯХ

Показано, что положение и относительные интенсивности максимумов на графических представлениях дифференциальных функций распределения свойств дисперсных систем зависят от выбора переменной дифференцирования; это может служить источником ошибок при определении по ним преобладающих свойств этих систем.

Одной из важнейших характеристик дисперсных систем различной природы, в частности адсорбентов и катализаторов, являются функции распределения (ФР), описывающие зависимость выбранных физических характеристик системы от величины параметра, характеризующего свойства системы. В качестве такого параметра чаще всего выбирают «эффективный» (т. е. фактически зависящий от метода определения) размер элементов, характеризующий используемую модель дисперсной системы; обычно это диаметр (радиус) пор или частиц, составляющих систему. Физическими характеристиками могут быть выбраны объем, поверхность или количество пор (частиц) соответствующего размера, причем эта величина в ФР может быть удельной (отнесенной к единице массы образца) или относительной (отнесенной к суммарному для всей системы значению этого свойства, в этом случае ФР оказывается нормализованной).

Экспериментальное определение таких ФР в зависимости от свойств системы проводят различными физическими методами — адсорбции газов и паров [1], ртутной порометрии [2], электронной микроскопии [3], дифракционными [4], седиментационными [5], кондуктометрическими [6] и некоторыми другими. При этом, с одной стороны, чрезвычайно важной является проблема сопоставимого ФР, полученных для однотипных систем различными физическими методами. С другой стороны, однозначная и надежная количественная интерпретация ФР, получаемых на основе экспериментальных данных, крайне важна при построении упрощенных моделей реальных дисперсных систем. Параметры таких моделей, имеющих важное теоретическое значение, используются в расчетах вязкозных, реологических и других механохимических свойств при производстве дисперсных систем, при расчете их газо- и гидродинамических характеристик, в кинетических расчетах, протекающих с их участием адсорбционных и каталитических процессов, при расчете промышленных реакторов и т. д.

В связи с этим рассмотрим, как форма представления ФР влияет на точность оценки основных характеристик дисперсной системы, определяемой из ее ФР.

Как и всякая ФР, экспериментально полученная функция может быть представлена как в интегральном (ИФР), так и в дифференциальном (ДФР) видах. Первоначальный (наблюдаемый экспериментально) вид функции определяется методом ее получения; в большинстве вышеперечисленных физических методов наблюдаемая функция является ИФР. В то же время очевидно, что наиболее легко сопоставимыми и интерпретируемыми (хотя бы на качественном уровне) являются графические представления соответствующих ДФР, что приводит к необходимости дифференцирования исходных ИФР. Однако, как правило, аналитическое выражение для экспериментально полученной ИФР наперед неизвестно, и она представлена в виде наборов координат экспериментальных точек.

Появление современных высокоавтоматизированных приборов, развитие методов сбора и обработки экспериментальных данных с использованием ЭВМ позволяет пользователю такой системы достаточно быстро и легко получать необходимые графические представления ДФР. Однако в этом случае алгоритмы и процедуры сглаживания и дифференцирования экспериментальных данных, влияющих на вид получаемой ДФР, обычно скрыты в программном обеспечении и пользователю отчасти или полностью недоступны, как это часто имеет место во многих «фирменных» программах. Это порождает дополнительные проблемы сопоставимости ФР, получаемых с использованием различных физических методов и приборов, и не имеющие ничего общего с принципиальной физической сущностью ограничений на сопоставление ФР, полученных различными экспериментальными методами.

Рассмотрим наиболее часто применяемые формы представления ФР и проанализируем возможные ошибки, возникающие при сопоставлении различных видов представления ФР.

В случае, если интересующий диапазон изменения параметра ФР (например, радиуса пор или частиц  $R$ ) относительно невелик ( $R_{\max}/R_{\min} \leq 100$ ), ИФР или ДФР представляют обычно в виде зависимости от  $R$ , т. е. в виде графика с линейной шкалой по абсциссе  $R$ . При увеличении рассматриваемого интервала до  $R_{\max}/R_{\min} \geq 10^3$ , значения  $R$  обычно откладывают по оси абсцисс в логарифмическом масштабе, т. е. фактически представляют ФР в виде зависимости от  $\lg R$ , несмотря на сохранение физической размерности  $R$  по оси абсцисс. При разметке этой оси в единицах  $\lg R$  в литературе не всегда указывается размерность исходной величины  $R$ , что вносит неопределенность в трактовку получаемых результатов.

Переход от линейной к логарифмической шкале оси абсцисс для ИФР однозначен, и сам по себе не может служить источником погрешностей и ошибок, если только процедура «сглаживания» ИФР всегда осуществляется для экспериментально полученных значений  $R$ . Однако построение дифференциальных ФР при этом имеет ряд особенностей. В принципе, дифференцирование исходной ИФР можно проводить по любой переменной, зависящей от  $R$ , а полученную ДФР представить как в линейных (в виде зависимости от  $R$ ), так и в любых других преобразованных по оси абсцисс координатах. Часто, особенно в случае применения традиционных методов обработки полученных данных, в зависимости от того, представлена исходная ИФР как функция  $R$  или  $\lg R$ , ее дифференцирование естественным образом проводится по соответствующей переменной, представляя полученную ДФР на том же графике с тем же масштабом по оси абсцисс, что и для исходной ИФР. В слу-

чае же машинной обработки соответствующая программа может представлять оба типа ДФР в виде графических зависимостей как от  $\lg R$  (при широком интервале изменения  $R$ ), так и от  $R$ . При этом может наблюдаться несоответствие между переменной дифференцирования и переменной, откладываемой по оси абсцисс.

Важно отметить, что в последнем случае такие важнейшие характеристики дисперсной системы, определяемые по ДФР, как относительная интенсивность и положение максимумов на кривой ДФР, могут существенно зависеть от выбора переменной дифференцирования исходной ИФР.

Действительно, если исходная ИФР

$$F(R) = f(\lg R) \quad (1)$$

дифференцируема по  $R$  и  $\lg R$  на некотором интервале значений  $R$ , то так как

$$F'_{\lg R} = f'_{\lg R},$$

очевидно, что

$$F'_R = \frac{c}{R} F'_{\lg R} = \frac{c}{R} f'_{\lg R}, \quad (2)$$

где  $c = \lg e = 1/\ln 10 = 0,43429 > 0$ .

Из простого соотношения (2) следует, что  $f'_{\lg R} \sim R F'_R$ , т. е. ДФР, полученная дифференцированием ИФР по  $\lg R$ , сильно искажается по сравнению с ИФР, дифференцированной по  $R$ ; величина искажения по оси ординат пропорциональна значению  $R$ , при котором производится сравнение этих ДФР. Такое искажение может существенным образом изменить качественную картину ДФР, что должно сказаться на ее интерпретации. Так, например, уже в простейшем случае равномерного распределения ДФР:  $F'_R(R) = \text{const}$ , зависимость  $f'_{\lg R}(\lg R) \sim 10^{\lg R}$  будет экспоненциально возрастать и иметь максимум на правом краю интервала  $\lg R$ , в котором она определена. Напротив, в случае равномерного распределения ДФР:  $f'_{\lg R}(\lg R) = \text{const}$ , обратный переход к  $F'_R(R) \sim 1/R$  показывает, что эта зависимость будет убывать с ростом  $R$ , имея максимум на левом краю интервала  $R$ . Аналогичные выражения легко получить для других простейших выражений, описывающих гипотетические (или фрагменты реальных) ДФР.

Как иллюстрация сказанного, на рис. 1, а, б приведены возможные графические представления ДФР, полученные для единственной исходной ИФР. В качестве последней использована экспериментальная кумулятивная кривая зависимости объема пор от радиусов их горл, полученная методом ртутной порометрии для одного из образцов катализатора селективного гидрирования, обладающего бидисперсной (бипористой) структурой. Из сопоставления кривых видно, что относительные интенсивности обоих максимумов на ДФР зависят от выбора переменной дифференцирования. В данном случае величины радиусов, соответствующих обоим максимумам на кривой ДФР, отличались не более чем в 4–5 раз, в связи с чем при обоих видах представления ДФР их интенсивности были соизмеримы. В слу-

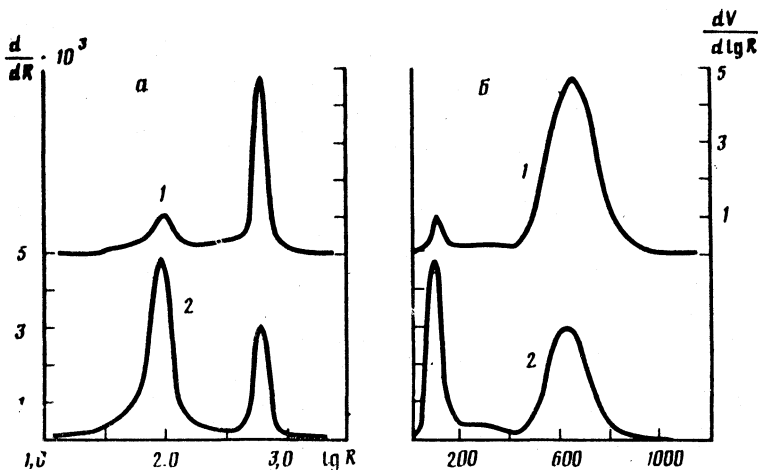


Рис. 1. Возможные графические представления ДФР для одного из образцов катализатора селективного гидрирования (радиус пор приведен в ангстремах)

чае увеличения различия в положениях максимумов до  $10^2-10^4$  (что реально имеет место во многих оптимальных промышленных катализаторах, обладающих системами реакционных и транспортных пор), изменение переменной дифференцирования может полностью замаскировать один из максимумов, поскольку, как следует из (2), величина искажения будет пропорциональна  $R$ . Это может сказаться как на качественной интерпретации ДФР, так и на количественной оценке преобладающего радиуса пор, если ее проводить по какому-либо одному графическому представлению ДФР.

Следует еще раз отметить, что неоднозначность оценки порождается тем, что лишь представления ДФР в виде  $f'_{\lg R}(\lg R)$  (рис. 1, а, кривая 1) и  $F'_R(R)$  (рис. 1, б, кривая 2) являются «истинными» производными исходной ИФР. В представлениях вида  $F'_R(\lg R)$  (рис. 1, а, кривая 2) и  $f'_{\lg R}(R)$  (рис. 1, б, кривая 1) наблюдается несоответствие между переменной дифференцирования и переменной, откладываемой по оси абсцисс.

Таким образом, изменение переменной дифференцирования приводит к масштабному (вертикальному) искажению получаемой ДФР, зависящему от  $R$ , что может привести к существенному изменению соотношения пиков на кривой ДФР. Рассмотрим, влияет ли такое изменение переменной дифференцирования на величину  $R$ , соответствующую положениям максимумов на кривых ДФР обоих рассмотренных видов.

Пусть исходная ИФР (1) непрерывна и монотонно возрастает на отрезке  $\Delta R = [R_{\text{мин}}, R_{\text{макс}}]$ , ( $R_{\text{мин}} > 0$ ). Если же ИФР  $F_1(R) = f_1(\lg R)$  монотонно убывает (как, например, в случае ИФР, полученных методом ртутной порометрии), то введем преобразование

$$F(R) = F_1(R_{\text{мин}}) - F_1(R), \\ f(\lg R) = f_1(\lg R_{\text{мин}}) - f_1(\lg R).$$

Пусть на выбранном отрезке ИФР имеет до второй производной включительно, как по  $R$ , так и по  $\lg R$ . Очевидно, что из (1) следует

$$F_{R^n}^{(n)} = f_{R^n}^{(n)}, \quad F_{(\lg R)^n}^{(n)} = f_{(\lg R)^n}^{(n)}, \quad (3)$$

при этом на всем отрезке  $\Delta R$

$$F_R'(R) > 0, \quad f'_{lg R}(\lg R) > 0. \quad (4)$$

Из (2) и (3) следует, что

$$F_{R^2}'' = \left( F'_{lg R} \frac{c}{R} \right)'_R = -\frac{c}{R^2} f'_{lg R} + \frac{c}{R} (f'_{lg R})'_R. \quad (5)$$

Учитывая, что

$$f'_{lg R} = \frac{R}{c} F'_R, \quad (6)$$

$$(f'_{lg R})'_R = \frac{c}{R} (f'_{lg R})'_{lg R} = \frac{c}{R} f''_{(lg R)^2}, \quad (7)$$

то, подставляя (6)–(7) в (5), имеем

$$F_{R^2}'' = -\frac{1}{R} F'_R + \frac{c^2}{R^2} f''_{(lg R)^2}. \quad (8)$$

Пусть в точке  $R_0 \in \Delta R$ , дифференциальная функция распределения  $F_R'$  имеет максимум, т. е.

$$F_{R^2}''(R_0) = 0. \quad (9)$$

Тогда из (8)–(9) имеем

$$F_{R^2}''(R_0) = -\frac{1}{R_0} F'_R(R_0) + \frac{c^2}{R_0^2} f''_{(lg R)^2}(R_0) = 0.$$

Отсюда, учитывая (4), и то, что  $R_0 > 0$ , получаем

$$f''_{(lg R)^2}(R_0) = \frac{R_0}{c^2} F'_R(R_0) > 0, \quad (10)$$

т. е. в точке  $R_0$ , соответствующей максимуму ДФР  $F_R'(R)$ , для ДФР  $f'_{lg R}(\lg R)$  в этой точке максимума нет; положительный знак выражения (10) указывает, что максимум для  $lg'_{lg R}(\lg R)$  лежит правее, в точке  $R_1 > R_0$ .

Аналогично можно показать это для ИФР  $f(\lg R)$ : так как

$$f'_{lg R} = \frac{R}{c} f'_R, \quad \text{то}$$

$$\begin{aligned} f''_{(lg R)^2} &= \left( \frac{R}{c} f'_R \right)'_{lg R} = \frac{R}{c} \left( \frac{R}{c} f'_R \right)'_R = \frac{R}{c^2} [f'_R + R f_{R^2}'' ] = \\ &= \frac{R}{c^2} \left[ f'_{lg R} \frac{c}{R} + R f_{R^2}'' \right] = \frac{1}{c} f'_{lg R} + \frac{R^2}{c^2} F_{R^2}''. \end{aligned}$$

Если в точке  $R_1 \in \Delta R$  ДФР  $f'_{lg R}$  имеет максимум, т. е.  $f''_{(lg R)^2}(R_1) = 0$ , то

$$f''_{(lg R)^2}(R_1) = \frac{1}{c} f'_{lg R}(R_1) + \frac{R_1}{c^2} F_{R^2}''(R_1) = 0,$$



отсюда

$$F_{R^2}''(R_1) = -\frac{c}{R_1^2} f'_{lg R}(R_1) < 0,$$

т. е. также следует, что  $R_1 > R_0$ .

Очевидно, что величина сдвига положения максимума при замене переменной дифференцирования будет определяться формой пиков на кривой ДФР. Таким образом, для определения величины сдвига необходимо задать аналитическое выражение кривой ДФР. Рассмотрим основные виды распределений, встречающихся на практике (кроме равномерного распределения рассмотренного выше).

*Нормальное распределение.* Такое распределение может аппроксимировать ДФР числа частиц по размерам в некоторой достаточно узкой фракции порошкообразного тела, и задается в нормализованном виде выражением

$$F_R' = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^z, \quad z = -\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}. \quad (11)$$

Здесь  $R_0$  — преобладающий радиус частиц, соответствующий максимуму на кривой ДФР. Из (10) следует, что

$$f_{(lg R)^2}''(R_0) = \frac{R_0}{c^2} F_R'(R_0) = \frac{R_0}{c^2 \sigma\sqrt{2\pi}} > 0,$$

т. е. максимумы на кривых ДФР  $F_R'$  и  $f_{lg R}$  не совпадают.

Выразим вторую производную исходной ИФР по  $lg R$

$$f_{(lg R)^2}'' = \frac{R}{c} (F'_{lg R})_{R'} = \frac{R}{c^2 \sigma\sqrt{2\pi}} e^z \left( 1 - \frac{R-R_0}{\sigma^2} \right). \quad (12)$$

Если в точке  $R_1$ , принадлежащей отрезку, на котором определена исходная ИФР,  $f'_{lg R}(R_1) > 0$  имеет максимум, то  $f_{lg R}(R_1) = 0$ . Так как первые два сомножителя в (12) положительны, то

$$1 - (R_1 - R_0)/\sigma^2 = 0,$$

отсюда

$$R_1 - R_0 = \sigma^2,$$

т. е. разница в положении максимумов на кривых ДФР в случае нормального распределения однозначно определяется параметром  $\sigma$ .

*Логнормальное распределение.* Такое распределение встречается наиболее часто при исследовании дисперсных систем различной природы [7]. В этом случае нормально распределена функция

$$f'_{lg R}(\lg R) = \frac{1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}} e^{z_1}, \quad z_1 = -\frac{(\lg R - \lg R_1)^2}{2\sigma_1^2}, \quad (13)$$

имеющая максимум в точке  $R_1$ . Тогда

$$F_{R^2}''(R_1) = -\frac{c}{R_1^2} F'_{lg R}(R_1) = -\frac{c}{R_1^2 \sigma_1\sqrt{2\pi}} < 0,$$

т. е. и в данном случае положения максимумов на ДФР различаются. Из (5) имеем

$$F_{R^2}'' = -\frac{c}{R^2} f'_{lg R} + \frac{c}{R} (F'_{lg R})_{R'} = -\frac{c}{R^2 \sigma_1\sqrt{2\pi}} e^{z_1} \left[ 1 + \frac{c}{\sigma_1^2} (\lg R - \lg R_1) \right]. \quad (14)$$

В точке максимума  $R_0$  функция  $F_{R''}(R_0)=0$ , при этом первые два сомножителя в (14) положительны. Имеем

$$1 + \frac{c}{\sigma_1^2}(\lg R_0 - \lg R_1) = 0,$$

отсюда  $\lg(R_0/R_1) = -\sigma_1^2/c$ , или  $R_1/R_0 = 10^{\sigma_1^2/c}$ , т. е. и в этом случае расстояние между максимумами однозначно определяется величиной  $\sigma_1$ .

На рис. 2 приведены графические представления ДФР в виде зависимости от  $\lg R$  для реального промышленного катализатора селективного

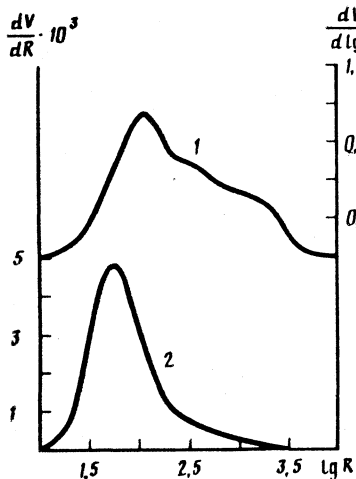


Рис. 2. Графические представления ДФР для катализатора селективного гидрирования с широким распределением пор по радиусам (радиус пор приведен в ангстремах)

Если оно значительно меньше ширины пика, этой погрешностью можно пренебречь. В случае небольшого общего числа точек (например, для ФР, полученных по изотерме адсорбции или десорбции азота на пористом адсорбенте), расстояние между точками становится сопоставимым с шириной максимума, что вносит дополнительную погрешность в определение его положения, особенно в случае аппроксимации кривой ДФР методом сплайн-регрессии [8]. По-видимому, эта погрешность не превышает величины расстояния между соседними точками в области максимума на кривой ДФР.

Таким образом, выбор переменной дифференцирования ИФР, и соответствующего графического представления ДФР может оказать существенное влияние на основные характеристики пористой структуры дисперсного тела (положения и относительные интенсивности максимумов), определяемых на основе графических представлений.

#### Список литературы

1. Адсорбция и адсорбенты. Тр. 6-й Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1987.
2. Ионе К. Г., Карнаузов А. П. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 1. С. 212.

3. *Святыцкий В. Б., Бернштейн М. Л., Куцер М. Я., Плагова С. Н.* // Завод. лаб. 1974. Т. 40. № 5. С. 529.
4. *Порай-Кошиц Е. А., Филипович В. Н.* Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 7.
5. *Stanley-Wood N. G.* // *The Analyst*. 1979. V. 104. P. 97
6. *Carli F., Italiano P., Motta A., Olivieri M.* // *Proceedings of Particle Size Analysis Conference*. Loughborough, 1981.
7. *Купнес М. А., Агиевский Д. А., Ресин Э. И.* // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. № 6. С. 1587.
8. *Эберг К., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт органического синтеза  
Москва

Поступила в редакцию  
10.XII.1990

УДК 541.18.04.043.3

© 1991 г.

*Кононенко В. Л., Шижкус Я. К.*

## НЕРАВНОВЕСНОЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ФРАКЦИЙ ЧАСТИЦ В ПОТОКЕ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ДОПЛЕРОВСКОЙ АНЕМОМЕТРИИ

В рамках диффузионного и кипематического приближений рассмотрена теория нового подхода в аналитическом проточном фракционировании — неравновесного разделения частиц в потоке и поперечном поле с регистрацией фракций методом интегральной доплеровской анемометрии. Выявлены эксперименты по аналитическому неравновесному седиментационному разделению в потоке бинарной смеси частиц с размерами в области нескольких микрон.

В традиционных схемах проточного фракционирования частиц в поперечном поле (ПФПП) [1–3] детектирование (либо отбор) фракций происходит после установления поперечного равновесия фракций в канале. Недавно разработан новый метод быстрой регистрации поперечных профилей концентрации частиц в потоках — интегральная доплеровская анемометрия (ИДА) [4–6]. Использование ИДА-регистрации позволяет реализовать новую возможность — неравновесное аналитическое фракционирование частиц в потоке и поперечном поле (НПФПП) [7, 8]. В случае НПФПП детектирование фракций производится до установления поперечного равновесия в канале путем регистрации неравновесных поперечных профилей концентрации частиц. Физической основой разделения является различие в скоростях установления равновесия фракций в поперечном поле. В работах [7, 8] предложен принцип НПФПП, а также проведены теоретический анализ и экспериментальная апробация конкретной схемы, использующей для разделения фракций собственную фокусирующую гидродинамическую силу в потоке.

В настоящей работе сформулирована общая постановка задачи в НПФПП в сравнении с традиционной схемой поперечно-равновесного фракционирования, рассмотрена теория НПФПП для наиболее распространенного класса схем с плоским каналом и пространственно однородной поперечной силой, а также выполнены эксперименты по седиментационно-флотационному НПФПП с детектированием фракций методом ИДА.

### Теоретический анализ

В режиме ПФПП анализируемая проба вводится в поток локально. Этот локальный максимум продольной концентрации частиц переносится потоком вдоль канала, трансформируясь под действием поперечного поля и градиента скоростей потока в серию максимумов продольной концентрации, отвечающих различным фракциям [1–3]. После установления

равновесия в поперечном поле такой процесс является равновесным (точнее, квазиравновесным) по отношению к поперечной координате, но нестационарным во времени. В принципе возможен и стационарный вариант равновесного аналитического ПФПП, особенно удобный в схемах с фокусировкой различных фракций в разных областях поперечного сечения канала. При этом, однако, необходимо регистрировать не продольные, а поперечные профили концентрации частиц.

В режиме НПФПП, основанного на регистрации именно поперечных профилей концентрации, возможны оба варианта: стационарный и нестационарный. Стационарный вариант существенно проще в теоретическом и экспериментальном отношениях, поэтому он был выбран для данной работы. В стационарном НПФПП разделительный канал включается в замкнутый контур, в котором с постоянной скоростью циркулирует суспензия анализируемых частиц, равномерно перемешиваемых вне канала. Под действием потока и поперечного поля в канале возникают стационарные распределения концентрации частиц, различные для разных фракций.

Основная задача в теории стационарного НПФПП — вычисление установившегося распределения концентрации фракции частиц в потоке на всем протяжении канала. Искомое распределение является решением стационарного уравнения конвективной диффузии при заданном профиле концентрации на входе канала и равенстве нулю поперечных концентрационных потоков частиц на его стенках.

Рассмотрим ламинарное течение разбавленной суспензии частиц в плоском канале шириной  $2h$  с поперечной силой  $F$ , действующей на частицы. Выберем систему безразмерных координат в единицах  $h$ , с осью  $x$ , перпендикулярной стенкам канала, осью  $z$ , направленной вдоль потока, и началом отсчета в середине входного сечения канала. Обозначим через  $F_0$  и  $v_{\parallel}$  характерные величины поперечной силы и скорости потока, а через  $\varphi(x)$  и  $u(x)$  их безразмерные поперечные профили:

$$F_x(x) = F_0 \varphi(x), \quad v_z(x) = v_{\parallel} u(x),$$

причем  $\varphi(x) > 0$  и  $v_z(x) > 0$ , а  $F_0 = \pm |F_0|$ . В этом случае стационарное уравнение конвективной диффузии частиц в потоке и соответствующие граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} [\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2 - \text{Pe}_{\perp} \varphi(x) \partial/\partial x - \text{Pe}_{\perp} \partial \varphi(x)/\partial x - \text{Pe}_{\parallel} u(x) \partial/\partial z] C(x, z) &= 0, \quad (1) \\ [\partial/\partial x - \text{Pe}_{\perp} \varphi(x)] C(x, z) &= 0 \text{ при } x = \pm 1, \quad C(x, z) = C_0(x) \text{ при } z = 0, \\ \text{Pe}_{\perp} &= F_0 h / kT = F_0 h / 6\pi \eta a D, \quad \text{Pe}_{\parallel} = v_{\parallel} h / D. \end{aligned}$$

Здесь  $C(x, z)$  — концентрация частиц,  $\text{Pe}_{\perp}$  и  $\text{Pe}_{\parallel}$  — поперечное и продольное числа Пекле [1–3],  $D$  — коэффициент диффузии частиц,  $a$  — радиус частицы,  $\eta$  — вязкость жидкости-носителя,  $kT$  — тепловая энергия. В условиях ПФПП скорость течения  $v_{\parallel}$  достаточно велика для того, чтобы пренебречь диффузионным потоком вдоль оси  $z$  (слагаемым  $\partial^2/\partial z^2$  в (1)) по сравнению с конвективным потоком. Ограничиваясь случаем постоянной силы, т. е.  $\varphi(x) = 1$ , и записывая  $C(x, z)$  в виде

$$C(x, z) = X(x) \exp(-\lambda z), \quad \lambda \geq 0, \quad (2)$$

получим для  $X(x)$  следующую граничную задачу ( $\text{Pe}_{\perp} = \pm |\text{Pe}_{\perp}|$ ):

$$\begin{aligned} X'' - \text{Pe}_{\perp} X' + \lambda \text{Pe}_{\parallel} u(x) X &= 0, \\ X' - \text{Pe}_{\perp} X &= 0 \text{ при } x = \pm 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно теории Штурма — Лиувилля [9], в случае, когда дифференциальный оператор  $X'' - \text{Pe}_\perp X'$ , входящий в (3), записан в самосопряженной форме, собственные значения  $\lambda$  задачи (3) вещественны, а собственные функции  $X_\lambda(x)$ , отвечающие различным  $\lambda$ , ортогональны с определенной весовой функцией. Уравнение (3) записывается в самосопряженном виде путем умножения на  $\exp(-\text{Pe}_\perp x)$  [9], что приводит к следующему условию ортогональности:

$$\int_{-1}^1 X_{\lambda_i}(x) X_{\lambda_j}(x) \exp(-\text{Pe}_\perp x) u(x) dx = \text{const} \cdot \delta_{ij}. \quad (4)$$

Здесь  $\delta_{ij} = 1$  при  $i=j$ ,  $\delta_{ij} = 0$  при  $i \neq j$  — символ Кронекера. Если  $X_\lambda(x)$  образуют полную систему функций, то, пользуясь (2) и (4), можно записать общее решение (1) в виде следующего ряда:

$$C(x, z) = \sum_i C_i X_{\lambda_i}(x) \exp(-\lambda_i z),$$

$$C_i = \left[ \int_{-1}^1 C_0(x) X_{\lambda_i}(x) \exp(-\text{Pe}_\perp x) u(x) dx \right] \times$$

$$\times \left[ \int_{-1}^1 (X_{\lambda_i}(x))^2 \exp(-\text{Pe}_\perp x) u(x) dx \right]^{-1}. \quad (5)$$

Из общего вида уравнений (3) следует, что, независимо от формы профиля скоростей  $u(x)$ , спектр собственных значений  $\lambda_i$  всегда начинается с  $\lambda=0$ . Этому значению соответствует собственная функция  $X_0(x) = C_0 \exp \times (\text{Pe}_\perp x)$ , где  $C_0$  определяется (5). Функция  $X_0(x)$  описывает равновесное распределение концентрации частиц в поперечном поле, которое устанавливается на достаточно больших расстояниях от входа в канал, где все другие слагаемые в (5) с  $\lambda_i > 0$  пренебрежимо малы. Для описания  $C(x, z)$  в области меньших расстояний необходимо общее решение (3), зависящее от конкретного вида  $u(x)$ . Для наиболее простых профилей ламинарного течения в плоском канале (пуазейлевского и куэттовского) уравнение (3) оказывается частным случаем вырожденного гипергеометрического уравнения [10] и может быть сведено к уравнениям Уиттекера или Вебера (пуазейлевский профиль), либо Бесселя (куэттовский профиль) [10, 11]. Приведем соответствующие решения.

*Пуазейлевское течение,  $u(x) = 1 - x^2$ . Подстановка*

$$X(x) = x^{-(1/2)} \exp(\text{Pe}_\perp x/2) M[(\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/2} x^2]$$

приводит уравнение (3) к уравнению Уиттекера [9]. Решение имеет вид

$$X_\lambda(x) = \exp[1/2(\text{Pe}_\perp x - (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/2} x^2)] \times$$

$$\times [C_1 (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{3/4} x_1 F_1(3/4 - k, 3/2, (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/2} x^2) +$$

$$+ C_2 (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/4} F_1(1/4 - k, 1/2, (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/2} x^2)], \quad (6)$$

$${}_1F_1(a, b, x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1)x^n}{b(b+1)(b+2)\dots(b+n-1)n!},$$

$$k = [4\lambda \text{Pe}_\parallel - (\text{Pe}_\perp)^2] / 16 (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{1/2}.$$

Куэттовское течение,  $u(x) = 1/2(1+x)$ . Подстановка

$$X(x) = \exp(\text{Pe}_\perp x/2) \cdot Y(x)$$

и линейная замена переменной сводит (3) к уравнению  $Y_\xi'' + \xi Y = 0$ , которое приводится к уравнению Бесселя для функции  $J_{1/2}(2/\sqrt{3}\xi^{3/2})$  подстановкой  $Y = \xi^{1/2} J(\xi^{3/2})$ . Решение имеет вид

$$\begin{aligned} X_\lambda(x) &= \exp(1/2 \text{Pe}_\perp x) \cdot \xi^{1/2} [C_1 J_{1/2}(2/\sqrt{3}\xi^{3/2}) + C_2 J_{-1/2}(2/\sqrt{3}\xi^{3/2})], \\ \xi(x) &= (\lambda \text{Pe}_\parallel)^{-2/3} (\lambda \text{Pe}_\parallel (1+x) - 1/4 (\text{Pe}_\perp)^2). \end{aligned} \quad (7)$$

В обоих случаях выражения для  $X_\lambda(x)$  содержат неизвестные константы  $C_1$  и  $C_2$ . Подставляя эти выражения в граничные условия (3) при  $x=1$  и  $x=-1$ , получим в каждом случае однородную систему двух уравнений для  $C_1$  и  $C_2$ . Условием существования нетривиального решения системы является равенство нулю ее определителя, что дает уравнение для определения набора собственных значений  $\lambda$ . Как следует из функционального вида выражений (6) и (7), получаемые наборы  $\lambda$  и соответствующих им собственных функций  $X_\lambda(x)$  бесконечны, что обеспечивает возможность разложения (5).

Выражения (5)–(7) описывают стационарные распределения концентрации частиц в плоском куэттовском либо куэттовском потоке и однородном поперечном поле в общем случае произвольного размера и, следовательно, произвольного коэффициента диффузии частиц. В принципе они решают поставленную выше задачу теоретического описания процесса НПФПП, однако, имеют два существенных недостатка: 1) не удобны для практических расчетов, 2) не позволяют провести качественный анализ процесса разделения фракций в потоке. Существует, однако, обширный и практически важный класс задач сепарации достаточно крупных частиц, когда диффузионным движением можно пренебречь. При рассмотрении таких задач можно использовать кинематическое (бездиффузионное) приближение, которое позволяет получить достаточно общие, справедливые и вне его пределов результаты, и в то же время дает возможность наглядного качественного анализа процесса НПФПП при самых разных профилях скоростей и поперечной силы. Переходя в (1) к пределу при  $D \rightarrow 0$ , получим

$$\varphi(x) \partial C(x, z) / \partial x + \mu u(x) \partial C(x, z) / \partial z + C(x, z) \partial \varphi(x) / \partial x = 0, \quad (8)$$

$$\mu = 6\pi\eta a v_\parallel / F_0 = v_\parallel / v_\perp, \quad |x| \leq 1, \quad z \geq 0.$$

Отметим, что вследствие пренебрежения диффузионными потоками и связанного с этим понижения порядка исходного дифференциального уравнения (1) отпадает необходимость в граничных условиях на стенках канала. Наличие границ формально учитывается выбором области изменения переменных,  $|x| < 1$ ,  $z \geq 0$ , для которой находится решение (8), а также соответствующим выбором значений  $\varphi(x)$  при  $x = \pm 1$ . Условие непроницаемости стенок канала для частиц можно записать в виде  $\varphi(\pm 1) = \mp \infty$ .

Решение уравнения (8) с начальным условием  $C(x, 0) = C_0(x)$  можно получить в общем виде при помощи уравнения характеристик. Уравнения характеристик имеют вид:

$$dx/ds = \varphi(x), \quad dz/ds = \mu u(x), \quad dC/ds = -C d\varphi(x)/dx, \quad (9)$$

где  $s$  — параметр характеристики. Решая (9) с учетом того, что при  $z_0 = 0$

поверхность  $C(x, z)$  содержит начальную кривую  $C_0(x_0, 0)$ , получим

$$z = \mu \int_{x_0}^x \frac{u(x)}{\varphi(x)} dx, \quad z_0 = 0,$$

$$C(x, z, \mu) = C_0\{x_0(x, z, \mu)\} \varphi\{x_0(x, z, \mu)\} / \varphi(x), \quad (10)$$

$$|x|, \quad |x_0| < 1, \quad z \geq 0.$$

Первое из уравнений (10) является, как показывает (9), уравнением траектории частицы, начинающей движение из точки  $x_0$  входного сечения канала. Оно определяет функцию  $x_0(x, z, \mu)$ , входящую во второе уравнение. Параметр  $\mu$  в уравнениях (8), (10) характеризует взаимодействие частицы с потоком и с поперечным полем. Он и является тем параметром, по которому производится разделение частиц в НПФПП.

Уравнения (10) описывают (в бездиффузионном приближении) стационарное распределение концентрации частиц в потоке для произвольных профилей поперечной силы и скоростей потока, т. е. в самом общем случае. Они дают возможность простых численных расчетов  $C(x, z, \mu)$  для конкретных видов  $\varphi(x)$  и  $u(x)$ , а также позволяют провести общий качественный анализ особенностей  $C(x, z, \mu)$  и процесса фракционирования в целом в зависимости от функционального вида  $\varphi(x)$  и  $u(x)$ . Весьма существенно, что результаты такого анализа справедливы и при наличии диффузии, если коэффициент диффузии не слишком велик.

В данной работе мы ограничимся анализом схем НПФПП с пуазейлевским либо куэттовским профилем скоростей потока и постоянной силой,  $\varphi(x) = 1$ . В этом случае частицы под действием поперечной силы смещаются к стенке канала, имеющей координату  $x = \text{sign}(\mu)$ . Это означает, что имеется граничная траектория,  $x = x_m(z, \mu)$ , которая начинается от противоположной стенки, из точки  $z = 0$ ,  $x_0 = -\text{sign}(\mu)$  и определяет положение края концентрационного распределения вдоль канала:  $C(x, z) \equiv 0$  (в бездиффузионном приближении!) при  $x < x_m(z, \mu)$ , если  $\mu > 0$ , либо при  $x > x_m(z, \mu)$ , если  $\mu < 0$ . Уравнение этой траектории получается подстановкой  $x_0 = -\text{sign}(\mu)$  в первое из уравнений (10) и имеет следующий вид для пуазейлевского и куэттовского профилей скоростей потока:

$$u(x) = 1 - x^2: \quad z = 1/3 |\mu| [2 + (3x_m - x_m^3) \text{sign}(\mu)],$$

$$u(x) = 1/2(1+x): \quad z = 1/4 |\mu| [2 + (2x_m + x_m^2 - 1) \text{sign}(\mu)].$$
(11)

Соответствующие граничные траектории, рассчитанные по (11) для двух сортов частиц (двух значений  $\mu$ ), показаны на рис. 1.

Граничные траектории оканчиваются на противоположной стенке канала на некотором расстоянии  $z_f$  от входа. Оно соответствует прохождению частицы от одной стенки до другой и определяется подстановкой  $x_m = \text{sign}(\mu)$  в (11). Фактически  $z_f$  есть эффективная длина установления поперечного квазиравновесия частиц в канале. Приведем выражения для  $z_f$  в случае пуазейлевского ( $\mu$ ) и куэттовского ( $\kappa$ ) течений в общем виде, а также применительно к рассматриваемому ниже случаю седиментационно-флотационного НПФПП:

$$u(x) = 1 - x^2: \quad z_f^{\mu} = 1/3 |\mu| = 8\pi\eta av_{\parallel i} |F_0|,$$

$$z_f^{\kappa} = 6\eta v_{\parallel} / a^2 g |\rho_1 - \rho_0|,$$

$$u(x) = 1/2(1+x): \quad z_f^{\mu} = 3/4 z_f^{\kappa} = |\mu|.$$
(12)



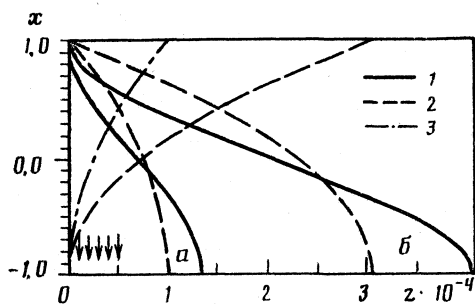


Рис. 1

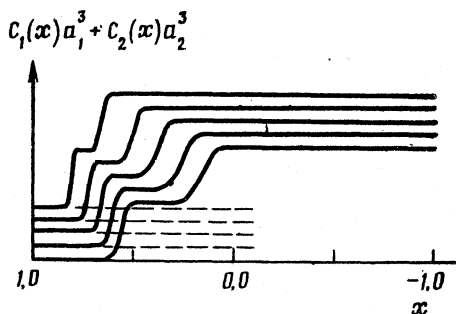


Рис. 2

Рис. 1. Граничные траектории частиц в потоке и однородном поперечном поле в случае Пуазейлевского (1) и Куэттовского течений (2, 3) в плоском канале: 2 — сила направлена к неподвижной стенке канала, 3 — к подвижной. Параметр фракционирования  $|\mu_1| = 1 \cdot 10^4$  (а),  $|\mu_2| = 3,1 \cdot 10^4$  (б)

Рис. 2. Поперечные профили объемно-долевой концентрации бинарной смеси частиц в Пуазейлевском потоке, рассчитанные при  $C_1 a_1^3 = C_2 a_2^3$ ,  $(\sigma_1 / |\mu_1|) = (\sigma_2 / |\mu_2|) = 0,05$ , в точках  $z$ , отмеченных на рис. 1 стрелками. Для наглядности профили смещены по вертикали

Здесь  $\rho_0$  — плотность жидкости,  $\rho_1$  — плотность частицы,  $g$  — ускорение силы тяжести либо центробежной силы.

Форма поперечного профиля концентрации частиц определяется вторым из уравнений (10). Оно показывает, что в случае однородного распределения концентрации частиц на входе,  $C_0(x) = \text{const}$ , этот профиль в любом сечении  $z$  канала представляет собой ступеньку неизменной высоты:  $C(x, z) = C_0$  при  $x \geq x_m(z, \mu)$ ,  $C(x, z) = 0$  при  $x < x_m(z, \mu)$ , если  $\mu > 0$ , и обратные знаки неравенств, если  $\mu < 0$ . (Отметим, что при  $C_0(x_0) = \text{const}$  этот профиль не зависит также и от формы профиля скоростей потока.) При этом в рамках бездиффузионного приближения формально возникает бесконечность концентрации (накопление частиц) на одной из стенок канала. Однако имеющаяся в реальности хотя и малая, но не нулевая диффузия приводит к размытию и сглаживанию концентрационного профиля, особенно в областях наибольшего градиента  $\partial C(x, z) / \partial x$ , т. е. вблизи стенки и в окрестности  $x_m(z, \mu)$ . Это позволяет и в общем, диффузионном, случае представить качественную картину трансформации исходного однородного распределения концентрации частиц на входе канала в экспоненциальное пристенное распределение  $X_0(x) = C_0 \exp(\text{Pe}_\perp x)$  на больших расстояниях  $z > z_f$  от входа как процесс постепенного смещения и размытия уступа  $C(x, z, \mu)$  в области  $x_m(z, \mu)$ .

Проведенный анализ показывает, что в случае полидисперсной системы достаточно крупных частиц с дискретным набором моводисперсных фракций при постоянной поперечной силе и однородном распределении частиц в потоке на входе в канал, стационарный неравновесный профиль их концентрации в произвольном сечении  $z < z_f$  канала представляет собой ступенчатую функцию. Каждой фракции соответствует ступенька при значении  $x = x_m(z, \mu_n)$ , определяемом характерной для нее величиной параметра  $\mu_n$  в (11). Это и позволяет осуществить детектирование фракций.

Для реальных смесей указанные ступеньки на концентрированном профиле частично сглаживаются вследствие диффузии частиц и полидисперсности фракций по параметру  $\mu$ . В случае крупных частиц диффузи-

онным размытием можно пренебречь, однако степень полидисперсности фракции, вообще говоря, не коррелирует с размером частиц. В связи с этим, а также с сильной зависимостью положения граничной траектории от параметра фракционирования  $\mu$  (рис. 1), учет полидисперсности частиц имеет принципиальное значение в теории НДФП. В свою очередь, необходимость учета полидисперсности фракций, уже приводящей к размытию концентрационных профилей, дополнительно аргументирует возможность и расширяет область применимости бездиффузионного приближения.

Дальнейший анализ достаточно провести на примере бинарной смеси частиц. Будем считать для определенности, что распределение концентрации частиц на входе в канал однородно, и что отдельные фракции характеризуются гауссовыми распределениями параметра  $\mu$  вокруг соответствующих значений  $\mu_1, \mu_2 > 0$ :

$$C_0(\mu) = (2\pi)^{-1/2} \left\{ \frac{C_1}{\sigma_1} \exp\left[-\frac{(\mu-\mu_1)^2}{2\sigma_1^2}\right] + \frac{C_2}{\sigma_2} \exp\left[-\frac{(\mu-\mu_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] \right\}. \quad (13)$$

Здесь  $\sigma_1 \ll \mu_1$  и  $\sigma_2 \ll \mu_2$  — соответствующие ширины распределений. На рис. 2 представлены поперечные концентрационные профили бинарной смеси (13) в пуазейлевском потоке в плоском канале с однородной поперечной силой, рассчитанные для различных расстояний  $z$  от входа в канал путем интегрирования формул (10) по распределению (13). В случае куэттовского течения концентрационные профили выглядят аналогично. Видно, что вследствие сильной зависимости  $x_m$  от  $\mu$  (рис. 1) концентрационные ступеньки, соответствующие даже сравнительно узким распределениям частиц по параметру  $\mu$ , оказываются заметно размытыми. Это размытие быстро увеличивается с ростом как  $|\mu|$ , так и  $z$ .

При регистрации поперечных профилей концентрации частиц в потоке методом ИДА связь интегрального доплеровского спектра  $S(\omega, z)$  в некотором сечении  $z$  канала с концентрационным профилем  $C(x, z, \mu)$  (10) в этом сечении определяется в простейшем случае соотношением [7, 8]:

$$S(\omega, z) \sim \int_{\mu} a^3 \Psi(qa) C_0(\mu) \int_{-1}^1 C(x, z, \mu) \delta[\omega - qv_z(x)] dx d\mu, \quad (14)$$

Здесь  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота,  $q$  — волновой вектор рассеяния,  $\Psi(qa)$  — индикатрисса рассеяния,  $\delta[y(x)]$  —  $\delta$ -функция от  $y(x)$ . Формула (14) относится к случаю однородной освещенности канала и пренебрежимо малого диффузионного и аппаратного уширения доплеровских линий.

В случае пуазейлевского профиля скоростей,  $v_z(x) = v_{||}(1-x^2)$ ,

$$S(\omega, z) \sim \frac{1}{(1-\omega/\omega_0)^{1/2}} \int_{\mu} a^3 \Psi(qa) C_0(\mu) \left\{ C\left[\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)^{1/2}, z, \mu\right] + C\left[-\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)^{1/2}, z, \mu\right] \right\} d\mu. \quad (15)$$

В случае куэттовского профиля скоростей,  $v_z(x) = 1/2 v_{||}(1+x)$ ,

$$S(\omega, z) \sim \int_{\mu} a^3 \Psi(qa) C_0(\mu) C\left[\left(2\frac{\omega}{\omega_0} - 1\right), z, \mu\right] d\mu. \quad (16)$$

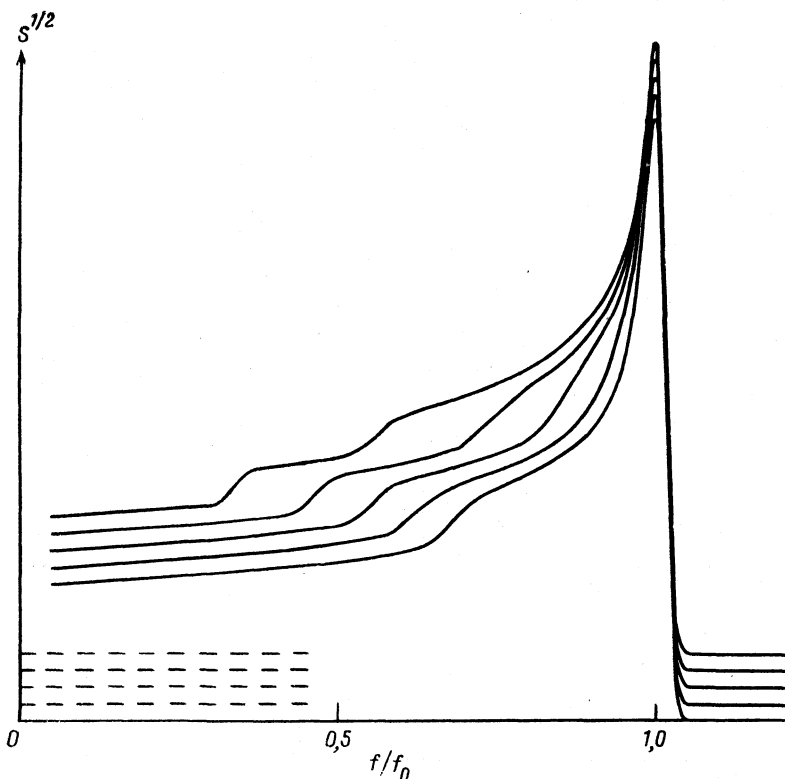


Рис. 3. Интегральные доплеровские спектры, соответствующие концентрационным профилям рис. 2;  $C_1=0,16$ ,  $C_2=0,84$

Здесь  $\omega_0 = qv_{||}$ ,  $0 \leq \omega \leq \omega_0$ . Соотношения (15), (16) показывают, что форма ИДА-спектра связана с поперечным профилем концентрации полидисперсной системы в потоке, выраженным в виде объемной доли частиц,  $a^3 C(x, z, a)$ . Особенно проста эта связь в случае куэттовского течения и слабой зависимости  $\Psi(qa)$  от  $a$ : форма спектра повторяет форму поперечного профиля объемно-долевой концентрации частиц.

На рис. 3 приведены ИДА-спектры, рассчитанные по формуле (15) для бинарной смеси (13) в пуазейлевском потоке с однородной поперечной силой на основе концентрационных профилей рис. 2. Видно, что спектры, как и концентрационные профили, имеют характерные ступеньки, соответствующие фракциям смеси частиц. В случае куэттовского течения ИДА-спектры, как показывает формула (16), имеют форму концентрационных профилей рис. 2 с заменой координатной шкалы  $x$  на частотную ( $f/f_0$ ). При этом точке  $f=0$  соответствует точка  $x=-1$  в случае, когда поперечная сила направлена к движущейся стенке канала, и точка  $x=1$  — в случае противоположного направления силы.

Результаты расчетов, приведенные на рис. 1–3, демонстрируют возможность детектирования фракций в смесях частиц в потоке методом интегральной доплеровской анемометрии в процессе установления равновесия фракций в однородном поперечном силовом поле. Они позволяют выбрать оптимальные условия детектирования, а также показывают преимущество куэттовского режима течения в канале, при котором форма ИДА-спектра совпадает с формой поперечного концентрационного профи-

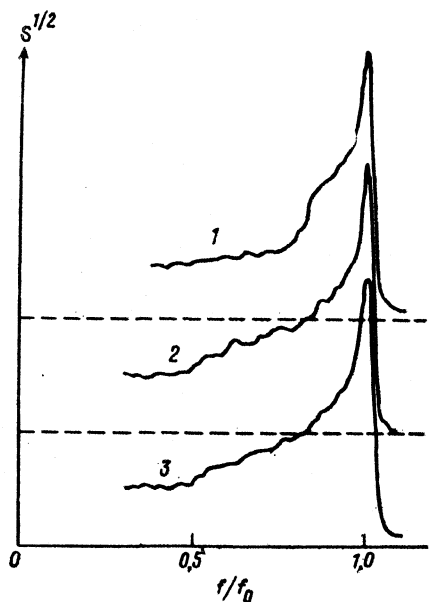


Рис. 4

Рис. 4. Интегральные доплеровские спектры, измеренные для суспензии эритроцитов (1), смеси эритроцитов и латекса при  $(C_1/C_2) \approx 0,15$  (2); суспензии латекса (3);  $z=187$  мм,  $v_{||}=0,86$  см/с

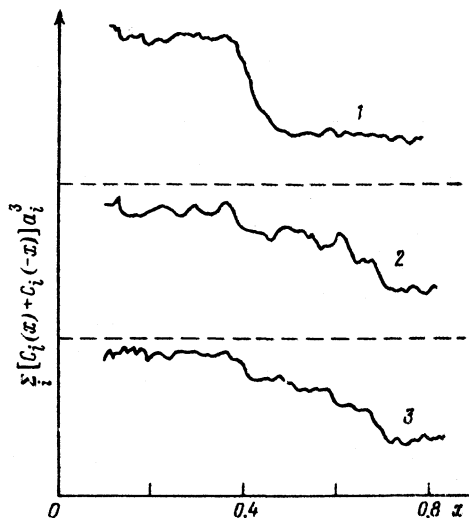


Рис. 5

Рис. 5. Суммарные по верхней и нижней половинам канала профили объемно-долевой концентрации частиц, восстановленные по спектрам рис. 4

для частиц. Полученные результаты имеют общий характер, поскольку природа и величина поперечного поля влияют лишь на величину параметра разделения  $\mu$  (8), входящего в уравнения граничных траекторий (11). Как видно из (11), экспериментальное определение величины  $\mu$  для каждой фракции сводится к нахождению соответствующих значений  $z$  и  $x_m(z)$  по положению уступов на ИДА-спектрах.

### Экспериментальная часть

Наиболее просты в постановке эксперименты с использованием в качестве поперечной силы тяжести. В этом случае в отличие от предшествующих экспериментов [5–8], где плоскость канала была вертикальна, использовался плоский канал, образованный двумя горизонтальными стеклянными пластинами, разделенными прокладками толщиной 200 мкм. Схема измерений оставалась прежней [5, 6], однако, до и после канала соответственно зондирующие лазерные лучи и рассеянное излучение поворачивались призмами на  $90^\circ$  для обеспечения вертикального зондирования горизонтального канала. Регистрировались ИДА-спектры течения разбавленных ( $10^5$ – $10^7$  частиц/см<sup>3</sup>) бинарных суспензий латекса диаметром 4 мкм и эритроцитов человека (средний диаметр  $\sim 7$  мкм). Скорость потока на оси канала составляла 1–5 см/с.

## Обсуждение результатов

На рис. 4 приведены характерные ИДА-спектры потоков одинарных и бинарных суспензий, измеренные в одинаковых условиях. На спектрах отчетливо видны уступы, подобные имеющимся на теоретических спектрах рис. 3. На рис. 5 представлены соответствующие поперечные профили объемной концентрации частиц в потоке, полученные при помощи соотношения (15). Наиболее отчетливо выражен край концентрационного распределения при  $x \approx 0,4$  чистой суспензии эритроцитов. В случае чистой суспензии латекса, помимо основного уступа при  $x \approx 0,68$ , наблюдается также небольшой скачок концентрации в области  $x \approx 0,4$ . Он соответствует, по-видимому, фракции дублетов из склеившихся латексных частиц. Концентрационный профиль смеси латекса и эритроцитов имеет уступ в области, соответствующей эритроцитам и латексным дублетам, а также пологий подъем, начинающийся от края распределения концентрации монокластических латекса.

Полученные результаты создают теоретическую и экспериментальную основу метода неравновесного аналитического фракционирования частиц в потоке и однородном поперечном поле с помощью интегральной доплеровской анемометрии. Преимуществом метода по сравнению с равновесным ПФПП является быстрота анализа ( $\sim 1$  мин) и малая длина рабочего канала ( $\sim 10$  см). Метод наиболее удобен для анализа смесей с дискретным набором фракций частиц размером  $\sim 1 \div 10$  мкм.

### Список литературы

1. *Giddings J. C.* // Sep. Sci. 1984–85. V. 19. P. 831.
2. *Янча Й.* Проточное фракционирование в поперечном поле. М.: Мир, 1991.
3. *Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2913.
4. *Кононенко В. Л., Семенов С. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 10. С. 2553.
5. *Seменов S. N., Кононенко V. L., Shimkus J. K.* // J. Chromatogr. 1988. V. 446. P. 141.
6. *Кононенко В. Л., Шимкус Я. К.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 22. С. 2064.
7. *Кононенко В. Л., Шимкус Я. К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2754.
8. *Кононенко V. L., Shimkus J. K.* // J. Chromatogr. 1990. V. 520. P. 271.
9. *Арфкен Г.* Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. С. 363.
10. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971. С. 428, 398.
11. *Тарг С. М.* Основные задачи теории ламинарных течений. М.: Гостехиздат, 1951.

Академия наук СССР  
Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова  
Москва

Поступила в редакцию  
19.XII.1990

УДК 548.0:532.783

© 1991 г.

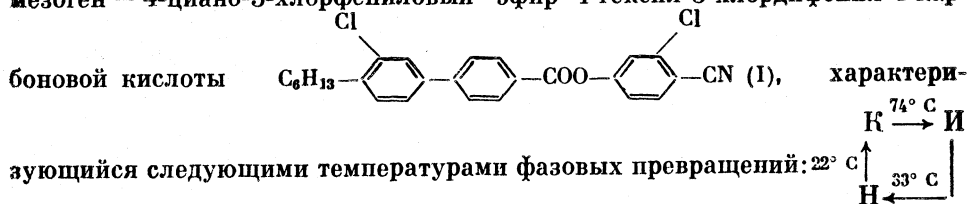
*Рюцев Е. И., Ковшик А. П., Раджаб И. У.,  
Везбородов Б. С.*

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Предложен способ изучения диэлектрических релаксационных явлений в изотропной и жидкокристаллической фазах с использованием монокристаллических мезогенов. Показано, что возможность сильного переохлаждения образца позволяет использовать обычные методы диэлектрической спектроскопии радиочастотного диапазона (10–10<sup>8</sup> Гц) для изучения как аморфно-жидкого, так и достаточно низкотемпературного монокристаллического состояния. Установлена возможность экспериментального разделения и исследования различных механизмов дипольной поляризации, ответственных за диэлектрические свойства монокристаллического мезогена (4-циано-3-хлорфенилового эфира 4-гексил-3-хлордифенил-4-карбоновой кислоты), молекулы которого характеризуются наличием как продольной, так и поперечной составляющих постоянно-го дипольного момента.

Обычно исследование и сопоставление механизмов дипольной поляризации в изотропной и жидкокристаллических (ЖК) фазах требует использования методов не только радиочастотного диапазона, но и СВЧ-области [1–3], что существенно ограничивает возможности количественного изучения релаксационных явлений, в особенности, если исследуемые вещества характеризуются достаточно высокими температурами фазовых превращений.

В настоящей работе предпринята первая попытка количественного изучения полного комплекса молекулярных механизмов, ответственных за дисперсию главных значений диэлектрических проницаемостей индивидуального мезогена в ЖК- и изотропно-жидком состояниях с использованием техники радиочастотного диапазона. Исследован монокристаллический мезоген — 4-циано-3-хлорфенилового эфира 4-гексил-3-хлордифенил-4-кар-



Исследованный образец имеет между кристаллической (К) и изотропной (И) фазами монокристаллическое нематическое (Н) состояние в интервале 33–23° С. Измерения диэлектрических проницаемостей I выполнены с использованием полных сопротивлений «Тесла ВМ-507» (5 Гц–500 кГц) и

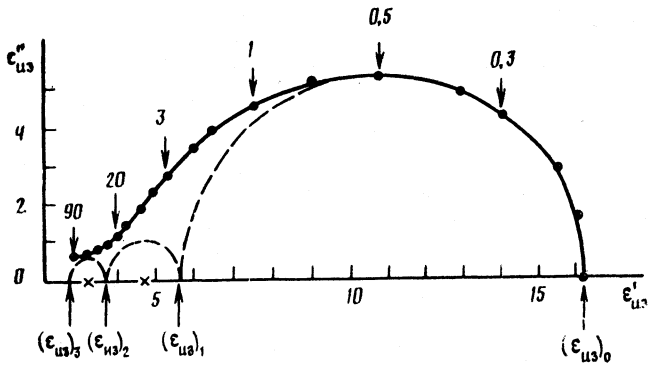


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon_{из}''$  от  $\epsilon_{из}'$  для I в изотропной фазе при  $67^\circ\text{C}$ . Пунктирная линия – расчетные данные для второй и третьей областей дисперсии, цифры у точек – значения  $f$ , МГц

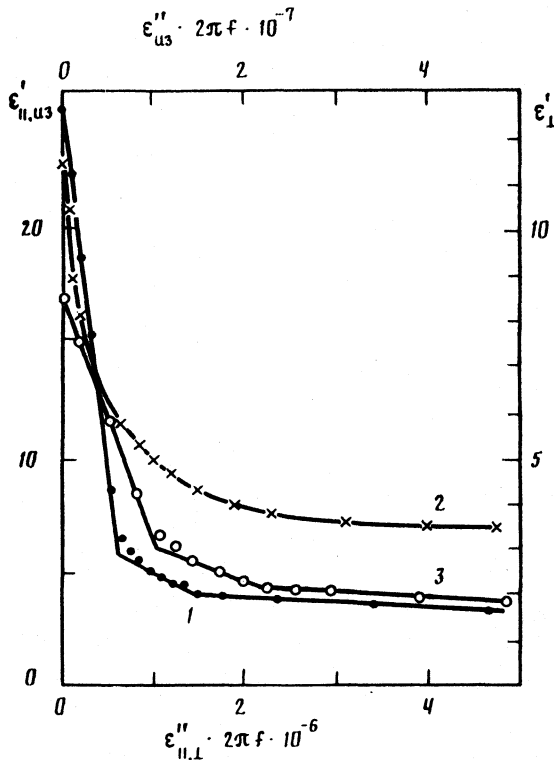


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon_{||}'$  от  $\epsilon_{||}'' \cdot 2\pi f$  (1),  $\epsilon_{\perp}'$  от  $\epsilon_{\perp}'' \cdot 2\pi f$  (2) в нематической и  $\epsilon_{из}'$  от  $\epsilon_{из}'' \cdot 2\pi f$  в изотропной (3) фазах при  $30, 24$  и  $50^\circ\text{C}$  соответственно

измерителя импеданса и передачи ВЧ «Тесла ВМ-538» (500 кГц – 100 МГц).

На рис. 1 приведена диаграмма Коула – Коула, построенная по экспериментальным значениям действительной ( $\epsilon_{из}'$ ) и мнимой ( $\epsilon_{из}''$ ) частей

Времена диэлектрической релаксации в нематической и изотропной фазах I (с)

$t, ^\circ\text{C}$	$(\tau_{\parallel})_1 \cdot 10^8$	$(\tau_{\parallel})_2 \cdot 10^7$	$(\tau_{\parallel})_3 \cdot 10^8$	$(\tau_{\perp})_1 \cdot 10^8$	$(\tau_{\perp})_2 \cdot 10^7$	$(\tau_{\perp})_3 \cdot 10^8$	$t, ^\circ\text{C}$	$(\tau_{\text{из}})_1 \cdot 10^8$	$(\tau_{\text{из}})_2 \cdot 10^7$	$(\tau_{\text{из}})_3 \cdot 10^8$
нематическая фаза							изотропная фаза			
24	95	80	34	30	56	23	40	3	5,1	6,4
26	67	58	30	23	53	20	50	1,1	1,6	1,8
28	48	44	35	17	52	19	64	0,35	0,48	0,72
30	32	26	23	13	51	18	67	0,31	0,39	0,53

комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{из}}^*$ , измеренной в изотропно-жидком состоянии. Легко видеть, что в исследуемой области частот  $f = 10^2 \div 10^8$  Гц величина  $\epsilon_{\text{из}}'$  испытывает сильную дисперсию, в результате которой при наиболее высоких частотах величина  $\epsilon_{\text{из}}'$  весьма незначительно отличается от  $n_{\text{из}}^2 = 2,62$  при той же температуре (где  $n_{\text{из}}$  — показатель преломления). Это означает, что дисперсия  $\epsilon_{\text{из}}^*$  сопровождается практически полным исключением дипольных механизмов из диэлектрической поляризации исследованного образца. В то же время диаграмма, представленная на рис. 1, наглядно показывает, что за дисперсию  $\epsilon_{\text{из}}'$  ответственны несколько молекулярных механизмов. Поэтому для дальнейшего рассмотрения и анализа полученных экспериментальных данных удобно воспользоваться построениями зависимостей  $\epsilon_{\text{из}}'$  как функции  $\epsilon_{\text{из}}'' \cdot 2\pi f$ . Согласно методу, предложенному в [4], в указанных координатах в соответствии с уравнением

$$\epsilon' = \epsilon_0 - \tau(\epsilon'' \cdot 2\pi f), \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  — равновесное значение диэлектрической проницаемости, наклон экспериментальной прямой позволяет найти времена диэлектрической релаксации  $\tau$ . Указанное построение с использованием экспериментальных данных рис. 1 приведено на рис. 2. Представленные результаты непосредственно иллюстрируют, что релаксация  $\epsilon_{\text{из}}'$  может быть охарактеризована тремя дипольными механизмами с существенно отличающимися (практически на порядок) частотными областями дисперсии диэлектрической проницаемости (рис. 1). Времена релаксации  $(\tau_{\text{из}})_1$ ,  $(\tau_{\text{из}})_2$  и  $(\tau_{\text{из}})_3$ , соответствующие различным обнаруженным механизмам дисперсии  $\epsilon_{\text{из}}^*$ , для ряда исследованных температур приведены в таблице.

Аналогичные результаты были получены при экспериментальном исследовании дисперсии главных значений комплексных диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\parallel}^*$  и  $\epsilon_{\perp}^*$ , измеренных в направлениях, параллельном и перпендикулярном оптической оси макроскопически однородноориентированного образца в нематической фазе. На рис. 2 и 3 представлены диаграмма Коула — Коула и соответствующее построение зависимости  $\epsilon_{\parallel}'$  от  $2\pi f \epsilon_{\parallel}''$ . Как и в изотропной фазе, при каждой фиксированной температуре в релаксации  $\epsilon_{\parallel}^*$  отчетливо проявляются три области дисперсии главной диэлектрической проницаемости нематика. Что касается дисперсии  $\epsilon_{\perp}^*$ , то она также характеризуется несколькими механизмами диэлектрической релаксации, что наглядно иллюстрируется экспериментальными данными, представленными на рис. 4. Однако в последнем случае построение зависимости  $\epsilon_{\perp}' = \varphi(\epsilon_{\perp}'' \cdot 2\pi f)$  (кривая 2 на рис. 2) приводит к плавной кривой, которая не позволяет с применением обсуждавшегося выше метода [4] выделить различные механизмы, ответственные за дисперсию  $\epsilon_{\perp}'$ . По-



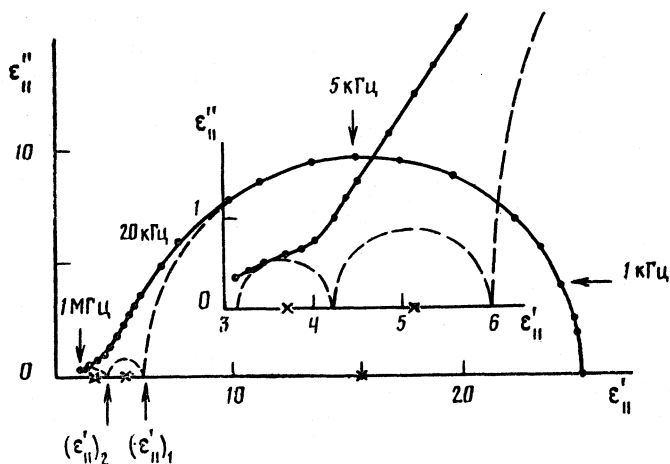


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon''_{||}$  от  $\epsilon'_{||}$  в нематической фазе при  $30^\circ\text{C}$ . Пунктирные линии — расчетные данные для второй и третьей областей дисперсии. Левая часть кривой представлена в увеличенном масштабе

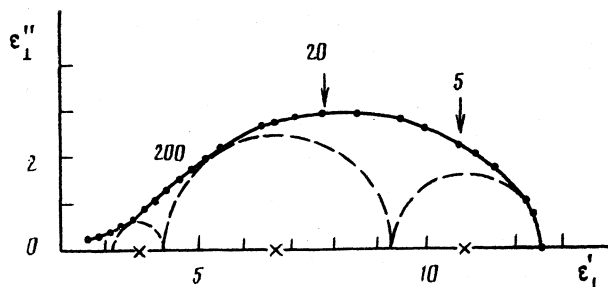


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon''_{\perp}$  от  $\epsilon'_{\perp}$  в нематической фазе при  $24^\circ\text{C}$ . Пунктирные линии — расчетные данные для второй и третьей областей дисперсии, цифры у точек — значения  $f$ , кГц

видимому, это связано с тем, что соответствующие механизмы, определяющие частотную зависимость  $\epsilon_{\perp}^*$ , разделены по частоте заметно меньше, чем в дисперсии  $\epsilon_{||}^*$ .

В данном случае для количественного анализа релаксационных процессов можно воспользоваться методом, предложенным в работе [5], согласно которому построение зависимости производных  $d\epsilon_{\perp}'/d(\epsilon_{\perp}''/f)$  и  $d\epsilon_{\perp}''/d(\epsilon_{\perp}'/f)$  от  $\epsilon_{\perp}''/f$  и  $\epsilon_{\perp}'/f$  позволяет определить число релаксационных процессов ( $n$ ) и их релаксационные частоты ( $f_p$ ). Анализ кривой  $\epsilon_{\perp}' = \varphi(\epsilon_{\perp}''/2\pi f)$  с использованием  $(f_p)_i$  и  $n$  позволяет выделить вклады, вносимые каждым релаксационным механизмом в дисперсию  $\epsilon_{\perp}'$ , и построить для них круговые диаграммы  $(\epsilon_{\perp}'')_i = F(\epsilon_{\perp}')_i$ . Полученные таким образом круговые диаграммы и диаграмма Коула — Коула, построенная по экспериментально определенным  $\epsilon_{\perp}''$  и  $\epsilon_{\perp}'$  при  $24^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 4. Соответствующие обнаруженным релаксационным процессам времена релаксации  $(\tau_{\perp})_{1,2,3} = 1/2\pi(f_p)_{1,2,3}$  приведены в таблице.

Из приведенных данных легко видеть, что при заметном отличии (при одинаковых температурах в 3 раза) времен релаксации  $(\tau_{\parallel})_1$  и  $(\tau_{\perp})_1$ , практически оказались одинаковыми значения  $(\tau_{\parallel})_2$  и  $(\tau_{\perp})_2$ , а также  $(\tau_{\parallel})_3$  и  $(\tau_{\perp})_3$ . Это может указывать на то, что молекулярные механизмы, ответственные за соответствующие релаксационные процессы, являются одинаковыми. По-видимому, для понимания и объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо обратиться к анализу дипольного строения молекул исследованного образца.

Изучение электрического двойного лучепреломления (эффект Керра) и диэлектрической поляризации разбавленных растворов I в тетрахлометане позволило определить величину и направление дипольного момента  $\mu$  в молекулах исследуемого жидкого кристалла — угол  $\beta$  между направлением  $\mu$  и осью наибольшей поляризуемости молекулы (ее продольной осью). Рассматриваемые величины оказались равными  $\mu=6,6D$  и  $\beta=23^\circ$ . Полученное значение  $\beta$  позволяет утверждать, что диэлектрические свойства I должны определяться не только продольной составляющей  $\mu_1=\mu \cos \beta$ , но заметный вклад в дипольную поляризацию может вносить и нормальная составляющая дипольного момента  $\mu_2=\mu \sin \beta$ .

С учетом дипольного строения молекул могут быть проанализированы релаксационные явления, обнаруженные в исследованном мезогенном веществе. Представляется очевидным, что наиболее низкочастотный механизм, ответственный за дисперсию главных диэлектрических проницаемостей в изотропном  $\epsilon_{из}^*$  и нематическом  $\epsilon_{\parallel}^*$ ,  $\epsilon_{\perp}^*$  состояниях, связан с продольной составляющей дипольного момента  $\mu_1$ . Однако если дисперсия  $\epsilon_{из}^*$  и  $\epsilon_{\parallel}^*$  обусловлена механизмом вращения молекул вокруг короткой, поперечной оси, то за низкочастотную зависимость  $\epsilon_{\perp}^*$  может быть ответствен иной механизм — прецессионное движение продольной оси молекулы по поверхности конуса, реализация которого возможна за счет отличия степени упорядоченности  $S$  жидкого кристалла от единицы [6—9].

В соответствии с изложенным представляется вполне закономерным отмеченное выше различие во временах релаксации  $(\tau_{\parallel})_1$  и  $(\tau_{\perp})_1$ , поскольку механизм вращения продольной оси молекул вокруг поперечной оси связан с преодолением потенциального барьера, ответственного за дальний ориентационный порядок в ЖК-веществе, тогда как реализация механизма прецессии не требует преодоления такого барьера. Очевидно, что по той же причине один и тот же механизм вращения молекул вокруг короткой оси в нематическом и изотропном состояниях может характеризоваться временами релаксации  $(\tau_{\parallel})_1$  и  $(\tau_{на})_1$ , отличающимися более чем на порядок (таблица). Наряду с отмеченными выше молекулярными механизмами диэлектрически активным может быть механизм вращения молекул вокруг продольной оси, исключение которого из дипольной поляризации, определяет наличие второй области дисперсии  $\epsilon_{из}^*$ ,  $\epsilon_{\parallel}^*$  и  $\epsilon_{\perp}^*$  (рис. 1—4). Что касается наиболее высокочастотной области диэлектрической релаксации, то, вероятно, ее можно связать с внутримолекулярными вращениями отдельных полярных групп, например хлорцианофенилового фрагмента вокруг *пара*-ароматической связи молекулы, имеющей конформацию «коленчатого вала» [10]. Вклад этого механизма в дипольную поляризацию образца проявляется в наиболее высокочастотной области дисперсии  $\epsilon_{из}^*$ ,  $\epsilon_{\parallel}^*$  и  $\epsilon_{\perp}^*$ .

Подтверждением изложенной точки зрения относительно молекулярных механизмов диэлектрической релаксации в исследованном образце может служить анализ дипольного строения молекул с использованием полученных в настоящей работе диэлектрических данных. Действительно,

возможность экспериментального разделения различных механизмов дипольной поляризации (рис. 1—4) может быть использована для нахождения продольной и нормальной составляющих дипольного момента молекул. С привлечением предельных значений диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{nz}'$ , соответствующих различным частотным областям дисперсии  $(\epsilon_{nz}')_0=16,0$ ;  $(\epsilon_{nz}')_1=5,7$ ;  $(\epsilon_{nz}')_2=3,7$  и  $(\epsilon_{nz}')_3=n_{nz}^2=2,62$  (рис. 1), а также формулы

$$\mu_{i+1}^2 = \frac{9(\epsilon_i' - \epsilon_{i+1}') (2\epsilon_i' + n_{nz}^2) kT}{\epsilon_i' (n_{nz}^2 + 2) 4\pi N}, \quad (2)$$

в которой  $i=0, 1, 2$ , легко получить значение  $\mu_1 = \mu \cos \beta = 5,10D$ ,  $\mu_2 = \mu \sin \beta = 2,4D$  и  $\mu_3 = 1,9D$ . В формуле (2) в качестве соответствующих предельных низко- и высокочастотных значений  $\epsilon_i'$  и  $\epsilon_{i+1}'$  для различных областей дисперсии могут быть использованы экспериментальные величины  $(\epsilon_{nz}')_0$ ,  $(\epsilon_{nz}')_1$ ,  $(\epsilon_{nz}')_2$  приведенные выше,  $k$  и  $N$  — постоянная Больцмана и число молекул в единице объема,  $T$  — температура. Найденные указанным способом величины  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и  $\mu_3$  приводят к значению  $\beta = 29^\circ$ , весьма мало отличающемуся от найденного независимым методом в растворах того же образца.

Результаты, полученные в нематической фазе, могут быть также привлечены к анализу дипольного строения молекул исследованного жидкого кристалла. С этой целью можно воспользоваться выражениями, определяющими вклады в диэлектрическую поляризацию  $\epsilon_{\parallel}'$  и  $\epsilon_{\perp}'$  дипольных механизмов, связанных с продольной и поперечной составляющими молекулярного дипольного момента [6, 7]

$$(\epsilon_{\parallel}')_0 - (\epsilon_{\parallel}')_1 = B\mu_1^2(1+2S), \quad (\epsilon_{\parallel}')_1 - (\epsilon_{\parallel}')_2 = B\mu_2^2(1-S) \quad (3)$$

$$(\epsilon_{\perp}')_0 - (\epsilon_{\perp}')_1 = B\mu_1^2(1-S), \quad (\epsilon_{\perp}')_1 - (\epsilon_{\perp}')_2 = B\mu_2^2(1+S/2) \quad (4)$$

где  $B=4\pi NPQ^2/3kT$ ,  $P$  и  $Q$  — факторы внутреннего поля по Онсагеру.

Использование экспериментальных значений  $(\epsilon_{\parallel}')_0=28,5$ ,  $(\epsilon_{\parallel}')_1=6$ ,  $(\epsilon_{\parallel}')_2=4,2$ ;  $(\epsilon_{\perp}')_0=12,6$ ,  $(\epsilon_{\perp}')_1=9,3$ ,  $(\epsilon_{\perp}')_2=4,3$ , формул (3), (4) и  $S=0,6$  при  $24^\circ C$  приводит к следующим значениям  $\mu_1$  и  $\mu_2(D)$ :  $\mu_1=5$ ,  $\mu_2=3,8$  (3) и  $\mu_1=4,5$ ,  $\mu_2=3,3$  (4). Полученные величины весьма незначительно отличаются от найденных в изотропной фазе I. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 и 4, являются наглядной иллюстрацией того, что внутримолекулярный механизм поляризации вносит вклад не только в диэлектрические свойства в изотропном состоянии, но и в главные значения диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\parallel}'$  и  $\epsilon_{\perp}'$  в ЖК-фазе.

Результаты настоящей работы показывают, что использование моноотропного ЖК-состояния расширяет возможности количественного исследования диэлектрических релаксационных явлений и анализа молекулярных механизмов дипольной поляризации как в изотропной, так и в ЖК-фазах.

#### Список литературы

1. Parneix J. P., Legrand C., Decoster D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. P. 361.
2. Azmann A. // Z. Naturforsch. 1966. B.21a. S. 615.
3. Parneix J. P., Chapoton A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 78. P. 115.
4. Cole R. H. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 493.
5. Chapoton A., Ravalitera C., Choquet M. et al. // Rev. de Phys. Appl. 1975. T. 10. P. 153.
6. Meier G., Saupre A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1966. V. 1. P. 515.
7. Цветков В. Н. // Вестн. ЛГУ, 1970. № 4. С. 26.
8. Рюмцев Е. И., Полушин С. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1344.
9. Рюмцев Е. И., Ковшик А. П. и др. // Там же. 1984. Т. 276. С. 1117.
10. Цветков В. Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. А18. С. 1621.

Поступила в редакцию  
27.XII.1990

**МАТЕРИАЛЫ V ВСЕСОЮЗНОГО СИМПОЗИУМА  
ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ\***

УДК 554.661.12(615.212:615.099)

© 1991 г.

*Лукьянова М. С., Куриленко В. М.***ЗАВИСИМОСТЬ БИОДОСТУПНОСТИ СИБАЗОНА  
ОТ ДИСПЕРСНОСТИ СУБСТАНЦИИ**

На основании анализа фармакокинетических данных, полученных в опытах на кроликах, показано, что биодоступность таблеток сибазона увеличивается с уменьшением размеров частиц субстанции действующего вещества, входящего в состав таблеток.

Сибазон (синонимы: диазепам, седуксен, валлум, реланиум и др.), являющийся транквилизатором 1,4-бензодиазепинового ряда, синтезирован в Новокузнецком НИХФИ. Согласно мнению некоторых клиницистов, таблетки сибазона, выпускаемые на ПХФО «Грузхимфармпрепарат», по терапевтической активности отличаются от таблеток седуксена фирмы «Гедеон Рихтер», особенно в первые часы после приема. По данным А. Г. Мухина и соавт. [1], концентрация действующего вещества в сыворотке крови добровольцев через 30 и 45 мин после назначения таблеток сибазона в 2 раза ниже, чем после приема таблеток седуксена. В связи с этим представлялось целесообразным провести исследование по выяснению факторов, влияющих на биодоступность таблеток сибазона. Известно, что всасывание лекарственных веществ, а следовательно, и биодоступность, связаны с растворимостью, которая в свою очередь зависит от размеров частиц.

С целью выяснения зависимости биодоступности таблеток сибазона от степени дисперсности действующего вещества в Новокузнецком НИХФИ проведена работа по совершенствованию технологии получения таблеток сибазона. Опытные образцы таблеток сибазона по 5 мг (таблетки сибазона № 1) по составу не отличаются от таблеток сибазона по 5 мг, которые выпускаются по действующей технологии на ПХФО «Грузхимфармпрепарат» (таблетки сибазона № 2), но приготовлены из промышленной субстанции сибазона, предварительно измельченной на шаровой мельнице с последующим просеиванием через сито № 70 (фракция частиц размером не более 0,09 мм). Размеры частиц субстанции, входящей в состав заводских таблеток сибазона, — 0,23 мм и менее. В качестве эталона использовали таблетки седуксена по 5 мг фирмы «Гедеон Рихтер».

*Экспериментальная часть.* Исследования проводили на одной группе кроликов (шесть животных в группе) обоего пола массой 2,4–3,3 кг. Каждый кролик последовательно с семидневным интервалом получал по две таблетки сибазона № 1, затем таблетки сибазона № 2 и таблетки седуксена.

Пробы крови брали из краевой вены уха кролика до и в течение 7 ч после назначения препарата. Плазму отделяли центрифугированием. К 1–2 мл плазмы добавляли внутренний стандарт, в качестве которого использовали хлорзепид (500 мкг), 0,14 мл 0,1 н. NaOH и 7 мл этилового эфира. После встряхивания (5 мин) и центрифугирования (2000 об/мин в течение 5 мин) органический слой отделяли и упаривали досуха на водяной бане при 37°С [2]. Сухой остаток растворяли в 30 мкл метанола и 1–20 мкл анализировали на жидкостном микроколоночном хроматографе «Милн-

\* г. Рига, ноябрь 1990 г. См. «Журнал физической химии» № 10 за 1991 г.

Динамика средних концентраций (нг/мл) действующего вещества в плазме крови кроликов после назначения внутрь таблеток сибазона № 1, сибазона № 2 и седуксена (t — время взятия пробы)

t, ч	Сибазон №1	Сибазон №2	Седуксен
0,25	81,4±19,8	42,3±16,0	96,9±24,9
0,5	113,1±12,2	109,5±31,2	127,95±13,6
0,75	162,4±8,3	132,7±23,3	164,0±24,0
1	245,5±61,8	164,5±22,2	226,4±36,9
2	218,4±30,0	157,9±19,9 *	235,5±28,6
3	186,4±32,0	134,0±22,2	174,4±21,0
4	164,1±22,5	117,8±23,2	143,3±18,8
5	130,9±9,4	96,5±16,4	117,4±17,6
6	110,0±10,2	55,2±13,4 **	98,9±22,2
7	53,4±11,6	21,5±8,7*	60,6±14,8

\* Различие достоверно с таблетками седуксена, \*\* — с таблетками сибазона № 1.

Таблица 2

Параметры фармакокинетики действующего вещества в плазме крови кроликов после назначения внутрь таблеток сибазона № 1, сибазона № 2 и седуксена

Параметр	Сибазон № 1	Сибазон № 2	Седуксен
$T'_{\text{макс}}$ , ч	1,5±0,2	1,2±0,2	1,9±0,3
$c_{\text{макс}}$ , нг/мл	296,0±54,8	197,9±21,7 **	385,3±24,6
$t_{1/2}$ , ч	2,5±0,3	2,0±0,2	2,6±0,4
$MRT$ , ч	4,6±0,3	3,9±0,2	4,8±0,5
$CL$ , л/ч	7,9±0,4	12,6±1,7 **	7,9±0,9
$V_{ss}$ , л	36,6±4,0	50,6±8,9 *	37,7±4,3
$AUC$ , нг·мл/ч	1279,2±59,5	868,0±121,0 **	1316,3±101,0
$F$ , %	97,2	65,9	100

\* Различие достоверно с таблетками сибазона № 1, \*\* — с таблетками сибазона № 1 и таблетками седуксена.

хром». Условия хроматографирования: колонка (62×2 мм), заполненная сорбентом «Силасорб SPH C<sub>18</sub>», 5 мкм; подвижная фаза: смесь ацетонитрил — метанол — 0,025 М фосфатный буфер (40 : 10 : 50); скорость потока мобильной фазы 100 мкл/мин; чувствительность УФ-детектора, 0,2 единицы на всю шкалу; длина волны 240 нм.

С использованием образцов плазмы с известным содержанием сибазона (от 100 до 1500 нг/мл) и внутреннего стандарта (500 нг) строили калибровочный график, отражающий линейную зависимость отношения площадей их пиков от концентрации сибазона. Степень извлечения сибазона составила 80%.

Фармакокинетические параметры — среднее время удержания ( $MRT$ ), период полувыведения препарата из плазмы ( $t_{1/2}$ ), полную площадь под кривой концентрация — время ( $AUC$ ), общий клиренс ( $CL$ ), стационарный объем распределения ( $V_{ss}$ ) рассчитывали методом статистических моментов [3] на вычислительном комплексе МК-0125. Время достижения максимальной концентрации ( $T'_{\text{макс}}$ ) и величину максимальной концентрации ( $c_{\text{макс}}$ ) определяли по экспериментальным точкам. Относительную биодоступность ( $F$ ) вычисляли как отношение площадей под кривой концентрация — время для таблеток сибазона № 1 или таблеток сибазона № 2 и табле-

ток седуксена. Значимость различий концентраций и фармакокинетических параметров определяли по *T*-критерию Вилкоксона [4] и *t*-критерию Стьюдента [5].

*Обсуждение результатов.* Динамика средних концентраций действующего вещества в плазме крови кроликов после назначения таблеток сибазона № 1, № 2 и таблеток седуксена представлена в табл. 1, фармакокинетические показатели приведены в табл. 2.

При введении таблеток сибазона № 1 средние концентрации препарата в плазме крови в течение всего эксперимента не отличались от таковых после назначения таблеток седуксена (табл. 1). Значения средних максимальных концентраций, времени их достижения, а также площадей под кривыми концентрация – время после назначения таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена существенно не отличались. Биодоступность таблеток сибазона № 1 относительно биодоступности таблеток седуксена равна 97,2%. Фармакокинетические параметры, характеризующие процессы распределения и элиминации действующего вещества при назначении таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена были близки (табл. 2).

Содержание действующего вещества в плазме крови животных, получавших таблетки сибазона № 2, во всех временных точках было в 1,2–2,8 раза ниже, чем при введении таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена (табл. 1). Средние максимальные концентрации достигались приблизительно в одно время, но их значения при введении таблеток сибазона № 2 были ниже, чем при назначении таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена. О меньшей степени всасывания действующего вещества из таблеток сибазона № 2 по сравнению с таблетками сибазона № 1 и таблетками седуксена свидетельствуют также значения площадей под кривыми концентрация – время. Биодоступность таблеток сибазона № 2 относительно таблеток № 1 составила 67,9%, относительно таблеток седуксена – 65,9%. Среднее время удержания препарата и период его полувыведения при введении таблеток сибазона № 2 достоверно не отличаются от этих показателей при назначении таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена. Общий клиренс и стационарный объем распределения в 1,6 и 1,4 раза превосходят таковые при применении таблеток сибазона № 1 и таблеток седуксена (табл. 2).

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что биодоступность таблеток сибазона зависит от степени дисперсности действующего вещества. С уменьшением размеров частиц субстанции до 0,09 мкм и менее увеличивается биодоступность таблеток сибазона и становится сопоставимой с биодоступностью таблеток седуксена, использованных в качестве эталона.

#### Список литературы

1. Музин А. Г., Беллева М. Л., Кладницкий А. В. // Журн. невропатол. и психиатр. 1988. № 10. С. 95.
2. Ascalone V. // J. Chromatogr. Biomed. Appl. 1980 V. 181. № 1. P. 141.
3. Пиатровский В. К. // Фармакол. и токсикол. 1986. № 5. С. 118.
4. Гублер Е. В., Генкин А. А. Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях. Л.: Медицина, 1973.
5. Бельский М. Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Гос. изд-во мед. лит., 1963.

Новокузнецкий научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт

УДК 615.211—099 : 543.544

© 1991 г.

*Лайпанов А. Х., Сланский В. Э.*

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ, ИМЕЮЩИХ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Изучено хроматографическое поведение группы лекарственных веществ, производных *n*-аминобензойной кислоты, диалкиламиноацетанилида и эггонина, обладающих местноанестезирующим действием, в системе обращенных фаз. Определена оптимальная хроматографическая система на основе коэффициентов емкости веществ и эффективности. Разработана методика качественного анализа исследуемых веществ, базирующаяся на определении основных хроматографических параметров: времени удерживания, относительного времени удерживания и спектральных отношений. Показано, что предлагаемая методика высокоселективна и может быть использована для контроля качества многокомпонентных лекарственных форм, содержащих изучаемые вещества.

К группе лекарственных веществ местноанестезирующего действия относятся производные *n*-аминобензойной кислоты: этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (анестезин, I),  $\beta$ -диэтиламиноэтилового эфира *n*-аминобензойной кислоты гидрохлорид (новокаин, II),  $\beta$ -диметиламиноэтилового эфира *n*-бутиламинобензойной кислоты гидрохлорид (дикаин, III); производные диалкиламиноацетанилида:  $\alpha$ -диэтиламино-2,6-диметилацетанилида гидрохлорид (лидокаин, IV),  $\alpha$ -диэтиламино-2,4,6-триметилацетанилида гидрохлорид (тримекаин, V); производное эггонина — метилового эфира бензоилэггонина гидрохлорид (кокаина гидрохлорид, VI).

Актуальной задачей является дальнейшее совершенствование методов оценки качества указанных выше лекарственных веществ как в многокомпонентных фармацевтических препаратах, так и в объектах химикотоксикологического характера. Для этих целей в настоящее время все большее применение находит высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), характеризующаяся известными преимуществами перед другими инструментальными методами анализа.

Известны работы по разделению некоторых из перечисленных выше препаратов и их идентификации в токсикологически важных объектах [1, 2]. Показана эффективность введения алкиламинов или алкилсульфонатов в подвижную фазу при хроматографировании местных анестетиков как в нормально-, так и в обращенно-фазовом варианте [3, 4].

Областью интенсивных исследований является оптимизация хроматографических условий анализа препаратов. Предложен метод оптимизации условий разделения в ион-парной жидкостной хроматографии с обращенными фазами с использованием в качестве модели четырехместных анестетиков [5]. Хроматографическое поведение лекарственных веществ из этой же группы изучено на силикагеле с октадецилсилан привитой фазой [6].

В последнее время многие исследования посвящаются разработке унифицированных методик анализа различных групп фармацевтических препаратов, в том числе местноанестезирующих средств [7–9]. Разработка различных вариантов идентификации соединений с помощью ВЭЖХ подтверждает преимущество применения двух основных критериев: относительного времени удерживания и спектральных отношений, с помощью которых можно идентифицировать практически любое лекарственное средство [10].

Цель данной работы — изучение хроматографического поведения вышеприведенных лекарственных средств и разработка универсальной, селективной, чувствительной и экспрессной методики их идентификации при совместном присутствии в различных объектах.

### Экспериментальная часть

Работу выполняли на жидкостном микроколоночном хроматографе отечественного производства «Милихром-5-3», оснащенном УФ-спектрофотометрическим детектором с переменной длиной волны. Масштаб регистрации 1,0; время измерения сигнала 0,2 с. Использовали стальную колонку размером 80×2 мм, заполненную обращеннофазным сорбентом «Сепарон С<sub>18</sub>» (5 мкм). Скорость подачи подвижной фазы 100 мкл/мин. Объем вводимой пробы 1–6 мкл. С целью повышения воспроизводимости результатов и снижения вязкости растворителя использовали термостатирование колонки при 35°С. Обработку полученных результатов проводили с помощью ЭВМ «Искра 1030».

В экспериментах использовали препараты I–VI, соответствующие ГФ-X и другой НТД, метанол и ацетонитрил для хроматографии, уксусную кислоту и триэтиламин (ТЭА) квалификации «х.ч.». Раствор I в концентрации 0,1 мг/мл готовили в 40%-ном спирте. Остальные вещества растворяли в фосфатном буфере (рН=2,5) до получения концентраций: II – 0,1; III – 0,3; IV–VI – 0,5 мг/мл.

С целью выбора длины волны детектирования изучали кривые светопоглощения исследуемых веществ в режиме «спектр» с остановкой потока. Определены длины волн максимального светопоглощения индивидуальных компонентов в соответствующих элюентах, при которых проводились дальнейшие исследования. Они составили для I – 294, II – 292, III – 306, VI – 234 нм. В случае соединений IV и V, имеющих максимальное поглощение в области 200–206 нм, установлено, что эффективнее детектирование проводить при 230 нм. В этом случае устраняется влияние со стороны элюента.

### Обсуждение результатов

Оптимизация разделения местноанестезирующих веществ проводилась путем изменения состава подвижной фазы. Хроматографическое поведение изучали в системах: ацетонитрил – уксусная кислота – ТЭА – вода (А) и метанол – уксусная кислота – ТЭА – вода (В). В предварительных опытах определено оптимальное содержание ТЭА и уксусной кислоты в элюенте – 1,0 и 1,5 мл на 100 мл подвижной фазы соответственно. В этом случае получают достаточно симметричные формы пиков без значительного снижения удерживания и стабилизируется рН элюента в пределах 4–5. Процентное содержание органического модификатора изменяли с дискретностью 10% от 30 до 70%.

Критериями оптимизации состава элюента служили коэффициент емкости ( $k'$ ) и эффективность колонки по данному веществу в данной системе ( $N$ ). Графики зависимости  $k'$  и  $N$  от процентного содержания органического компонента подвижной фазы различного состава представлены на рис. 1 и 2. Как следует из рис. 1, б, оптимальное разделение исследуемых веществ можно прогнозировать в подвижной фазе метанол – уксусная кислота – ТЭА – вода (40 : 1,5 : 1,0 : 57,5). Рис. 2, б свидетельствует, что



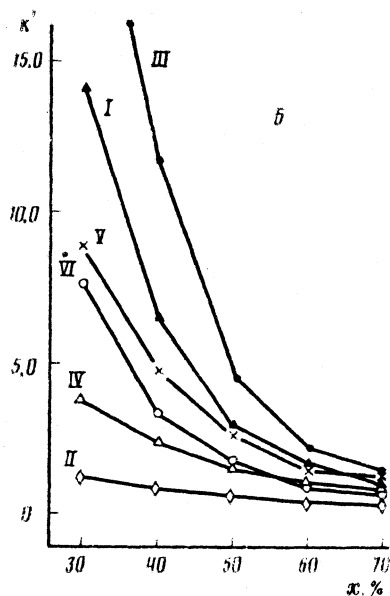
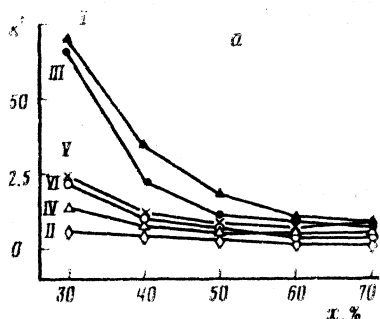


Рис. 1. Зависимости коэффициентов емкости от содержания органического модификатора в системах А (а) и В (б). По оси абсцисс — содержание (x, %) ацетонитрила (а) и метанола (б) в подвижной фазе

в данной системе достигается достаточно высокая эффективность колонки по каждому веществу (более 1100 теоретических тарелок), за исключением соединения II. Хроматографические параметры изучаемых соединений при элюировании указанной подвижной фазой приведены в табл. 1.

На рис. 3 показан пример разделения модельной смеси местноанестезирующих веществ с использованием оптимальной подвижной фазы при длине волны для одновременного детектирования всех компонентов 238 нм. Из рис. 3 следует, что разделение всех пар пиков вполне удовлетворительное, это дает возможность качественного анализа исследуемых соединений как в субстанции, так и при их совместном присутствии в анализируемой пробе.

Идентификацию препаратов осуществляли на основе хроматографических параметров: времен удерживания ( $t_r$ ), относительных времен удерживания ( $t_{отн}$ ), рассчитанных относительно соединения VI, и интегральных спектральных отношений ( $R$ ) (табл. 1). Спектральные отношения определяли в режиме двухволновой детекции 260/238 нм с опорной длиной волны 238 нм. Относительное стандартное отклонение величин  $t_r$ ,  $t_{отн}$  и  $R$  для всех веществ не превышало 2%.

Разработанная методика была использована для оценки качества лекарственных форм, содержащих местноанестезирующие препараты: 1) анестезина 3,0; дикаина 0,3, новокаина 5,0, ментола 1,5, спирта 70% 500,0; 2) 0,5% раствор тримекаина; 3) 1% раствор лидокаина. Результаты определения значений  $t_r$ ,  $t_{отн}$ ,  $R$  анализируемых веществ приведены в табл. 2. Величины данных параметров соответствуют найденным ранее для соединений I, III, II, V и IV, что свидетельствует об объективности и высокой достоверности идентификации исследуемых веществ.

На основании изложенного можно сделать вывод, что применение совокупности основных хроматографических критериев обеспечивает селек-

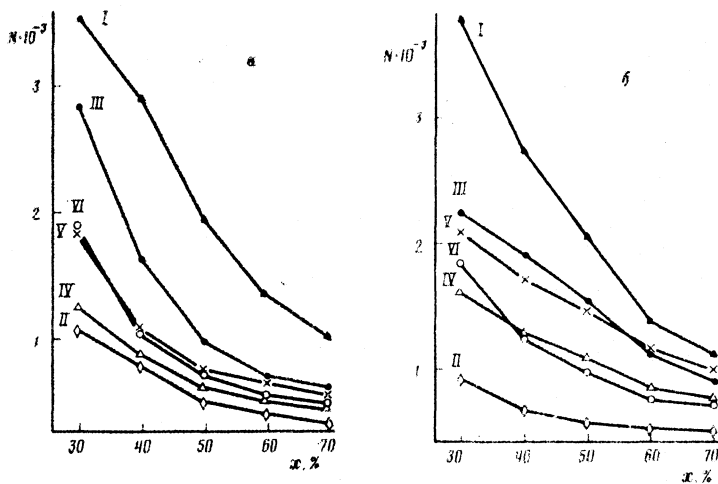


Рис. 2. Зависимости эффективности колонки (в числе теоретических тарелок) от содержания органического модификатора в системах А (а) и В (б). По оси абсцисс — содержание (x, %) ацетонитрила (а) и метанола (б) в подвижной фазе

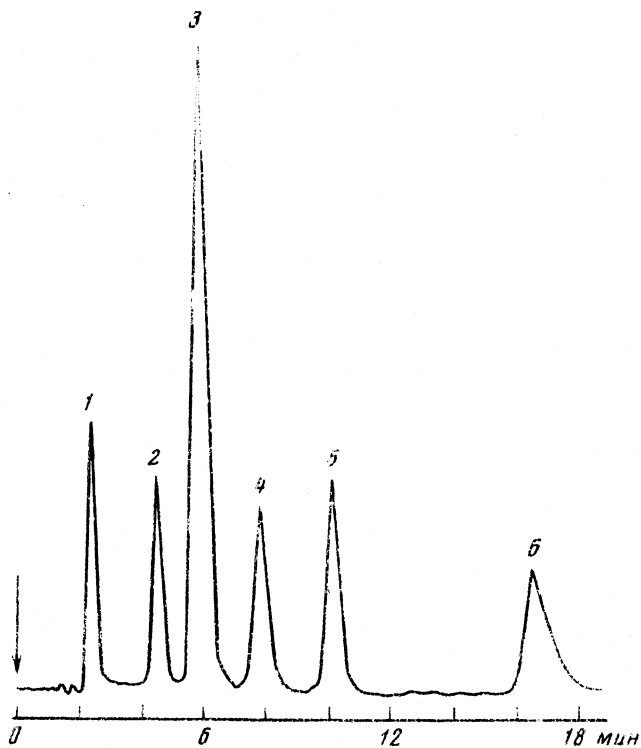


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси местноанестезирующих веществ: 1 — II, 2 — IV, 3 — VI, 4 — V, 5 — I, 6 — III

**Хроматографические параметры местноанестезирующих веществ  
в оптимальной подвижной фазе**

Соединение	$k'$	$N$	$t_r$	$t_{отн}$	$R$
II	0,726	680	2,398	0,410	1,918
IV	2,285	1280	4,556	0,780	0,219
VI	3,234	1240	5,846	1	0,069
V	4,746	1700	8,012	1,370	0,133
I	6,489	2730	10,464	1,790	3,454
III	11,508	1910	17,011	2,910	0,286

Таблица 2

**Результаты определения хроматографических параметров идентификации  
для лекарственных форм 1-3**

Соединение	$t_r$	$t_{отн}$	$R$	Соединение	$t_r$	$t_{отн}$	$R$
форма 1				форма 2			
I	10,491	1,802	3,461	V	8,000	1,374	0,130
II	17,095	2,942	0,289	форма 3			
III	2,392	0,409	1,934	IV	4,534	0,779	0,217

тивную и достоверную идентификацию шести местноанестезирующих веществ при сокращении затрат труда и времени аналитика. Предлагаемая методика может быть использована в практической деятельности контрольно-аналитических и химико-токсикологических лабораторий.

**Список литературы**

1. Gill R., Abbott R. W., Moffat A. C. // J. Chromatogr. 1984. V. 301. № 1. P. 155.
2. Lurie I. // J. A. O. A. C. 1977. V. 60. № 5. P. 1035.
3. Roos R. W., Lau-Cam C. A. // J. Chromatogr. 1986. V. 370. P. 403.
4. Chan M. L., Whetsell C., McChesney J. D. // J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. P. 512.
5. Coenegracht P. M. J., Nguyen Van Tuyen, Metting H. J., Coenegracht-Lamers P. J. M. // J. Chromatogr. 1987. V. 389. № 2. P. 351.
6. Sugden K., Cox G. B., Loscombe C. R. // Ibid. 1978. V. 149. P. 377.
7. Sidhu A. S., Kennedy J. M., Deeble S. // Ibid. 1987. V. 391. P. 233.
8. Сибилев А. В., Егоров А. Е., Арзамасцев А. П., Прокофьева В. И. // Фармац. журн. 1989. № 1. С. 40.
9. Соколова Т. М., Арзамасцев А. П. // Фармация. 1989. Т. 38. № 4. С. 24.
10. Baker J. K., Skelton R. E., Ma Ch.-Y. // J. Chromatogr. 1979. V. 168. № 2. P. 417.

Ярославский государственный  
медицинский институт

УДК 577.113.3:543.544:083.3

© 1991 г.

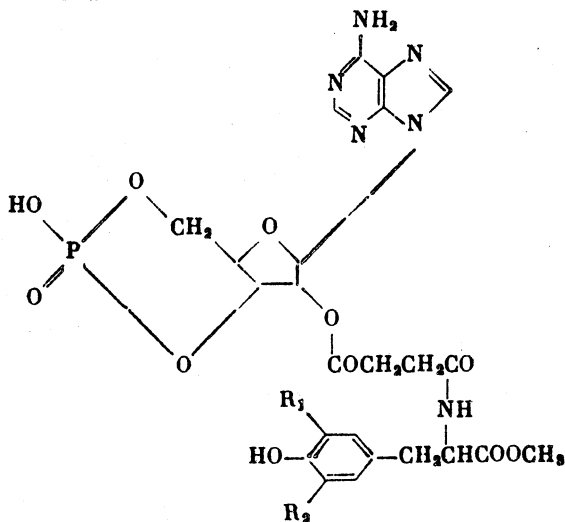
Макаренко М. В., Лапко А. Г.

ВЫДЕЛЕНИЕ [<sup>125</sup>I]-МЕЧЕННОГО  
АДЕНОЗИН-3',5'-ЦИКЛОФОСФАТ-2'-О-СУКЦИНИЛ-ТИРОЗИНМЕТИЛОВОГО  
ЭФИРА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ

Изучены закономерности синтеза [<sup>125</sup>I]-меченного аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира модифицированным хлораминовым методом. Показано влияние молярного соотношения Na<sup>125</sup>I/нуклеотид на образование моно- и динодпроизводных циклического нуклеотида. Проведено тестирование маркера, выделяемого двумя способами: гидрофобной хроматографией на колонке с сефадексом и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показано, что использование ВЭЖХ позволяет не только разделить моно- и динодпроизводные, но и полностью отделить целевой продукт от использованных реагентов и иодированных продуктов распада. Изучена стабильность радиомаркеров, связывание с антителами.

Соединение [<sup>125</sup>I]-меченный аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира используют в биохимических исследованиях регуляции внутриклеточного обмена и в качестве компонента радиоиммунологического набора для определения аденозин-3',5'-циклофосфата при диагностике гиперпаратиреоза, тиреотоксикоза беременности [1]. Чувствительность и специфичность анализа зависит не только от качества антисывороток, но и от чистоты используемого радиоиндикатора, его стабильности.

Впервые указанный эфир был получен радиоiodированием хлораминовым методом в натрийфосфатном буфере (рН=7,5) и выделен из реакционной смеси гель-фильтрацией на сефадексе G-10 при элюции 0,15 М фосфатно-солевым буфером (рН=7,5) [2]. Полученный таким образом радиомаркер представляет собой смесь монодпроизводного (I) и динодпроизводного (II) аденозин-3'-5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира (III), которую не удалось разделить традиционным методом тонкослойной хроматографии на ПЭИ-целлюлозе [3]:



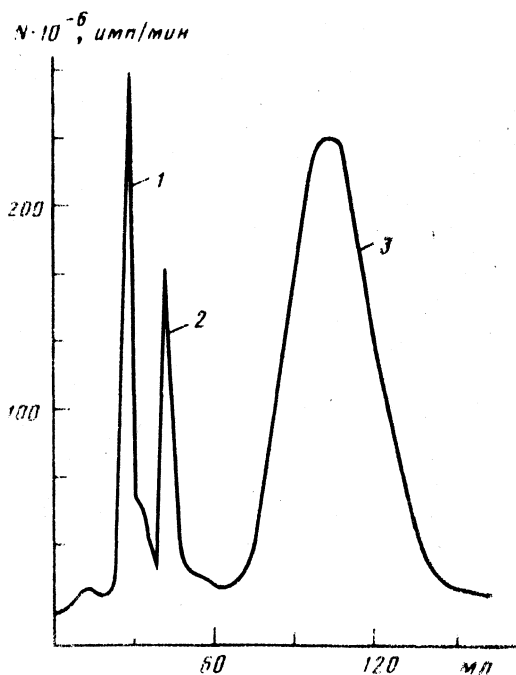


Рис. 1

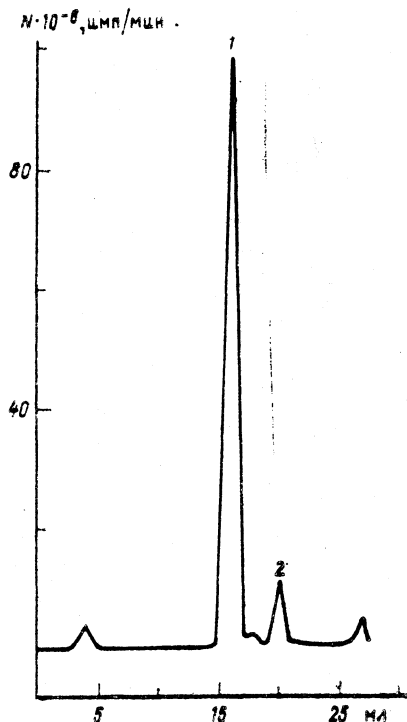
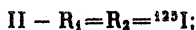
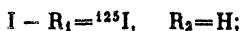


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматография реакционной смеси на сефадексе G-10 (10×150 мм) в 0,1 М ацетатном буфере, pH=6,0: 1 – непрореагировавший  $^{125}\text{I}$ , 2 –  $^{125}\text{I}$ -тирозинметил-овый эфир, 3 –  $^{125}\text{I}$ -меченный циклический нуклеотид

Рис. 2. Рехроматография выделенного на сефадексе G-10 целевого продукта методом ВЭЖХ на колонке Ultrasphere ODS (4,6×250 мм) в 0,005 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  буфере, pH=4,5 в градиенте концентрации метанола (0–70%): 1 – соединение I, 2 – соединение II



Моноодпроизводное соединение было выделено обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) на колонке C-18 при изократической элюции буфером метанол/5 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH=4,0 (35 : 65) [4]. Однако в указанных условиях хроматографии реакционной смеси не было достигнуто удовлетворительного отделения хлорамина Т от целевого продукта.

До настоящего времени остается актуальной проблема разработки эффективных методов получения и выделения высокоочищенного монозамещенного эфира, что является необходимым условием для предотвращения побочных эффектов при использовании маркера в практике медицинского микроанализа. Данная работа посвящена оптимизации условий синтеза  $^{125}\text{I}$ -меченного аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира и разделения продуктов реакции, а также изучению свойств выделенных моно- и динодпроизводных аденозин-3',5'-циклофосфата.

*Экспериментальная часть.* 2'-О-Сукцинил-тирозинметил-овый эфир аденозин-3',5'-циклофосфата и антисыворотку к нему получали согласно [1]. В работе использовались  $\text{Na } ^{125}\text{I}$  (без носителя, в гидроксиде натрия) производства ГИПХ (СССР), хлорамина Т и метабисульфит натрия – фирмы «Sigma» (США).

Радиоодирование проводили хлораминовым методом [5] с некоторыми модификациями [6]. В стеклянную ампулу вносили 20 мкл 0,1 М натрийфосфатного буфера

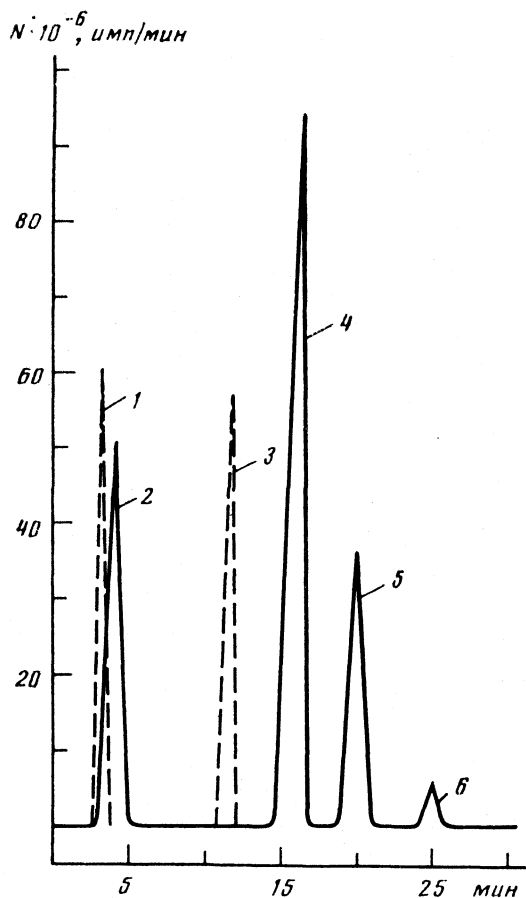


Рис. 3. ВЭЖХ реакционной смеси на колонке Ultrasphere ODS (4,6×250 мм) в 0,005 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в градиенте концентрации метанола (0–70%). Спектрофотометрически определены пик 1 – непрореагировавший (немеченый) эфир, пик 3 – хлорамин Т. Пик 2 – непрореагировавший  $^{125}\text{I}$ , пик 4 – I, пик 5 – II, пик 6 –  $^{125}\text{I}$ -тирозинметилловый эфир

pH=7,0 (ФБ), 8 мкл (3 мКи)  $\text{Na}^{125}\text{I}$ , 10 мкл (7 мкг) свежеприготовленного раствора хлорамина Т в 0,1 М фосфатном буфере, 10 мкл (0,7 мкг) 2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира аденозин-3',5'-циклофосфата. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 с при комнатной температуре. Реакцию останавливали внесением 10 мкл (7 мкг) метабисульфита натрия в 0,1 М фосфатном буфере, прибавляли 200 мкл 0,005 М раствора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -буфера, pH=4,5.

Выделение целевого продукта гель-хроматографией проводили на колонке с сефадексом G=10 (10×150 мм), уравновешенной 0,1 М ацетатным буфером, pH=6,0. Скорость элюции составляла 6 мл/ч. Фракции по 2 мл собирали на коллекторе фракций 2112 LKB (Швеция). Аликвоты фракций просчитывали на гамма-счетчике 1274 RIA Gamma (Швеция).

ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе «Altex», снабженном проточным спектрофотометрическим детектором Altex-160 ( $\lambda=254$  нм). Анализируемые смеси подвергали ВЭЖХ на колонке (4,6×250 мм), заполненной сорбентом Ultrasphere ODS в градиенте концентраций 70% метанола или 60% ацетонитрила в 0,005 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -буфере, pH=4,5. Скорость элюции 0,8 мл/мин, фракции по 0,8 мл.

*Обсуждение результатов.* При радиоiodировании аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира и выделении известным способом [2], нами была обнаружена деструкция целевого продукта. Поэтому необходимо было оптимизировать условия получения гомогенного моноiodированного меченного эфира.

Так как ранее показано [6], что моноидпроизводное лабильно в фосфатном буфере,  $\text{pH}=7,5$ , то радиоiodирование и гель-хроматографию проводили в условиях нейтрального и слабнокислого буферных растворов. При разделении реакционной смеси методом колоночной хроматографии на сефадексе G-10 при элюции 0,1 М ацетатным буфером,  $\text{pH}=6,0$  используются адсорбционные свойства сорбента. При включении  $^{125}\text{I}$  в молекулу нуклеотида усиливается его гидрофобное взаимодействие с сефадексом G-10, по сравнению с исходным нуклеотидом, у которого время удерживания практически нулевое. Типичный профиль элюции показан на рис. 1.

Для повышения степени включения изотопа целесообразно использовать избыток иодида, но при этом кроме целевого продукта частично образуется дииодпроизводное (II). При хроматографии на сефадексе G-10 в вышеуказанных условиях эти производные не разделяются (рис. 2).

Нами показано, что использование ВЭЖХ для разделения всей реакционной смеси в условиях пологого линейного градиента органической фазы позволяет отделить целевой продукт от использованных реагентов и иодированных продуктов деструкции, а также разделить моно- и дииодпроизводные. Профиль элюции с использованием градиента метанола показан на рис. 3. Аналогичные результаты были получены при использовании для элюции градиента концентрации 60% ацетонитрила в 0,005 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  буфере,  $\text{pH}=4,5$ .

Проведено иммунохимическое тестирование полученных  $^{125}\text{I}$ -меченных производных. Связывание с антителами к циклическому аденозинмонофосфату (при титре антител 1:50 000 и одинаковом общем счете импульсов в пробе 28 000 имп/мин) в отсутствие конкурента составило 57,7 и 70,8% для моно- и дииодпроизводного соответственно. Маркер, полученный после гель-хроматографии и представляющий смесь моно- и дииодпроизводных, имел связывание 61,6%.

Введение второго атома  $^{125}\text{I}$  в молекулу нуклеотида приводит к снижению стабильности препарата. Радиохимическая чистота дииодпроизводного при хранении в растворе 0,05 М ацетатного буфера,  $\text{pH}=5,0$  уже через 8 дней составляет 89,6%, что не позволяет практически использовать его в радиоиммунологической тест-системе. Моноидпроизводное является более стабильным соединением – через два месяца его радиохимическая чистота в пределах 88–91%.

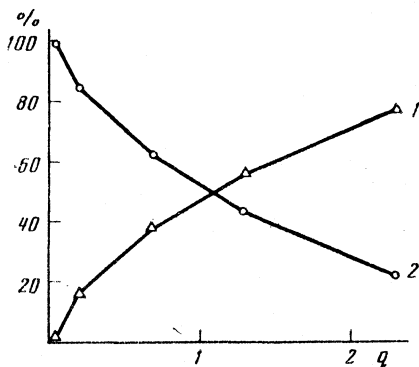


Рис. 4. Зависимость образования моноидпроизводного (2) и дииодпроизводного (1) аденозин-3',5'-циклофосфата от молярного соотношения  $\text{Na}^{125}\text{I}/\text{нуклеотид}=q$

Для оптимизации условий получения моноидпроизводного аденозин-3',5'-циклофосфата исследована зависимость его образования от молярного соотношения  $\text{Na}^{125}\text{I}/\text{нуклеотид}$  (рис. 4). Изучение процесса радиоiodирования циклического нуклеотида было проведено в достаточно широком диапазоне молярного соотношения иодида и нуклеотида 0,03–2,3/1. Разделение продуктов реакции радиоiodирования с помощью ВЭЖХ в найденных условиях показало, что даже при пятикратном избытке нуклеотида наряду с моноидзамещенным целевым продуктом образуется до 16,5% дииодпроизводного. Установлено, что оптимальное молярное соотношение для получения моноидпроизводного соответствует 0,1/1,0 и менее.

Таким образом, использование ВЭЖХ позволило выделить гомогенные  $^{125}\text{I}$ -производные аденозин-3',5'-циклофосфата, провести их иммунохимическое тестирование, изучить кинетику радиоiodирования. Основным результатом работы является получение высококачественного маркера, используемого при разработке радиоиммунологического диагностикума для определения циклического аденозин-3',5'-монофосфата.

### Список литературы

1. *Broadus A. E., Mahaffey J. E., Bartter F. C., Neer R. M.* // J. Clin. Invest. 1977. V. 60. P. 777.
2. *Steiner A. L., Kipnis D. M., Utiger R., Parker C. W.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1969. V. 64. P. 367.
3. *Schmidt K., Baer H. P.* // Anal. Biochem. 1984. V. 141. P. 499.
4. *Patel A., Linden J.* // Ibid. 1988. V. 168. P. 417.
5. *Hunter W. M., Greenwood F. C.* // Nature (London). 1962. V. 194. P. 495.
6. *Макаренко М. В., Бакович Л. И.* // Тез. докл. V Междунар. симп. стран членом СЭВ по радиофармацевтическим препаратам и наборам для радиоиммуноанализа. София, 1989. С. 21.

Академия наук БССР  
Институт биоорганической химии  
Минск



УДК 597 : 577.4+543.544

© 1991 г.

*Барам Г. И., Маринайте И. И., Надобнов С. В.*

## ГРУППОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРФЕНОЛОВ В ЖЕЛЧИ РЫБ КАК ТЕСТ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДОЕМА СТОКАМИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

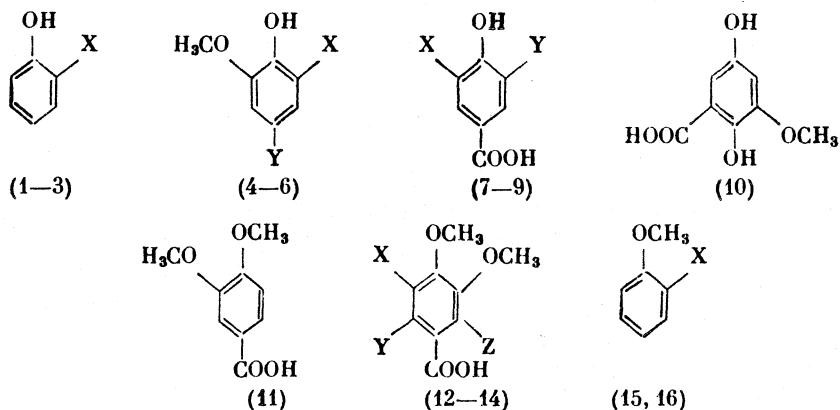
Разработан метод группового анализа хлорфенолов (ХФ) в желчи рыб с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе с УФ-детектированием, позволяющий оценивать концентрацию ХФ в водоемах до уровня 0,05 мкг/л. По содержанию ХФ в желчи экспериментальных рыб определена загрязненность участка Усть-Илимского водохранилища стоками Братского целлюлозно-бумажного комбината.

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) наносит значительный вред окружающей среде, что связано в основном с огромными объемами стоков, попадающими в приемные водоемы. Их токсичность после очистки и разбавления природными водами относительно невысока, но присутствие ряда химически устойчивых токсикантов, способных накапливаться в водоемах в больших количествах, несет в себе большую опасность [1, 2]. В первую очередь к таким веществам относятся хлорароматические соединения фенольного ряда, которые образуются из лигнина на стадиях отбеливания целлюлозы хлором. Источником хлорфенолов (ХФ) является также сам хлорлигнин, медленно разлагающийся в природных условиях под действием микроорганизмов, грибов, различных химических и физических факторов [3]. Заметное влияние ХФ на гидробионтов отмечается уже при их концентрациях ~1 мкг/л [4, 5]. Наиболее чувствительны к этим токсикантам рыбы. Токсический эффект ХФ связан, главным образом, с их воздействием на печень и проявляется в снижении концентрации РНК и белка [6].

Токсичность ХФ прямо связана с числом атомов хлора в ароматическом кольце [5], что определяет, в свою очередь, их гидрофобность [7]. К наиболее токсичным ХФ относятся три- и тетрахлоргваяколы, тетрахлоркатехол, пентахлорфенол. Очевидно, однако, что токсичность стоков предприятий ЦБП определяется не только присутствием тех или иных ХФ, но и их относительным содержанием. В работе [5] утверждается, что основная токсичность сточных вод ЦБП обусловлена хлоркатехолами.

Аналитическая задача, связанная с определением ХФ, чрезвычайно трудна вследствие очень большого числа соединений, входящих в группу «хлорфенолов». Ситуация осложняется еще и тем, что спектр ХФ в стоках ЦБП весьма непостоянен, зависит от многих технологических причин, и концентрация хлорфенолов может изменяться в течение короткого времени в больших пределах [2]. Кроме того, ХФ в водоемах претерпевают различные превращения под действием микроорганизмов (например, метилирование по гидроксильной группе).

Для иллюстрации сложности проблемы анализа ХФ мы приводим структурные формулы лишь основных известных соединений, характерных для стоков ЦБП, а также некоторые продукты их микробального метилирования:



Здесь X=H(1), OH(2), OCH<sub>3</sub>(3); X=OCH<sub>3</sub>, Y=H(4); X=H, Y=CHO(5); X=OCH<sub>3</sub>, Y=CHO(6); X=Y=H(7); X=OCH<sub>3</sub>, Y=H(8); X=COOH, Y=OCH<sub>3</sub>(9); X=COOH, Y=Z=H(12); Y=COOH, X=Z=H(13); Z=COOH, X=Y=H(14); X=H(15), OCH<sub>3</sub>(16). В табл. 1 перечислены все приведенные изомеры ХФ, получаемые при хлорировании ароматического кольца.

Очевидно, что определение такого большого числа соединений возможно лишь с помощью высокоэффективных методов анализа. Лучшие результаты здесь дает ГЖХ на капиллярных колонках с электронно-захватным детектором. Хлорфенолы определяются в виде летучих ацетилированных [8-10] или пентафторбензоильных [10] производных. Чувствительность анализа при концентрировании пробы воды объемом 100 мл достигает нескольких нг/л.

Использование ВЭЖХ для определения ХФ в природных водах довольно ограничено меньшей чувствительностью и эффективностью, но некоторые примеры заслуживают внимания [11-15].

В 80-х годах стал активно использоваться другой подход к оценке влияния сточных вод ЦБП на природные водоемы. В его основе лежит определение ХФ в гидробионтах (главным образом, в рыбах), которые играют роль биоконцентраторов. В силу своей гидрофобности ХФ «растворяются» в жировых тканях, и анализ жира позволяет оценить уровень загрязнения воды [2, 6]. Максимальные коэффициенты биоконцентрирования наблюдаются для неполярных производных ХФ (вератролы, анизолы и др.), достигая 10 000-20 000 [16]. Для полярных ХФ коэффициенты биоконцентрирования значительно меньше и не превышают 10-100. Таким образом, жир рыб является хорошим объектом только для определения неполярных ХФ, но их относительное количество во всем спектре ХФ невелико.

Что касается ХФ со свободной гидроксильной группой, то для их определения наиболее подходящий объект - желчь рыб. В желчи ХФ накапливаются в виде конъюгатов с глюкуроновой кислотой, их коэффициенты биоконцентрирования достигают 200 000-500 000 [17]. Содержание свободных ХФ в желчи по сравнению с конъюгатами в 100-200 раз меньше [18]. Нижний порог концентрации ХФ в воде, с которого наблюдается био-

концентрирование, лежит ниже 50 нг/л. В 1985 г. А. Ойкари с сотр. [19] с помощью рыб, помещенных в садки на разном удалении от целлюлозного завода, исследовал систему озер в Финляндии на содержание в воде ХФ. Желчь рыб гидролизovali для разрушения глюкуроноидов ХФ; ХФ ацетилировали, экстрагировали и определяли некоторые из ХФ методом ГЖХ. Такой способ оценки содержания ХФ в воде по сравнению с прямым анализом воды, дает более ценные результаты, так как организмы рыб значительно сглаживают отмеченные выше пульсации концентраций ХФ.

Этот подход мы применили для изучения влияния Братского целлюлозно-бумажного комбината на его приемный водоем — Усть-Илимское водохранилище на Ангаре. Исследовали район устья р. Вихорева, в которую в 80 км от места ее впадения в водохранилище сбрасываются сточные воды. Эксперименты проводили на плотве (*Rutilus rutilus*). Рыбы находились в садках из сетки с ячейкой 1 мм от 4 до 53 суток (без пищи). Контрольный садок был выше по течению Ангары.

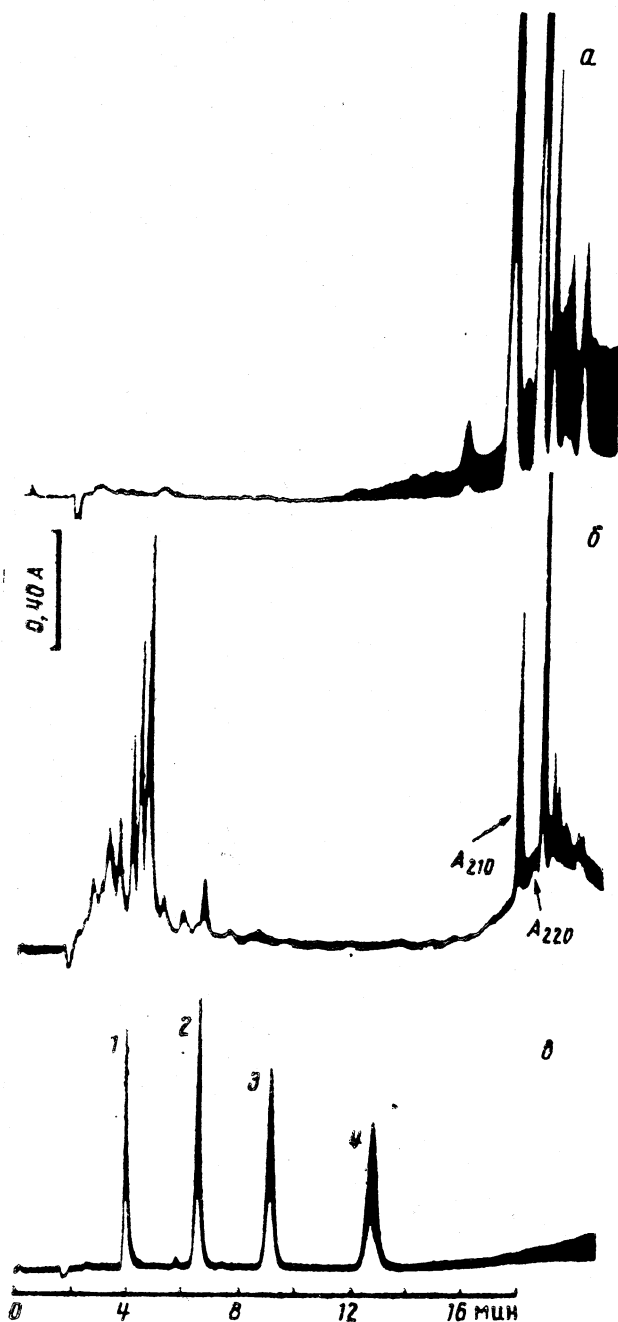
Ранее нами было показано [20], что конъюгаты ХФ можно определять в желчи рыб методом ВЭЖХ, однако такой способ анализа обладает невысокой чувствительностью, так как определению мешают собственные компоненты желчи. Он пригоден для высоких концентраций, когда, например, ставится задача выяснения структуры конъюгата или определения коэффициента биоконцентрирования. Поэтому в данной работе мы определяли ХФ в виде свободных соединений, предварительно проводя щелочной гидролиз и экстрагируя ХФ гексаном.

Анализ желчи проводили по следующей схеме [21]: к 50 мкл желчи добавляли 10 мкл 10 М КОН, инкубировали 1 ч при 80°С, добавляли 200 мкл 10%-ной трифторуксусной кислоты (ТФУК) до рН 1, экстрагировали ХФ 500 мкл гексана встряхиванием в течение 5 мин, отбирали 250 мкл гексанового раствора в другую пробирку, упаривали досуха током азота при 50°С и растворяли осадок в 20 мкл 0,1%-ной ТФУК в метаноле. Анализ выполняли в жидкостном хроматографе «Миличром» (ПО «Научприбор», СССР) [22].

Условия хроматографии: колонка 2×64 мм, Nucleosil 5 — C<sub>18</sub> («Machegey-Nagel», ФРГ); скорость потока 100 мкл/мин; объем пробы 4 мкл; ступенчатая элюция растворами метанола в 0,1%-ной ТФУК (1000 мкл — 80% метанол; 500 мкл — 90% метанол; 500 мкл — 99% метанол). Концентрация везде указана в объемных процентах.

Предлагаемый нами метод определения ХФ в желчи по сравнению с известным (анализ методом ГЖХ [10]) имеет принципиальное преимущество — он позволяет определять всю группу полярных ХФ, а не лишь некоторые из них. Этому способствовали два обстоятельства: 1) экстрагируемые в гексан продукты гидролиза собственных компонентов желчи элюируются значительно позже, чем самый гидрофобный хлорфенол [7] — тетрахлорвератрол; 2) коэффициенты экстинкции большинства ХФ при длине волны 210 нм близки между собой, что делает площадь суммарного пика ХФ пропорциональной количеству ХФ независимо от их строения.

Результат одного из анализов приведен на рисунке, б. Суммарная концентрация ХФ в желчи составила ~110 мкг/мл. Для коэффициента биоконцентрирования 100 000 (типичный коэффициент в данной области концентраций) это соответствует концентрации ХФ в воде ~1 мкг/л. В табл. 2 приведены результаты исследования района Усть-Илимского водохранилища (июль 1989 г.), которые свидетельствуют о значительном загрязне-



Хроматограммы образцов желчи рыб после щелочного гидролиза (*a* – контрольная рыба, *б* – экспериментальная) и смеси четырех хлорфенолов (*в*): 1 – 3,4,6-трихлоргваякол, 2 – тетрахлоргваякол, 3 – пентахлорфенол, 4 – тетрахлорвератрол; образец – 4 мкл метанольного раствора, содержащего по 0,4 мкг каждого вещества

Число всех возможных изомеров хлорфенолов с атомами хлора  
в разных положениях ароматического кольца

№	Моно-	Ди-	Три-	Тетра-	Пента-
1	3	6	6	3	1
2	2	4	2	1	—
3	4	6	4	1	—
4	2	2	1	—	—
5	3	3	1	—	—
6	1	2	—	—	—
7	2	4	4	1	—
8	3	3	1	—	—
9	2	1	—	—	—
10	2	1	—	—	—
11	3	3	1	—	—
12	2	1	—	—	—
13	1	1	—	—	—
14	2	1	—	—	—
15	3	6	6	3	1
16	2	4	2	1	—

Таблица 2

Накопление хлорфенолов в желчи экспериментальных рыб  
(плотва *Rutilus rutilus*), мкг/мл

τ, сут	1	2	3	4	5	6	0
4	75±19	62±16	43±11	151±38	550±138	184±46	<5
8	74±19	178±45	61±15	200±50	304±76	145±36	<5
12	87±22	57±14	58±15	164±41	170±43	106±27	<5
53	54±14	68±17	38±10	—	55±14	33±8	<5

Примечание: 1—6 — номера станций, 0 — контрольный садок; 1 — станция 105 км выше точки сбросов, 2—90 км, 3 — станция по правому берегу р. Ангары против устья р. Вихоревой, 4—85 км, 5—75 км, 6—70 км от точки сброса стоков. Контрольный садок на 30 км выше устья р. Вихоревой по р. Ангаре; τ — время экспозиции. Все данные получены усреднением результатов для трех рыб.

нии воды даже на большом удалении от Братского целлюлозно-бумажного комбината.

Метод определения группы полярных ХФ может быть положен в основу «интегрального» подхода к нормированию сбросов сточных вод предприятиями ЦБП в природные водоемы. В данном случае сумма аккумулируемых в желчи рыб ХФ может использоваться как интегральный показатель точно так же, как используется в ряде стран (Швеция, США и др.) интегральный показатель «общее содержание органического хлора» (TOCl).

#### Список литературы

1. Walden C. C. // Water Res. 1976. V. 10. P. 639.
2. Walden C. C., McLeay D. J., McKague A. B. // The Handbook of Environmental Chemistry./Ed. by O. Hutzinger. V. 3. Part D. N. Y. etc.: Springer-Verlag, 1986. P. 1—34.
3. Lindstrom K., Osterberg F. // Holzforschung. 1984. V. 387. P. 201.
4. Krahn M. M., Myers M. S., Burrows D. S. // Xenobiotica. 1984. V. 14. P. 633.

5. *Kringstad K., Lindstrom K.* // Environ. Sci. Technol. 1984. V. 18. No. 8. P. 236A.
6. *Oikari A. O. J., Nittyla J.* // Ecotoxicol. Environ. Safety. 1985. V. 10. P. 159.
7. *Xie T. M., Hulthe B., Folestad S.* // Chemosphere. 1984. V. 13. No. 3. P. 445.
8. *Voss R. H., Wearing J. T., Wong A.* // Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water/Ed. by L. O. Keith. V. 2. N. Y. etc.: Ann Arbor Sci. Publishers, Inc., 1981. P. 1059-1095.
9. *Knuutinen J., Kolehmainen E.* // Chromatographia. 1982. V. 15. No. 11. P. 707.
10. *Abrahamsson K., Xie T. M.* // J. Chromatogr. 1983. V. 279. P. 199.
11. *Ugland K., Lundanes E., Greibrokk T., Bjorseth A.* // Ibid. 1981. V. 213. P. 83.
12. *McLeod H. A., Laver G.* // Ibid. 1982. V. 244. P. 385.
13. *Buckman N. G., Hill J. O., Magee S. J., McCormick M. J.* // Ibid. 1984. V. 284. P. 441.
14. *Bigley F. P., Grob R. L.* // Ibid. 1985. V. 350. P. 407.
15. *Trippel P., Maasfeld W., Kettrup A.* // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1985. V. 23. P. 97.
16. *Paasivirta J., Klein P., Knuutila M. et al.* // Chemosphere. 1987. V. 16. No. 6. P. 1231.
17. *Oikari A.* // Nordic Symposium on Bleaching Effluents. Abo: Abo Academi, 1985. P. 27-29.
18. *Oikari A. O. J.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1986. V. 36. P. 429.
19. *Oikari A., Holbom B., Anas E. et al.* // Aquat. Toxicol. 1985. V. 6. P. 219.
20. *Oikari A. O. J., Baram G. I., Evstafyev V. K., Grachev M. A.* // Environ. Pollution. 1988. V. 55. P. 79.
21. *Грачев М. А., Артемова Н. Б., Барам Г. И., Надобнов С. В.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 508.
22. *Baram G. I., Grachev M. A., Komarova N. I. et al.* // J. Chromatogr. 1983. V. 264. P. 69.

Академия наук СССР  
 Сибирское отделение  
 Лимнологический институт  
 Иркутск

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.01

© 1991 г.

Ивлев В. И., Беллов В. И.

## ПАРАМЕТР БЕСПОРЯДКА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОНОАТОМНОГО КРИСТАЛЛА

На основе полученной ранее одним из авторов формулы для энтропии проанализирована связь между теплоемкостью и амплитудой тепловых колебаний атомов в простых кристаллах.

В работе [1] для расчета энтропии твердых тел и расплавов предложено соотношение

$$S/Nk = s = \ln(1 + \chi_0 T^{3/2} \sigma^3), \quad (1)$$

где  $S$  — мольная энтропия,  $N$  — число атомов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\chi_0$  — коэффициент, определяемый внутренними свойствами вещества,  $T$  — температура,  $\sigma$  — параметр беспорядка. В [2] параметр беспорядка атомной структуры более или менее сильно разупорядоченных агрегатных состояний однокомпонентного вещества определен на основе модели приведенных ячеек Вигнера — Зейтца.

Для кристалла, состоящего из атомов одного сорта, параметр  $\sigma$  практически совпадает с относительной среднеквадратичной амплитудой тепловых колебаний  $\sigma_T$ . В гармоническом приближении, когда

$$\sigma_{T(1)}^2 = \sigma_1^2 T, \quad (2)$$

где  $\sigma_1 = \text{const}$ , выражение (1) принимает вид

$$s = \ln(1 + \alpha T^3), \quad \alpha = \chi_0 \sigma_1^3. \quad (3)$$

В [1] было показано, что функция (3) приводит к хорошо известным результатам для температурной зависимости теплоемкости в низко- и высокотемпературном пределах: дебаевской зависимости  $C_V \sim T^3$  при  $\alpha = 4/3 \pi^4$  и закону Дюлонга и Пти  $C_V = 3R$  соответственно. Цель настоящей работы — более детальный анализ температурной зависимости теплоемкости, получаемой на основе соотношения (1).

Коэффициент  $\chi_0$  в (1) зависит от атомного объема вещества  $V_{ат}$ , так что уравнение (1), связывая три термодинамических параметра  $S$ ,  $V$  и  $T$  с параметром беспорядка  $\sigma$ , фактически является уравнением состояния [3], на основе которого можно вычислять другие термодинамические характеристики. Так, например, подстановка (1) в обычное термодинамическое соотношение

$$C_V = T dS/dT \quad (4)$$

дает для мольной теплоемкости:

$$C_V = 3/2 R \chi_0 \sigma^2 T^{3/2} (\sigma + 2T d\sigma/dT) / (1 + \chi_0 T^{3/2} \sigma^3). \quad (5)$$

При условии (2) и введении безразмерной величины  $x = T/\theta_D$ , ( $\theta_D$  — дебаевская тем-

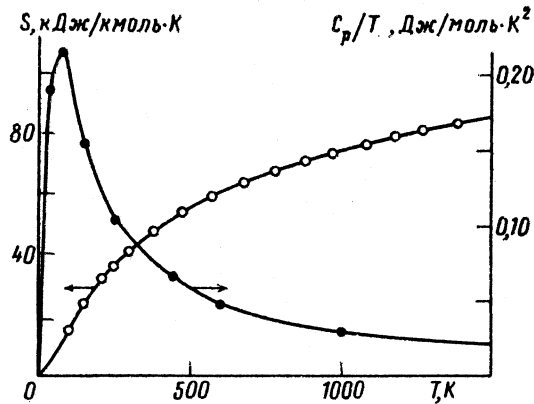


Рис. 1. Температурная зависимость энтропии для платины

пература) из (5) имеем

$$C_V = 3R\alpha_1 x^3 / (1 + \alpha_1 x^3), \quad \alpha_1 = \alpha \theta_D^3. \quad (6)$$

Температурная зависимость теплоемкости, даваемая формулой (6) при  $\alpha_1 = 4/5\pi^4$ , совпадает с дебаевской при очень низких и очень высоких температурах, но проходит существенно выше в промежуточной области. Такое несоответствие может быть обусловлено двумя причинами: либо неточностью формулы (1), либо грубостью гармонического приближения (2).

Формулы (5), (6) дают возможность вычислять теплоемкость кристалла, если известна температурная зависимость параметра  $\sigma$ . К сожалению, в литературе имеются сведения о зависимости  $\sigma(T)$  лишь для крайне малого числа кристаллических тел, причем они не отличаются высокой точностью и фактически непригодны для наших целей. Чаще в разного рода расчетах априори принимается гармоническое приближение (2), хотя общеизвестны факты существенного влияния ангармонизма на самые разные свойства твердых тел.

Отклонение от прямолинейной зависимости  $\sigma^2(T)$ , связанное с ангармонизмом, оценивать непосредственно в эксперименте сложно. В то же время для теплоемкости различных веществ есть достаточно надежные экспериментальные данные в широком интервале температур. Тогда соотношение (1), с учетом формулы (4) позволяет в принципе найти зависимость  $\sigma(T)$ .

Вторая задача настоящей работы — анализ температурной зависимости параметра беспорядка  $\sigma$  для некоторых металлов с использованием именно такого подхода. Для этой цели были использованы экспериментальные данные по теплоемкости из [4], по которым построена кривая зависимости  $C_p/T$  от  $T$  (кривая 1 на рис. 1); графическим интегрированием ее получена зависимость  $S(T)$  — кривая 2 на рис. 1. Затем вычислялась величина  $\sigma^2/\sigma_0^2$ , где  $\sigma_0$  — значение  $\sigma$  при заранее выбранной температуре  $T_0 = 300$  К. Если известно значение параметра  $\sigma_0$ , то для произвольной температуры  $T$  из (1) получаем

$$\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2} = \frac{T_0}{T} \left( \frac{e^{S/R} - 1}{e^{S_0/R} - 1} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Результаты расчетов, проведенных нами для некоторых металлов, представлены на рис. 2. Как видно, при относительно низких температурах (как правило, ниже комнатных) рассчитанные значения  $\sigma^2/\sigma_0^2$  достаточно хорошо укладываются на прямую линию, отвечающую гармоническому приближению для тепловых колебаний. Эта прямая в пределах погрешности расчета проходит через начало координат ( $\sigma \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$  К). При достаточно высоких температурах кривая  $\sigma^2(T)$  монотонно отклоняется вверх от прямой 2, что может быть отнесено на счет ангармонизма. Вклад «ангармонизма», определяемый по разности значений на кривой 1 и прямой 2, показан кривой 3. Вблизи температуры плавления эта разность составляет 20–30% от полной величины параметра ( $\Delta\sigma/\sigma \approx 0,1 \div 0,15$ ). Для сравнения отметим, что относительное превышение экспериментальных значений теплоемкости над значениями, даваемыми моделью Дебая, составляет 10–20%.



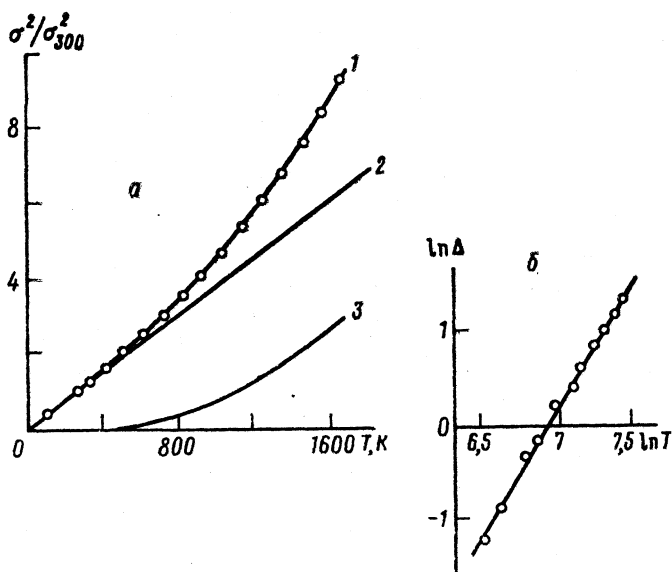


Рис. 2. Температурная зависимость параметра беспорядка для платины: 1 – расчет по формуле (7), 2 – гармоническое приближение, 3 – отклонение расчета от гармонического приближения

Анализ результатов расчета для нескольких металлов показал, что температурная зависимость параметра  $\sigma^2$  во всем интервале существования твердого состояния практически для всех проанализированных металлов может быть представлена уравнением вида:

$$\sigma^2(T) = A_1 T + A_2 T^n,$$

где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $n$  – постоянные для данного вещества, причем показатель степени  $n$  составляет  $\sim 2 \div 3$ .

В работе [5] было показано, что введение параметра беспорядка на основе модели приведенных ячеек Вигнера – Зейтца дает возможность получать разумные результаты при анализе перехода кристалл – расплав, т. е. эта модель применима и к расплаву, и к кристаллу вблизи температуры плавления. Полученные результаты позволяют расширить область применения модели на весь температурный интервал существования твердого состояния.

Для анализа теплового движения в кристаллах обычно используют фононную модель твердого тела, причем достаточно корректный расчет амплитуды тепловых колебаний требует знания всего реального фононного спектра, что, в свою очередь, связано с серьезными экспериментальными трудностями. Основной метод экспериментального определения амплитуды атомных колебаний – рентгенографический – базируется, как правило, на дебаевском приближении, являющемся по сути гармоническим. Предлагаемый здесь подход, наиболее существенной отличительной чертой которого является относительная простота, на наш взгляд, может быть, как минимум, достаточно интересным дополнением к используемым в настоящее время методам.

#### Список литературы

1. Иелев В. И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1122.
2. Иелев В. И. // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 828.
3. Беглова В. И., Иелев В. И. // Тез. 3-й Всесоюз. конф. «Проблемы исследования аморфных металлических сплавов». М., 1988. С. 25–26.
4. Тепловые свойства металлов и сплавов. / Спр. под ред. Л. Н. Ларикова, Ю. Ф. Ларикова. Киев: Наук. думка, 1985. 438 с.
5. Иелев В. И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1508.

Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева  
Саранск

Поступила в редакцию  
17.VII.1990

Альтер Г. А., Никифорова М. Ю., Пешеходов П. Б.,  
Крестов Г. А.

### ИЗБЫТОЧНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БИНАРНЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

В рамках модели атермического ассоциированного раствора для различных схем и параметров ассоциативных равновесий проведен теоретический расчет концентрационных зависимостей избыточной теплоемкости  $C_p^E$  в бинарных неэлектролитных растворах. Проанализирована взаимосвязь между параметрами ассоциативных равновесий и характером концентрационной зависимости величины  $C_p^E$ . Сделан вывод, что привлечение теории ассоциативных равновесий для интерпретации экспериментальных кривых  $C_p^E(x)$  ( $x$  — концентрация) является не только полезным, но и необходимым.

Присутствие ассоциатов и молекулярных комплексов в растворах неэлектролитов определяет характер концентрационных зависимостей физико-химических свойств. Учет этого обстоятельства позволил нам разработать способ [1] расчета избыточных физико-химических свойств растворов неэлектролитов исходя из параметров ассоциации его компонентов. Возможности этого подхода проиллюстрированы на большом числе примеров [1]. Цель настоящей работы состояла в том, чтобы установить взаимосвязь между схемой и параметрами ассоциативных равновесий в двухкомпонентных жидких системах, с одной стороны, и закономерностями изменения избыточной теплоемкости — с другой. Нами рассмотрены некоторые из наиболее характерных случаев ассоциации компонентов в двухкомпонентных жидких системах и проанализирован характер зависимостей расчетной величины избыточной теплоемкости  $C_p^E$ . Расчет проводился в рамках модели атермического ассоциированного раствора [2]. Эта модель, учитывающая различие в размерах молекулярных образований, апробирована нами ранее на значительном круге подобных систем [3].

Указанный анализ позволяет: 1) прогнозировать изменение  $C_p^E$  в бинарной неэлектролитной системе на основании информации об ассоциатах и молекулярных комплексах и 2) решать обратную задачу, т. е. с высокой степенью достоверности на основании характера изменения  $C_p^E$  от состава и с привлечением теории ассоциативных равновесий судить о процессах ассоциации и комплексобразования в бинарных смесях.

Рассмотрим конкретные примеры.

1. Оба компонента неассоциированы, а в смеси образуют комплексы состава 1:1. Типичный пример: система триэтиламины — хлороформ [4]. На рис. 1 приведены расчетные зависимости  $C_p^E=f(x)$  для различных значений констант образования комплекса 1:1. Из рисунка видно, что при изменении констант в интервале от 0,01 до 1 наблюдается сначала рост величины  $C_p^E$  в точке экстремума (0,5 мол. доли второго компонента), а затем ее снижение. Изменение величины  $\Delta H$  образования комплексов 1:1 в 3–5 раз от наиболее типичного значения существенно меняет лишь абсолютное значение  $C_p^E$ . Положение экстремума остается неизменным при изменении величин  $K$  и  $\Delta H_{обр}$ .

2. Один из компонентов может образовывать димеры и в смеси со вторым компонентом комплексы 1:1 ( $A+A=A_2$ ;  $A+B=AB$ ) (рис. 2). В этом случае рост констант димеризации приводит к снижению величины  $C_p^E$ , а рост величины  $K_{11}$  — к сдвигу положения экстремума в область, богатую ассоциированным компонентом. Экспериментальные результаты по системе ацетонитрил — хлороформ дают удовлетворительное согласие с расчетом (рис. 2, кривая 1).

3. Один из компонентов смеси ассоциирован (может образовывать цепочечные ассоциаты различной длины) ( $A+A=A_2$ ,  $A_i+A=A_{i+1}$ ). Здесь традиционно выделяются два случая: 1)  $K_2=K_c$ , 2)  $K_2 \neq K_c$ ,  $K_2$  и  $K_c$  — константы димеризации и образования цепочек соответственно (рис. 3). Расчеты показывают, что характер изменения кривых  $C_p^E=f(x)$  для обоих случаев сходен. При малых значениях  $K_2$  и  $K_c$  имеем  $C_p^E < 0$  (кривая 2, рис. 3, а). Увеличение значений  $K_2$  и  $K_c$  на порядок приводит к  $s$ -образной зависимости  $C_p^E$  от состава (кривая 3). ( $C_p^E > 0$  в области, богатой ассоциированным компонентом,  $C_p^E < 0$  в области, богатой инертным компонентом (рис. 3, а).) Увеличение  $K_2$  и  $K_c$  еще на порядок делает величину  $C_p^E$  положительной во всем интервале составов (кривая 4). Наконец, дальнейший рост констант ассоциации (еще

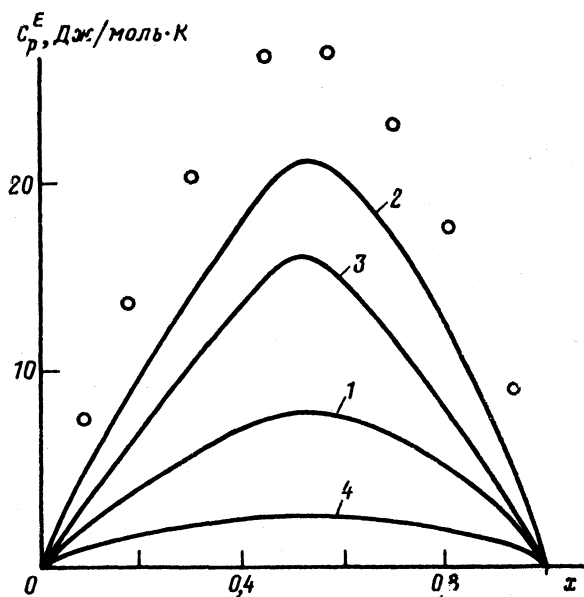


Рис. 1. Зависимости избыточной теплоемкости от состава бинарной смеси ( $x$  — мольная доля неассоциированного компонента) при наличии в растворе комплексов состава 1 : 1 ( $K_{11}$  — в единицах молярности). Расчетные зависимости с параметрами:  $\Delta H_{11} = -15$  (1–3) и 5 кДж/моль (4),  $K_{11} = 0,01$  (1), 0,1 (2), 1 (3, 4); точки — экспериментальная зависимость в системе триэтиламин — хлороформ

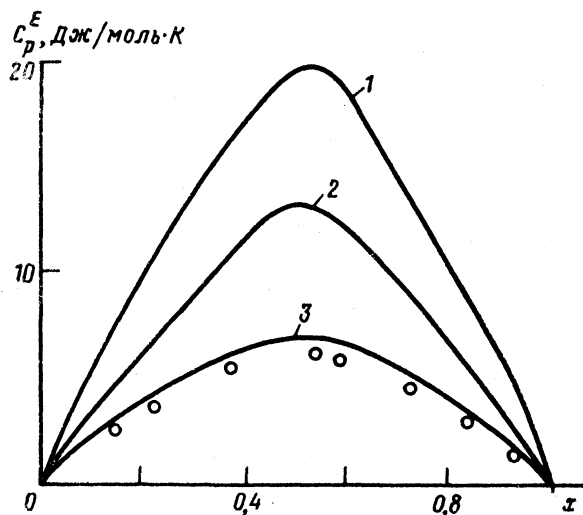


Рис. 2. Зависимости избыточной теплоемкости от состава бинарной смеси ( $x$  — мольная доля неассоциированного компонента) при наличии в растворе димеров одного компонента (константа  $K_2$ ) и комплексов 1 : 1 ( $K_{11}$ , все константы в единицах молярности). Расчетные зависимости с параметрами:  $\Delta H_2 = \Delta H_{11} = -15$  кДж/моль;  $K_2 = 0,01$  (1), 0,1 (2) и 0,98 (3);  $K_{11} = 0,1$  (1), 1 (2) и 0,29 (3); точки — экспериментальная зависимость в системе ацетонитрил — хлороформ, параметры ассоциации соответствуют параметрам кривой 3

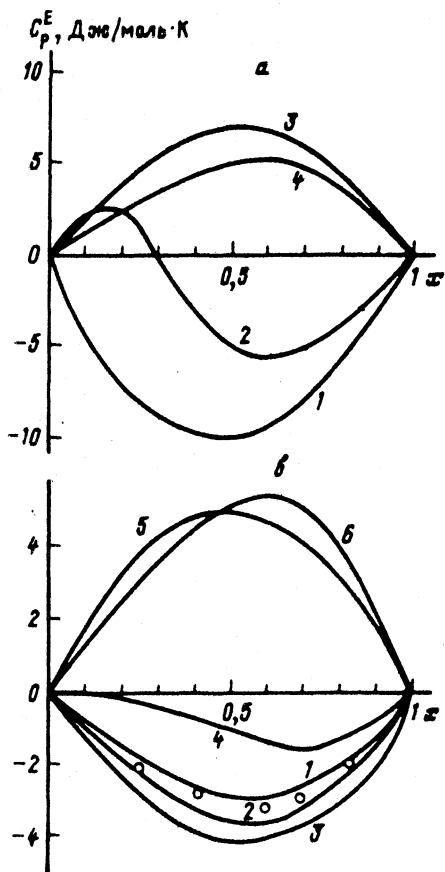


Рис. 3. Зависимости избыточной теплоемкости от состава бинарной смеси ( $x$  — мольная доля неассоциированного компонента) при наличии в растворе димеров ( $K_2$ ) и цепочек ( $K_n$ ) одного из компонентов: а — расчетные зависимости с параметрами  $\Delta H_2 = \Delta H_n = -20$  кДж/моль и  $K_2 = -K_n = 0,01$  (1), 0,1 (2), 1 (3), 10 (4); б — расчетные зависимости с параметрами:  $\Delta H_2 = -8,2$  кДж/моль,  $\Delta H_n = -15$  кДж/моль;  $K_2 = 0,027$ ,  $K_n = 0,01$  (1),  $K_2 = 0,071$ ,  $K_n = 0,026$  (2),  $K_2 = 0,27$ ,  $K_n = 0,1$  (3),  $K_2 = 2,7$ ,  $K_n = 1$  (4),  $K_2 = 27$ ,  $K_n = 10$  (5),  $K_2 = 82$ ,  $K_n = 30$  (6); точки — экспериментальная зависимость в системе диэтиламин — гексан, параметры ассоциации соответствуют параметрам кривой 2

на порядок) снижает величину  $C_p^E$ , при этом максимум функции сдвигается в сторону больших значений инертного компонента.

В случае, когда  $K_2 > K_n$  (рис. 3, б) (типичный пример диэтиламин — гексан (кривая 1), рост величины  $K_2$  и  $K_n$  приводит сначала к росту отрицательного значения  $C_p^E$ , а затем к постепенному переходу  $C_p^E$  в область положительных значений (кривые 4–6) (рис. 3, б). Нами экспериментально изучена система диэтиламин — гексан [5], полученные значения параметров ассоциации из данных по ЯМР приведены на рис. 3. Наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных величин.

Таким образом, для всех рассмотренных случаев прослеживается влияние характера и количественных параметров ассоциации компонентов на вид избыточной теплоемкости. Проведенный анализ показывает, что обсуждаемая взаимосвязь является непростой и далеко не очевидной. Например, одной и той же схеме ассоциации компонентов может соответствовать достаточно широкое разнообразие зависимостей  $C_p^E = f(x)$ , поэтому при интерпретации экспериментальных кривых  $C_p^E = f(x)$  привлечение теории ассоциативных равновесий является не только полезным, но и необходимым.

#### Список литературы

1. Альпер Г. А., Никифоров М. Ю., Крестов Г. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 625.
2. Никифоров М. Ю. Ассоциативные равновесия и физико-химические свойства бинарных неэлектролитных растворов: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР, 1988. 17 с.
3. Дуров В. А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.

4. Hepler L. G., Fendy D. V. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. No. 4. P. 471.  
5. Пешеходов П. Б., Никифоров М. Ю., Альпер Г. А. // Тез. II Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов», 3–5 октября 1989. Харьков, 1989. Т. 1. С. 64.

Академия наук СССР  
Институт химии неводных растворов  
Иваново

Поступила в редакцию  
27.II.1991

УДК 538.1 : 537.32 : 541.18.053

© 1991 г.

*Гагина И. А., Коротченко М. В., Линсон А. Г.,  
Бузнецов В. А., Соколова Н. П., Топоров Ю. П.*

### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВКИ ПОЛИСТИРОЛА К ПОВЕРХНОСТИ LiF МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Проведено детальное исследование механохимического взаимодействия в системе фторид лития – полистирол методом инфракрасной спектроскопии. Установлено образование л-комплексов полистирола со свежесформированной поверхностью LiF.

Из ранее опубликованных работ [1, 2] известно, что при совместном вибродиспергировании фторида лития (LiF) с поливинилхлоридом (ПВХ) а также с малеиновым ангидридом (МА) происходит образование комплексов с переносом заряда. Было показано, что причиной синтеза комплексов с переносом заряда, таких как LiF – МА и LiF – ПВХ является взаимодействие системы сопряженных связей молекул МА и ПВХ с активными о-центрами свежесформированной поверхности LiF. Область сопряжения в молекуле ПВХ образуется вследствие механохимической деструкции ПВХ при совместном вибродиспергировании с LiF. Вместе с тем при исследованиях с помощью ИК-спектрометра типа «Перкин-Элмер М-180» не удалось обнаружить каких-либо изменений спектра привитого полимера в системе LiF – полистирол (ПС), хотя исходя из предложенного ранее донорно-акцепторного механизма взаимодействия полимеров со свежесформированной поверхностью ионных кристаллов [3], в случае прививки полистирола должны были наблюдаться такие изменения.

В связи с этим представляло интерес проведение детальных исследований механохимического взаимодействия в системе LiF – ПС на приборе с повышенной чувствительностью, которые могли бы подтвердить или опровергнуть возможность образования л-комплексов ПС со свежесформированной поверхностью LiF.

В ходе эксперимента диспергированию в течение 45 мин подвергали смеси LiF и ПС с концентрацией полимера 3; 5; 7; 10%. В исследовании использовали монокристаллы LiF производства НПО «Монокристаллреактив» выращенные из расплава по методу Коропулоса с содержанием примесей  $10^{-3}$  мол.%, а также эмульсионный ПС дважды пересажженный из раствора полистирола в бензоле этиловым спиртом. После помола были определены значения прививки ПС на свежесформированной поверхности LiF по методике [2]. Из рис. 1 видно, что при увеличении концентрации исходного полистирола вдвое прививка возрастает в 2,5 раза. При измерении удельного электрического сопротивления образцов по методике [2] выявлено падение сопротивления по сравнению с удельным сопротивлением исходных LiF и ПС примерно в два раза. Такое повышение электропроводности системы является характерным при образовании комплексов с переносом заряда [1, 2].

Наряду с повышением электропроводности образование поверхностных комплексов с переносом заряда при диспергировании системы LiF – ПС подтверждается изменением цвета системы по сравнению с цветом исходных веществ: исходная окраска смеси – белая, после диспергирования изменяется на бежевую.

В образцах LiF – ПС наблюдается сложный сигнал ЭПР, который свидетельствует о наличии в поверхностных комплексах неспаренных электронов. Данный факт доказывает, что образцы становятся парамагнитными вследствие полного переноса электрона от донора к акцептору [1].

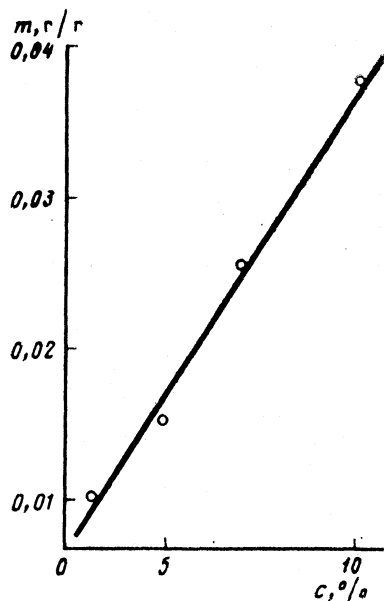


Рис. 1. Зависимость удельной массы  $m$  привитого полистирола от исходной концентрации  $c$  полимера в смеси

Взаимодействие LiF с ПС при механическом воздействии изучали также методом ИК-спектроскопии. Спектры измеряли на фурье-спектрометре «Перкин-Элмер-1720». Использовали машинную обработку спектров. На рис. 2 приведены инфракрасные спектры полистирола (1), полистирола, привитого на поверхности LiF (2) и разность спектров привитого полистирола и диспергированного LiF (3).

Из приведенного рисунка видно, что спектр привитого полимера отличается от спектра исходного. В привитом полимере возникают OH-группы, на что указывает появление поглощения в области 3000–3700  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдалось расщепление полосы при 2853  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к симметричному валентному колебанию  $\text{CH}_2$ -группы, что может быть следствием взаимосвязи колебаний групп соседних молекул, закрепленных на соседних центрах поверхности LiF [4].

Кроме того увеличивается интенсивность полос при 1560 и 1625  $\text{см}^{-1}$ , что является, по-видимому, следствием появления сопряженных связей в привитом полимере [1, 2, 5]. По сравнению со спектром исходного полимера в спектре привитого наблюдается изменение относительных интенсивностей полос в областях 1650–1900, 3000–3100 и 900–1200  $\text{см}^{-1}$ , что может происходить из-за изменения электронной плотности бензольного кольца вследствие взаимодействия с поверхностью или присоединения к кольцу новых заместителей.

В спектре привитого полимера появляется также полоса в области 2250  $\text{см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям связи  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  в соединениях типа  $\text{RC}\equiv\text{CLi}$ , где R – органический радикал, содержащий бензольные кольца [6]. Новая полоса при 2630  $\text{см}^{-1}$  в спектре привитого полимера может относиться к антисимметричным валентным колебаниям групп  $\text{CH}$  в  $\text{Li}-\text{H}-\text{C}$ . Такие частоты для групп  $\text{CH}$  наблюдались в случае присоединения  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  к поверхности Ni(III),  $\text{C}_2\text{H}_4$  к поверхности Pd(III) [7]. Очень низкие значения частот соответствуют сильному взаимодействию атома водорода  $\text{CH}$ -группы с атомами металла на поверхности. В областях 1640–1700 и 2600–3000  $\text{см}^{-1}$  увеличивается поглощение, что может быть следствием присутствия кислотных и альдегидных групп в привитом полимере.

Из рис. 3 видно, что в спектре привитого полимера появляются дополнительные полосы 415, 420, 460  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям  $\text{Li}-\text{O}$ ,  $\text{Li}-\text{C}$  и  $\text{Li}$  – бензольное кольцо [8]. Таким образом, привитой полимер отличается от ис-

ходного: в его состав включены такие группы, как  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ , обра-

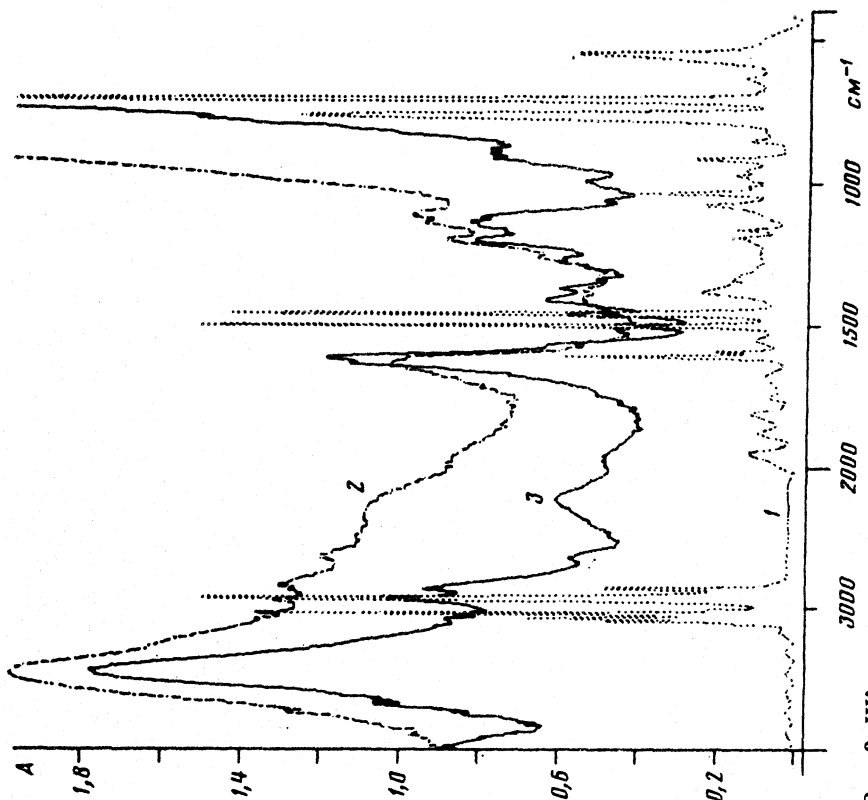


Рис. 2. ИК-спектры в области 4000–4000  $\text{см}^{-1}$ : 1 – полистирол, 2 – прививка полистирола на поверхности LiF после диспергирования и отмычки смеси LiF+5% ПС, 3 – разность спектров привитого полистирола и индивидуально диспергированного LiF

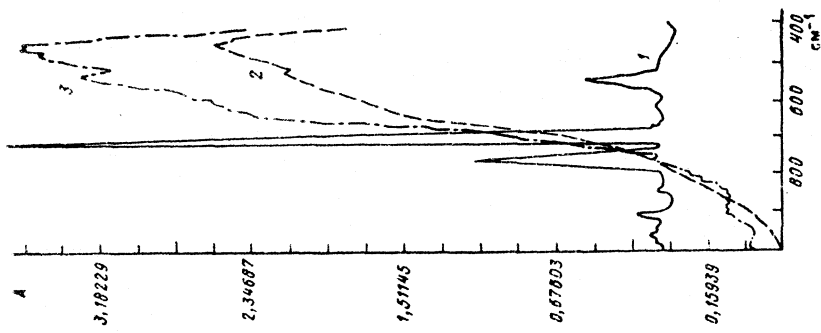



Рис. 3. ИК-спектры в области 400–1000  $\text{см}^{-1}$ : 1–3 – см. рис. 2

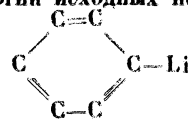
зующиеся в результате взаимодействия с парами воды и кислородом, активированного механической обработкой.

Кроме того в привитом полимере присутствуют сопряженные связи  $-\text{C}=\text{C}-$  и тройные связи  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Это дает возможность предполагать, что образование молекулярных  $\pi$ -комплексов происходит вследствие механохимической реакции между фрагментами полимера, содержащими ненасыщенные связи, и активными центрами LiF, содержащими атомы лития [9].

Итак, данные ИК-спектроскопии подтверждают образование следующих видов

$\pi$ -комплексов:  $-\text{C}-\text{C}-\text{Li}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-\text{Li}$ , . Исходя из данных по длине

и энергии исходных ненасыщенных связей, можно предположить, что  $\pi$ -комплексы

типа  образуются значительно легче других видов  $\pi$ -комплексов,

но они являются также и наиболее неустойчивыми.

Таким образом, механохимическую прививку полистирола к поверхности LiF можно рассматривать как установление донорно-акцепторной связи между фрагментами полимера и Li на поверхности LiF, что подтверждает выводы [3]. Кроме того показано, что использование чувствительного ИК-спектрометра позволяет исследовать изменения структуры предельно (0,01 г) малых количеств привитого полимера.

#### Список литературы

1. Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2646.
2. Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. // Там же. 1990. № 12. С. 2730.
3. Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1170.
4. Lord B., Miller C. // Applied Spectroscopy. 1956. № 10. P. 115.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морилл Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 58.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 88.
7. Gates J. A., Kesmodel L. L. // Surface Sci. 1983. № 124. P. 68.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры органических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 154.
9. Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Феденюк П. В. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1851.

Академия наук СССР  
Институт физической химии  
Москва

Поступила в редакцию  
13.III.1991



*Запольских В. В., Колосницын В. С., Леплягин Г. В.*

## ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТ ОЛИГООКСИЭТИЛЕНА — LiClO<sub>4</sub>

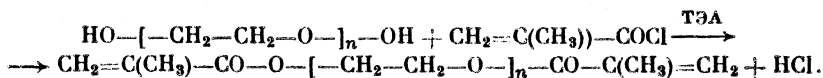
Получены полимерные электролиты на основе сшитых полидиметакрилатов различных полиэтиленгликолей (ПДМПЭГ) и полипропиленгликоля, а также на основе гребнеобразного полиметакрилата ПЭГ-400. Импедансным методом изучена зависимость ионной проводимости комплексов полимеров с LiClO<sub>4</sub> от следующих параметров: числа звеньев в исходном ПЭГ, концентрации соли, температуры.

Установлено, что ионный транспорт в полимерных электролитах на основе ПДМПЭГ определяется длиной цепи ПЭГ, обуславливающей частоту поперечных сшивок в полимерной матрице. Показано, что максимальная ионная проводимостью из изученных полимерных электролитов обладает сшитый ПДМПЭГ-1500 — LiClO<sub>4</sub> ( $\sigma = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре), температурная зависимость проводимости в области 260–370 К описывается теорией свободного объема.

Необходимым условием создания высокопроводящих полимерных электролитов для химических источников тока, электрохромных индикаторов, электрохимических сенсоров является получение полимерных матриц, обладающих стабильной аморфной структурой. Этому требованию удовлетворяют электролиты на основе гребнеобразных и сшитых полиэфиров [1, 2]. Гребнеобразные высокомолекулярные соединения получают полимеризацией метакрилатов метоксиполиэтиленгликолей. Полимеры с пространственной сеткой могут быть получены из диметакрилатов полиэтиленгликолей (ДМПЭГ). Сшитые полимерные матрицы вызывают интерес, поскольку их синтез достаточно прост и основан на доступных реагентах. Очевидно, транспортные свойства полидиметакрилатов полиэтиленгликолей (ПДМПЭГ) будут сильно зависеть от частоты поперечных сшивок, которая определяется длиной полиэтиленоксидной цепи.

Цель работы — изучение влияния длины цепи исходного ПЭГ на транспортные свойства электролитных систем. Исследованы полимерные электролиты на основе сшитых полидиметакрилатов различных полиэтиленгликолей: ПЭГ-300 ( $n=7$ ), ПЭГ-600 ( $n=14$ ), ПЭГ-1500 ( $n=34$ ), полипропиленгликоля ППГ-1025 ( $n=17$ ), а также на основе гребнеобразного полиметакрилата, полученного из следующего мономера  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n-\text{CO}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  (ГПМПЭГ-400,  $n=9$ ).

*Экспериментальная часть.* Метакрилаты полигликолей получали конденсацией соответствующего гликоля или его монозамещенного производного с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина (ТЭА):



Метакрилаты полимеризовали в пленке при 70°С и остаточном давлении 1 мм рт. ст. в течение 24 ч. Степень полимеризации контролировали по изменению интенсивности полосы поглощения колебаний  $\nu(\text{C}=\text{C}) - 1640 \text{ см}^{-1}$ .

Пленки полимерных электролитов получали смешиванием мономера с раствором LiClO<sub>4</sub> в тетрагидрофуране, испарением растворителя и полимеризацией ДМПЭГ на полиэтиленовой подложке. Измерение электропроводности образцов проводили импедансным методом [3] в ячейке с блокирующими электродами.

*Обсуждение результатов.* Физико-механические свойства полученных электролитных пленок определяются длиной цепи исходного ПЭГ и концентрацией соли. Эластичность пленок повышается с ростом числа звеньев  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  в цепи и с уменьшением содержания соли ( $Y = \text{Li}^+/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). Наибольшей ионной проводимостью обладают комплексы LiClO<sub>4</sub> со сшитым ПДМПЭГ-1500 ( $\sigma = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а также с гребнеобразным полимером ГПМПЭГ-400 ( $\sigma = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) (рис. 1).

Температурные зависимости проводимости в интервале 260–370 К адекватно описываются уравнением теории свободного объема [4]. В узкой температурной области экспериментальные данные удовлетворительно линеаризуются в координатах

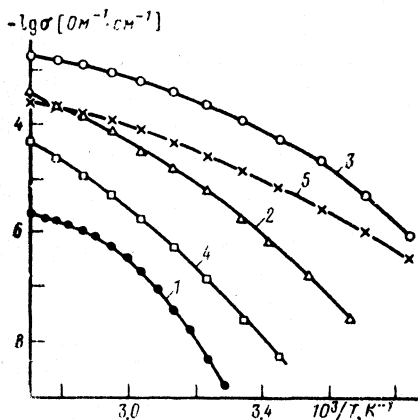


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности полимерных электролитов на основе ПДМПЭГ-300 (1), ПДМПЭГ-600 (2), ПДМПЭГ-1500 (3), ПДМПЭГ-1025 (4), ГПМПЭГ-400 (5);  $y=0,024$  (1);  $0,025$  (2);  $0,019$  (3);  $0,029$  (4) и  $0,024$  (5)

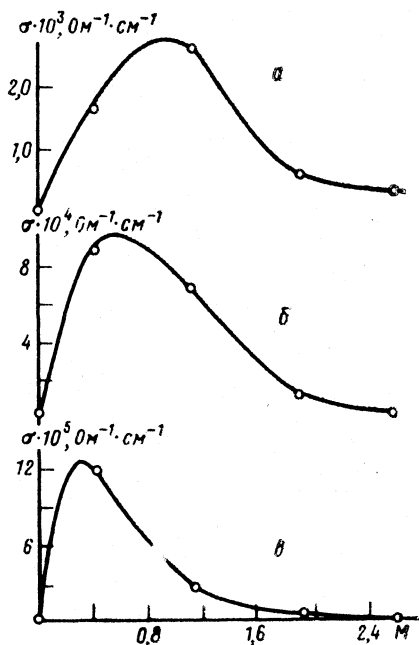


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы проводимости электролитных систем ПДМПЭГ-1500 – LiClO<sub>4</sub> при 370 (а), 340 (б) и 300 К (в)

уравнения Аррениуса. Расчетные значения энергии активации проводимости ( $E_a$ ) представлены в таблице.

С уменьшением длины цепи ПЭГ ( $n$ ) от 34 до 7 наблюдаются резкое уменьшение ионной проводимости электролитных систем от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 300 К и увеличение значений  $E_a$  (таблица), что связано со снижением сегментальной подвижности цепей полимера. Сопоставление значений проводимости и параметра  $E_a$  систем ПДМПЭГ-1500 – LiClO<sub>4</sub> и ГПМПЭГ-400 – LiClO<sub>4</sub> (рис. 1, таблица) позволяет заключить, что небольшая концентрация поперечных швов в полимерной матрице ПДМПЭГ-1500, обусловленная длиной цепи исходного ПЭГ ( $n=34$ ), не оказывает отрицательного действия на транспортные свойства полимерных электролитов. Различия в проводимости систем, по-видимому, связаны с меньшей диэлектрической проницаемостью ГПМПЭГ-400, содержащего алифатические фрагменты C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-.

Энергия активации проводимости для изучения полимерных электролитных систем (кДж/моль)

Y	$E_a$	Y	$E_a$	Y	$E_a$	Y	$E_a$	Y	$E_a$
ПДМПЭГ-300		ПДМПЭГ-600		ПДМПЭГ-1500		ПДМПЭГ-1025		ГПМПЭГ-400	
0,024	160	0,025	104	0,019	65	0,029	104	0,024	57
0,046	194	0,050	127	0,050	112	0,053	138	0,050	76
0,116	257	0,083	149	0,091	130	0,091	155	0,083	79
				0,135	167			0,133	91

Более низкая проводимость электролитов на основе ПДМПГ-1025 по сравнению с ПДМПЭГ-600, несмотря на большее значение  $n$ , вероятно, обусловлена меньшей степенью диссоциации соли в полипропиленоксиде.

Зависимость электропроводности от содержания  $\text{LiClO}_4$  для всех изученных систем проходит через максимум, который с увеличением температуры уширяется и смещается в область более высоких концентраций соли (рис. 2). Кроме того, увеличение концентрации соли во всех полимерных электролитах сопровождается ростом значений параметра  $E_a$  (таблица). По-видимому, это вызвано тем, что взаимодействие иона  $\text{Li}^+$  с атомами кислорода полиэфирных цепей приводит к увеличению жесткости полимерной матрицы.

Таким образом, ионный транспорт в полимерных электролитах полидиметакрилат-полиэтиленгликоля —  $\text{LiClO}_4$  определяется длиной цепи исходного ПЭГ причем при достаточно высоком значении  $n$  ( $n=34$ ) транспортные свойства сшитого ПДМПЭГ-1500 сравнимы со свойствами гребнеобразного ГИМПЭГ-400.

#### Список литературы

1. Kobayashi N., Uchiyama M., Shigehara K., Tshushida E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 987.
2. Fish D., Xia D. W., Smid J. // Macromol. Chem. Rapid. Commun. 1985. V. 67. P. 761.
3. Sorensen P. R., Jacobsen T. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 1671.
4. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.

Академия наук СССР  
Уральское отделение

Поступила в редакцию  
18.V.1990

Башкирский научный центр  
Институт химии  
Уфа

УДК 541.127:543.87:/547.239.2:542.515/

© 1991 г.

Дзегец Ю., Архипова Т. А., Авруцкая И. А.,  
Игначек М.

#### РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 4R-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

Изучены некоторые закономерности окисления 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенола и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзойной кислоты церием(IV) и электрохимически в водном растворе хлорной кислоты, представлены возможные механизмы реакций. Показана перспективность обоих методов для получения 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона.

Алкильные производные *n*-бензохинона, в частности, 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинон, используемые в синтезе физиологически активных веществ, наиболее перспективно получать окислением алкильных производных фенола церием(IV) [1, 2] и электрохимически [3]. Преимущество церия(IV) по сравнению с другими химическими реагентами заключается в высокой скорости окисления и возможности последующей электрохимической регенерации [2, 4, 5]. Совмещение процессов окисления и электрохимической регенерации реагента позволяет существенно уменьшить количество последнего [2, 6].

При выборе исходных алкильных производных фенола для синтеза 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона необходимо учитывать, что в результате окисления соответствующего фенола церием(IV) практически количественно получается димерный продукт — 3,3',5,5'-тетрабутил-4,4'-дифенохинон [7]. Однако введение в четвертое положение молекулы 2,6-диалкильных производных фенола заместителя, легко подвергающегося обмену, такого, как  $\text{OCH}_3$ , Br, Cl или  $\text{CH}_2\text{OH}$  приводит к преимущественному образованию 2,6-диалкил-*n*-бензохинона. Поэтому в качестве исходных со-

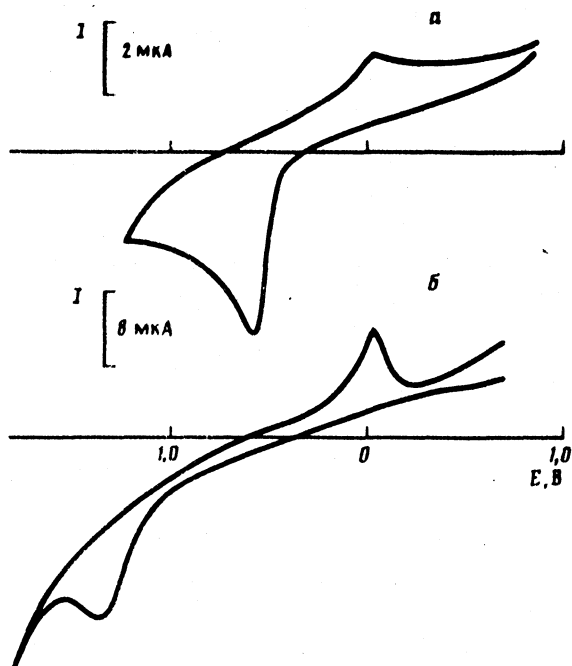


Рис. 1. Циклические вольт-амперограммы А (а) Б (б) на СУ-20 на фоне 2 М  $H_2SO_4$ +ацетонитрил (1:1) (концентрация А и Б соответственно  $1,47 \cdot 10^{-3}$  и  $4,9 \cdot 10^{-3}$  М, скорость развертки напряжения 20 мВ/с, температура 298 К)

единений для синтеза 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона были взяты 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенол (А) и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойная кислота (Б). Для выбора наиболее перспективного пути получения 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона (В) изучены некоторые закономерности окисления А и Б церием(IV) и электрохимически на электродах из стеклоуглерода и платины.

*Экспериментальная часть.* Раствор 1 М перхлората церия(IV) в 1 М растворе хлорной кислоты готовили из хлорида церия(III) [8]. Его концентрацию определяли амперометрически с помощью титрованных растворов оксалата натрия. Исходные производные фенола фирмы «Aldrich Chemie» чистотой выше 97% дополнительной очистке не подвергали. В связи с их малой растворимостью в воде окисление вели в водно-ацетонитрильных (по 50 об.%) растворах хлорной кислоты. С целью определения числа электронов на промежуточных этапах окисления (измеряли время восстановления очередных порций церия(IV), добавляемых к растворам восстановителей в количествах, соответствующих одноэлектронным переходам как в [1], а также снимали спектры проб реакционных смесей на спектрофотометре «Specord UV VIS» в кварцевых кюветах толщиной 1 см в диапазоне от 200 до 800 нм для определения степени превращения исходного замещенного фенола и количества образующегося хинона.

Циклические вольт-амперные кривые снимали на полярографе ПУ-1. Вспомогательным и электродом сравнения служили хлорсеребряные электроды. Стандартные растворы исследуемых веществ с концентрацией  $10^{-3}$  М готовили в ацетонитриле. Рабочий электрод представлял цилиндр из стеклоуглерода марки СУ-20, который готовили для измерений по методике [9]. Платиновый электрод в виде проволоки, впаянной в стекло, для получения воспроизводимых результатов подвергали попеременной катодной и анодной поляризации.

Для препаративного получения В к 100 мл 2 М водного раствора хлорной кислоты, содержащего 24 мМ перхлората церия(IV), добавляли при интенсивном перемешивании в течение 5 мин 4 мМ замещенного фенола в 50 мл *n*-гексана и перемешивали еще 20 мин. В случае Б в водный раствор хлорной кислоты вводили 10–20 об.% ацетонитрила, а его смесь с *n*-гексаном представляла собой суспензию.

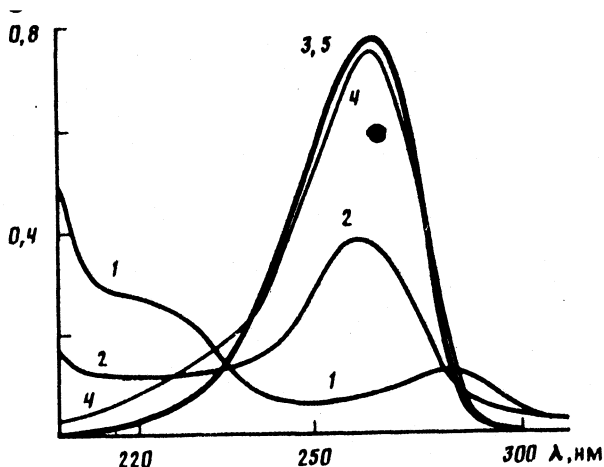


Рис. 2. УФ-спектры после реакции смесей с разными отношениями мольных концентраций  $\text{Ce(IV)}$  к А: 1 — 0 : 1; 2 — 1 : 1; 3 — 2 : 1; 4 — 4 : 1; 5 — раствор В с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  М. Концентрация  $[\text{A}] = 10^{-3}$  М;  $[\text{HClO}_4] = 1$  М; температура 298 К, спектральные пробы 1—4 разбавлены в 100 раз

После реакции водную и органическую фазу разделяли и первую дополнительно экстрагировали 25 мл *n*-гексана. Соединенные органическую фазу и экстракт промывали раствором карбоната натрия, сушили сульфатом натрия и отгоняли растворитель под вакуумом. Из А получали В с  $t_{\text{пл}} = 63 + 66^\circ \text{C}$  и с выходом 90%. Продукт может быть дополнительно очищен перекристаллизацией из этанола; В, полученный из Б, очищенный на силикагеле с использованием в качестве элюента дихлорметана, имел  $t_{\text{пл}} = 65 + 67^\circ \text{C}$ .

*Обсуждение результатов.* На циклических вольт-амперных кривых на стеклоуглероде в кислых водно-ацетонитрильных растворах А и Б, снятых в анодном направлении, видны пики окисления соответственно при потенциалах 0,68 и 1,34 В (рис. 1). При обратном ходе развертки напряжения на обеих вольт-амперограммах наблюдаются пики восстановления продуктов окисления А и Б при одом и том же потенциале  $-0,05$  В. Увеличение высоты этих пиков при добавлении В подтверждает, что именно он является продуктом электрохимического окисления. На платиновом электроде в случае А картина аналогична, а пик окисления Б отсутствует.

Добавляя в раствор ионы церия(IV) и снимая через некоторые промежутки времени вольт-амперную кривую в катодном направлении, можно наблюдать повышение пика восстановления образующегося В. Последнее указывает на идентичность продуктов электрохимического окисления на стеклоуглероде и церием(IV).

Прямопропорциональная зависимость пиков окисления А и Б на стеклоуглероде, а для А и на платине от их концентрации позволяет использовать вольт-амперометрию не только для идентификации продуктов окисления, но и, наряду со спектрофотометрией, для оценки скорости реакций, протекающих в объеме раствора, подобно тому, как это было сделано для подбора и оценки эффективности катализаторов-переносчиков при восстановлении нитросоединений [9].

Действительно, продуктами быстрой двухэлектронной реакции А с церием(IV) являются В и метиловый спирт. Спектры реакционных смесей после взаимодействия с каждой очередной порцией церия(IV), добавленной к раствору восстановителя в количестве, соответствующем одноэлектронному переходу, представлены на рис. 2. Две первые порции церия(IV), расходующиеся на окисление фенола в хинон, восстанавливаются мгновенно, при этом хинон образуется с практически количественным выходом. Это подтверждается убылью максимума поглощения при 220 нм и появлением новой полосы при 283 нм с той же оптической плотностью, что для раствора В соответствующей концентрации. Третья порция церия(IV), идущая на окисление метанола, расходуется медленнее — от 5–10 до 30–40 мин в зависимости от условий эксперимента.

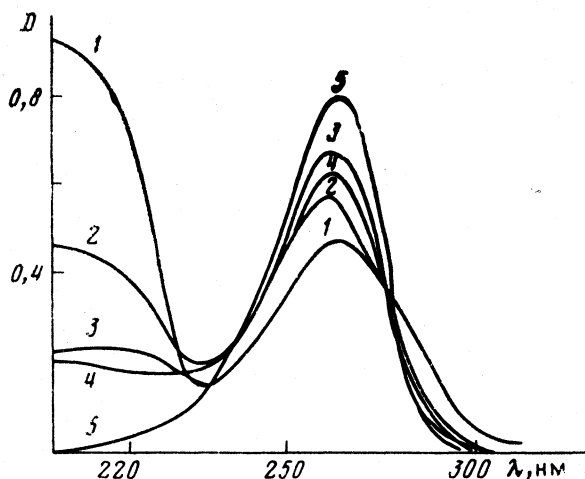
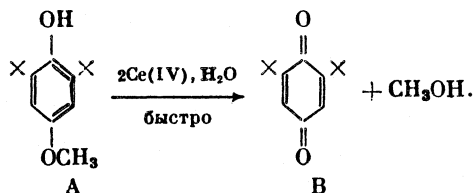


Рис. 3. УФ-спектры после реакции смесей с разными отношениями мольных концентраций  $\text{Ce(IV)}$  к Б: 1—0:1; 2—2:1; 3—4:1; 4—5:1; 5—раствор В с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  М. Концентрация  $[\text{B}] = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{HClO}_4] = 1$  М, температура 298 К, спектральные пробы 1—4 разбавлены в 100 раз

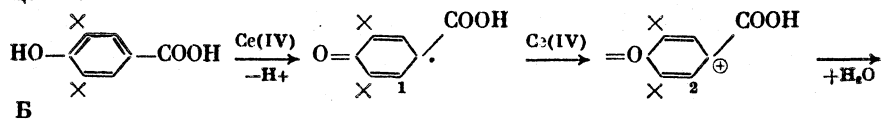
Теоретически необходимый для полного превращения замещенного фенола в хинон двухкратный избыток ионов церия(IV) достаточен только при низких концентрациях реагентов. В препаративных опытах он должен быть увеличен до 2,2–2,5, так как в этих условиях возрастает количество церия(IV), связанного в комплекс с метанолом, и протекает окисление последнего [10, 11]. На основании полученных результатов можно предложить следующую схему окисления А:

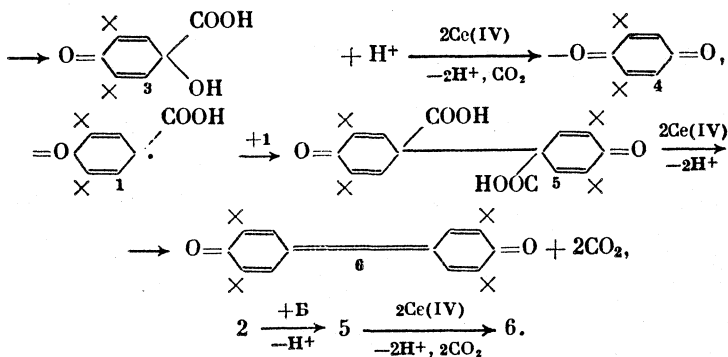


Препаративное окисление более целесообразно проводить в двухфазной системе, исключив ацетонитрил и используя *n*-гексан в качестве второй фазы. В этом случае продукт реакции экстрагируется в *n*-гексан. В двухфазной системе окисление А до В (протекает в течение 5 мин при указанном выше избытке окислителя (2,2–2,5 М)). Если имеется большой избыток окислителя, то протекает окисление метанола до муравьиной кислоты, причем скорость процесса зависит от концентрации хлорной кислоты в водной фазе. В 2,5 М ее растворе окисление проходит за 15 мин, а в 1 М — за 30 мин.

Аналогичным образом исследовано окисление В ионами церия(IV). Спектры реакционных смесей после исчерпания различных порций окислителя приведены на рис. 3. Приблизительно 3,8 моля ионов церия(IV) на 1 моль В расходуются очень быстро, а затем процесс замедляется. При окислении В в водно-ацетонитрильном (по 50 об.%) растворе хлорной кислоты образуются В с выходом ~80% и второй продукт — 3,3',5,5'-тетра-*t*-бутил-4,4'-дифенохинон с выходом 10–15%, выпадающий в виде осадка, спектр которого приведен на рис. 4.

Следует отметить, что оба продукта имеются с самого начала окисления. Образовавшийся дифенохинон окисляется в хинон, однако медленно и не количественно. Поэтому можно полагать, что продукты образуются в результате следующих превращений:





Если окислению церием (IV) подвергают незамещенную в 2,6-положение *n*-гидроксibenзойную кислоту, то соответствующая ей полоса поглощения исчезает после быстрого трехэлектронного перехода. Образующиеся при этом продукты выпадают в осадок и представляют собой высокомолекулярные соединения с температурой плавления выше 330° С. Выход *n*-бензохинона составляет всего несколько процентов. Высокомолекулярные соединения являются либо результатом рекомбинации промежуточных феноксильных радикалов, либо их реакцией с частицами субстрата и реагируют с ионами церия (IV) значительно медленнее, чем исходные соединения.

Блокирование *орто*-положения относительно гидроксильной группы в *n*-гидроксibenзойной кислоте *трет*-бутиловыми группами делает невозможным протекание реакций по этому положению. Некоторые стерические препятствия из-за карбоксильной группы ограничивают рекомбинацию радикалов и их взаимодействие с частицами субстрата в *n*-положении, что, по-видимому, и приводит к образованию В в качестве основного продукта при окислении Б.

Установлено, что концентрация хлорной кислоты и исходного вещества не влияют на соотношение продуктов в смеси. В препаративном окислении необходим избыток ионов церия (IV) — 5 экз. на 1 моль Б, чтобы исключить полимеризацию радикалов. При этом избыточное количество церия не расходуется. Окисление Б также целесообразно проводить в двухфазной системе. Однако ввиду худшей растворимости Б по сравнению с А к водной фазе добавляют 10–20 об. % ацетонитрила. Эта добавка ацетонитрила сокращает время окисления Б с 40 до 10–15 мин.

Таким образом, основным продуктом окисления А и Б электрохимически и ионами церия (IV) является В. Разработанные условия окисления А и Б в В ионами церия (IV) с достаточно высоким выходом продукта могут быть положены в основу способа их получения, совмещенного с электрохимической регенерацией окислителя.

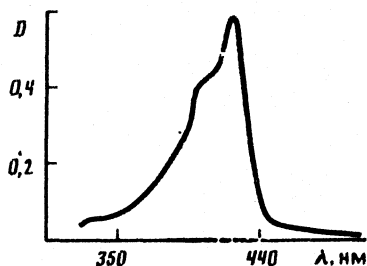


Рис. 4. УФ-спектр 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона

#### Список литературы

1. Игначак М., Дзегец Ю., Правицки К. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1305.
2. Ignaczak M., Dziegiec J., Prawicki K. // Chem. Stos. 1987. V. 31. P. 119.
3. Nilsson A., Ronlan A. // J. Chem. Soc. Perkin. I. P. 2337.
4. Liotta D., Arbiser J., Short J. W., Saindane M. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2932.
5. De Longe C. R. H. I., Hageman H. J., Hoentjen G., Mijns W. J. // Organic Syntheses, 1977. V. 57. P. 78.
6. Dziegiec J. // Chem. Stos. 1985. V. 29. P. 263.
7. Ignaczak M., Dziegiec J. // Ibid. In press.
8. Smith G. F., Getz C. // Industr. and Engng. Chem. Anal. Ed. 1940. V. 12. P. 339.
9. Хохряков Ю. Б., Шавыкин А. В., Авруцкая И. А. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 9. С. 1275.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева  
Москва

Поступила в редакцию  
25.1.1994

Институт химии Лодзинского университета  
Польша

УДК 543.8:541.123.22

© 1991 г.

Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И.,  
Ноздрев В. Ф.

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА АКУСТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАННОЗЫ

Экспериментально исследованы скорость ультразвука и удельный объем водных растворов D-маннозы в интервале температур 293–363 К и давлений 0,1–180 МПа при концентрациях 0,01; 0,025 и 0,05 мол. доли и рассчитаны значения изотермической и адиабатической сжимаемостей, разности и отношения изобарной и изохорной теплоемкостей, коэффициента теплового расширения и внутреннего давления. Проанализированы их температурные и барические зависимости.

Измерения скорости ультразвука ( $c$ ) и растворов D-маннозы и их удельного объема ( $V$ ) (таблица) проводились одновременно на импульсной акустической установке, описанной в работе [1]. Использовалась камера высокого давления типа поршень – цилиндр [2]. Для повышения точности измерений вначале в камере типа поршень – цилиндр измерялись величины  $c-c_0$  и  $V_0/V$  в зависимости от давления.

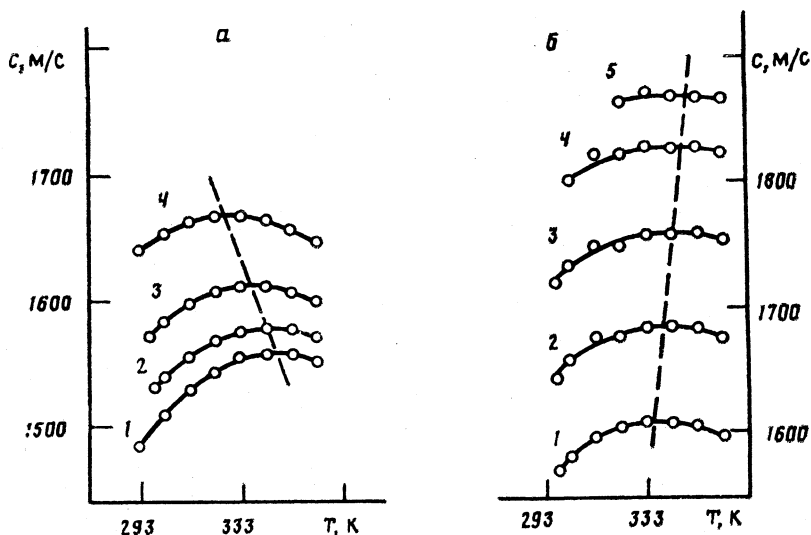


Рис. 1. Зависимости скорости ультразвука в водных растворах маннозы от температуры: а – при нормальном давлении и различных концентрациях (1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05 мол. доли), б – при  $x=0,025$  мол. доли и различных давлениях (1 – 0,1; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 180 МПа)



**Термофизические свойства водных растворов маннозы**

$P$ , МПа	$T$ , К	$c$ , м/с	$V \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup> /кг	$\alpha \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$\beta_s \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /Н	$\beta_T \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /Н	$\gamma$	$C_p - C_v$ , Дж/кг·К	$P_i$ , МПа
$x=0,01$ мол. доли									
0,1	299,5	1534	9,70	3,33	41,37	40,2	0,97	80	248
	303	1539	9,71	3,50	40,98	40,2	0,98	90	264
	313	1557	9,74	3,98	40,17	40,0	1,00	120	310
	323	1568	9,79	4,47	39,79	40,0	1,01	157	359
	333	1575	9,83	4,94	39,66	40,2	1,01	199	411
	343	1577	9,88	5,41	39,76	40,3	1,01	247	462
	353	1575	9,94	5,87	40,07	40,7	1,02	295	507
	363	1570	10,00	6,32	40,58	41,1	1,01	353	559
50	299,5	1612	9,52	3,61	36,62	37,7	1,03	99	237
	303	1620	9,52	3,73	36,27	37,6	1,04	106	249
	313	1633	9,56	4,06	35,85	37,5	1,05	131	287
	323	1641	9,60	4,38	35,66	37,5	1,05	159	328
	333	1648	9,65	4,71	35,54	37,8	1,06	189	366
	343	1653	9,69	5,02	35,49	38,1	1,07	221	404
	353	1652	9,75	5,33	35,72	38,5	1,08	254	438
	363	1651	9,80	5,64	35,93	39,1	1,09	289	473
100	299,5	1688	9,35	3,53	32,82	35,9	1,09	97	195
	303	1692	9,35	3,62	32,66	35,9	1,10	103	205
	313	1705	9,39	3,89	32,31	35,8	1,11	124	239
	323	1714	9,42	4,15	32,09	35,8	1,12	146	272
	333	1723	9,47	4,4	31,89	36,0	1,13	170	307
	343	1727	9,51	4,66	31,88	36,5	1,14	195	340
	353	1728	9,56	4,91	32,03	37,0	1,16	219	367
	363	1726	9,60	5,16	32,24	37,5	1,16	248	400
150	303	1767	9,20	3,24	29,49	34,0	1,15	86	140
	313	1776	9,24	3,53	29,30	34,0	1,16	106	175
	323	1779	9,27	3,82	29,26	34,0	1,16	129	213
	333	1787	9,31	4,10	29,13	34,4	1,18	152	248
	343	1692	9,34	4,38	29,09	34,5	1,19	178	284
	353	1792	9,39	4,66	29,25	34,9	1,19	207	323
	363	1793	9,43	4,93	29,33	35,5	1,21	235	354
	180	323	1818	9,17	4,09	27,76	32,8	1,18	151
333		1825	9,21	4,2	27,65	33,0	1,19	164	245
343		1830	9,24	4,3	27,59	33,2	1,20	177	265
353		1831	9,30	4,41	27,75	33,5	1,21	190	284
363		1832	9,33	4,51	27,81	34,0	1,22	203	302
$x=0,05$ мол. доли									
0,1	293	1642	8,74	3,54	32,43	33,5	1,03	96	310
	303	1655	8,77	3,78	32,01	33,0	1,03	115	347
	313	1664	8,81	4,01	31,81	32,7	1,03	136	383
	323	1668	8,84	4,25	31,80	32,5	1,02	159	423
	333	1668	8,88	4,48	31,94	32,8	1,03	180	453
	343	1664	8,93	4,70	32,24	33,6	1,04	202	481
	353	1657	8,97	4,93	32,66	34,5	1,06	222	502
	363	1647	9,01	5,15	33,22	36,0	1,08	241	520
50	293	1717	8,61	3,34	29,18	32,0	1,10	87	254
	303	1730	8,64	3,54	28,90	31,5	1,09	104	290
	313	1739	8,67	3,73	28,68	31,0	1,08	122	327
	323	1745	8,70	3,93	28,59	31,0	1,08	141	361
	333	1746	8,74	4,12	28,67	31,3	1,09	158	389
	343	1742	8,77	4,31	28,89	31,9	1,10	176	415
	353	1739	8,82	4,50	29,17	32,8	1,12	193	436
	363	1725	8,86	4,69	29,77	34,1	1,15	206	447

$p$ , МПа	$T$ , К	$c$ , м/с	$V \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup> /кг	$\alpha \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$\beta_s \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /Н	$\beta_T \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /Н	$\gamma$	$C_p - C_v$ , Дж/кг·К	$p_i$ , МПа
100	293	1790	8,49	3,00	26,50	30,0	1,13	75	193
	303	1800	8,52	3,19	26,30	29,7	1,13	88	225
	313	1809	8,54	3,38	26,11	29,4	1,13	103	258
	323	1815	8,58	3,56	26,03	29,3	1,13	119	291
	333	1817	8,61	3,75	26,06	29,7	1,14	135	320
	343	1817	8,64	3,93	26,19	30,5	1,16	151	344
	353	1813	8,68	4,11	26,40	31,3	1,19	165	362
	363	1801	8,71	4,29	26,86	32,2	1,20	180	382
150	293	1869	8,37	3,40	23,96	28,5	1,19	100	200
	303	1874	8,40	3,43	23,90	28,1	1,18	106	219
	313	1877	8,43	3,46	23,91	28,2	1,18	112	234
	323	1881	8,46	3,49	23,92	28,3	1,18	118	249
	333	1880	8,48	3,52	24,01	28,5	1,19	122	260
	343	1881	8,51	3,54	24,06	29,0	1,21	126	267
	353	1878	8,55	3,57	24,24	29,8	1,23	129	273
	363	1862	8,58	3,60	24,74	30,4	1,23	132	279
180	323	1919	8,38	2,96	22,76	26,5	1,16	90	182
	333	1919	8,41	3,17	22,84	27,2	1,19	104	208
	343	1919	8,44	3,38	22,91	27,9	1,22	118	235
	353	1917	8,47	3,58	23,04	28,5	1,24	134	263
	363	1912	8,50	3,79	23,24	29,3	1,26	151	290

При нормальном давлении скорость ультразвука ( $c_0$ ) и удельный объем ( $V_0$ ) измерялись на других установках. Суммарные относительные ошибки определения  $c$  и  $V$  составляли соответственно 0,3 и 0,2%.

Скорость ультразвука нелинейно увеличивается с ростом давления и линейно возрастает с увеличением концентрации раствора маннозы, а ее температурная зависимость проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации и давления (рис. 1). Зависимость удельного объема от температуры ( $T$ ) и давления ( $p$ ) в пределах ошибок эксперимента хорошо описывается полиномами вида:

$$V = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (1)$$

$$V = b_0 + b_1 p + b_2 p^2 + b_3 p^3, \quad (2)$$

где  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  — интерполяционные коэффициенты, найденные методом наименьших квадратов.

На основе полученных данных по  $c$  и  $V$  вычислены значения изотермической ( $\beta_T$ ) и адиабатической ( $\beta_s$ ) сжимаемостей, коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ), отношения ( $\gamma$ ) и разности ( $C_p - C_v$ ) изобарной и изохорной теплоемкостей, внутреннего давления ( $p_i$ ) по следующим формулам:

$$\beta_T = -1/V (\partial V / \partial p)_T = -1/V (b_1 + 2b_2 p + 3b_3 p^2), \quad (3)$$

$$\beta_s = V/c^2, \quad (4)$$

$$\alpha = 1/V (\partial V / \partial T)_p = 1/V (a_1 + 2a_2 T), \quad (5)$$

$$\gamma = \beta_T / \beta_s, \quad (6)$$

$$C_p - C_v = T \alpha^2 c^2 / \gamma, \quad (7)$$

$$p_i = (T \alpha c^2 / V \gamma) - p. \quad (8)$$

Относительные ошибки определения величин  $\beta_T$ ,  $\beta_s$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $C_p - C_v$  и  $p_i$  составляют соответственно 4; 0,8; 7; 5; 20 и 13%. Результаты расчета представлены в таблице.

Температурная зависимость адиабатической сжимаемости (рис. 2) имеет минимум, который смещается с ростом давления и уменьшением концентрации в область более высоких температур. Поведение минимума  $\beta_s$  в температурной зависимости с изменением давления и концентрации обсуждалось в работе [3] для водных растворов D-глюкозы. Обнаружена корреляция между молекулярной массой растворенных

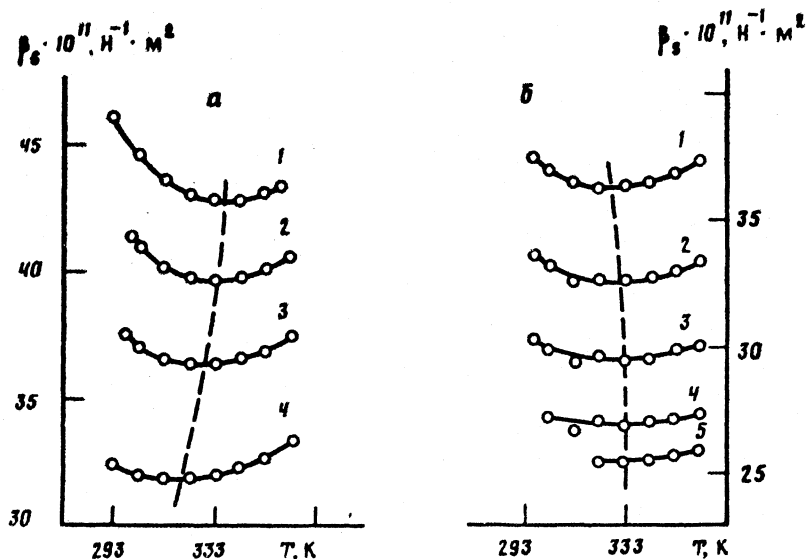


Рис. 2. Зависимости адиабатической сжимаемости водных растворов маннозы от температуры; обозначения см. рис. 1

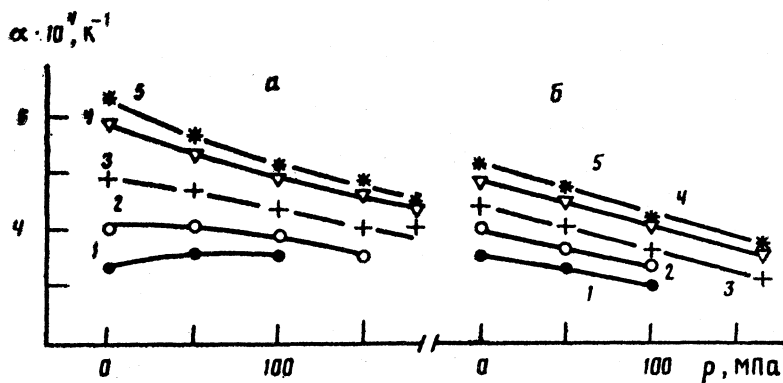


Рис. 3. Зависимости коэффициента теплового расширения для водных растворов маннозы от давления: а - при  $x=0,01$  мол. доли и различных температурах (1 - 299,5; 2 - 313; 3 - 333; 4 - 353; 5 - 363 К), б - при  $x=0,05$  мол. доли и различных температурах (1 - 293; 2 - 313; 3 - 333; 4 - 353; 5 - 363 К)

моносахаридов и положением экстремумов температурных зависимостей скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости. С ростом концентрации водных растворов смещение этих экстремумов происходит одинаковым образом в растворах моносахаридов с равной молекулярной массой (манноза и глюкоза) в отличие от растворов L-арабинозы [4], у которой молекулярная масса меньше, а смещение экстремумов  $\alpha$  и  $\beta_s$  происходит более интенсивно. Наблюдается корреляция между молекулярной массой растворенных моносахаридов и удельным объемом растворов.

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации раствора ( $x$ ) в интервале 0-0,05 мол.доли приводит к такому же уменьшению  $\beta_s$ , как и увеличение давления в интервале 0,1-180 МПа (~40%). Скорость ультразвука (рис. 1) с ростом давления увеличивается значительно сильнее (на 17%), чем с ростом концентрации (на 9%), что связано с более сильным влиянием давления на плотность раствора по сравнению с влиянием концентрации и изменением содержания аномальной (льдоподобной) структуры воды и нормальной структуры раствора, включающей плотноупакованные молекулы воды и молекулы растворенного вещества [3].

В зависимости  $\alpha = \alpha(p)$  при концентрациях 0,01 (рис. 3, а) и 0,025 мол. доли с увеличением температуры наблюдается инверсия знака величины  $(\partial\alpha/\partial p)_T$  с положительного на отрицательный, что характерно и для чистой воды. При концентрации 0,05 мол. доли (рис. 3, б) зависимость  $\alpha = \alpha(p)$  имеет вид, характерный для нормальных жидкостей, т. е. для этой концентрации  $(\partial\alpha/\partial p)_T < 0$  во всем исследованном интервале температур. В барических зависимостях величин  $C_p - C_v$  и  $p_i$  проявляются те же закономерности, что и для величины  $\alpha$ . При  $x = 0,01$  и 0,025 мол. доли значения  $C_p - C_v$  и  $p_i$  при малых температурах увеличиваются с ростом давления, а при больших — уменьшаются. При  $x = 0,05$  мол. доли значения  $C_p - C_v$  и  $p_i$  уменьшаются с ростом давления при всех исследованных температурах.

#### Список литературы

1. Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И. // Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1987. Вып. 38. С. 63.
2. Максимочкин Г. И., Юдин Ю. М. // Там же. 1984. Вып. 36. С. 90.
3. Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2806.
4. Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск: КГПИ, 1990. С. 30.

Московский институт  
приборостроения

Поступила в редакцию  
13.V.1991

УДК 541.183

© 1991 г.

Ягов В. В.

### ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ КОИОНОВ НА ФРАКТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

На основе уравнения Пуассона — Больцмана показано, что максимальная отрицательная адсорбция коионов на самоподобной фрактальной поверхности с размерностью  $D$  пропорциональна концентрации электролита в степени  $(D-1)/2$ .

Увеличение заряда поверхности сопровождается обеднением диффузного слоя одноименно заряженными ионами (коионами). Это явление легло в основу одного из методов определения удельной поверхности — метода отрицательной адсорбции (ОА) [1, 2]. Метод ОА особенно полезен в тех случаях, когда требуется измерить поверхность адсорбента непосредственно в растворе [3, 4]. Чаще всего используются уравнения, выведенные в [2] на основе уравнения Пуассона — Больцмана для плоской границы раздела. В литературе рассматривались также задачи об ОА на сферической частице [5] и в плоской поре [6]. В последнее время при описании дисперсных систем широко используются представления фрактальной геометрии [7]. Ниже выведено соотношение, позволяющее привлекать данные по ОА для определения фрактальной размерности адсорбентов.

Избыточная адсорбция коионов определяется соотношением

$$\Gamma = (n_{\text{исх}} - n_0) V/A, \quad (1)$$

где  $V$  — объем раствора,  $A$  — площадь поверхности адсорбента,  $n_{\text{исх}}$  и  $n_0$  — исходная и равновесная концентрации коионов. Как следует из уравнения Пуассона — Больцмана, в случае электролита типа  $q : q$  адсорбция коионов на заряженной плоскости может быть рассчитана (см., например, [8]) по формуле

$$\Gamma = 2n_0\delta[\exp(-q\varphi_d/2kT) - 1]. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_d$  — потенциал на границе диффузного слоя,  $\delta$  — дебаевский радиус

$$\delta = (\epsilon\epsilon_0 kT/2n_0 q^2 e^2)^{1/2}, \quad (3)$$

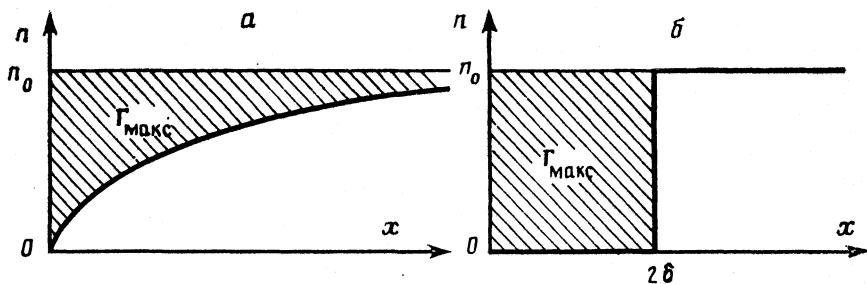


Рис. 1. Распределение коионов в диффузном слое около заряженной плоскости

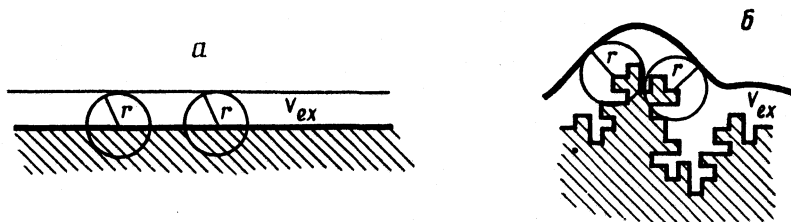


Рис. 2. Исключенный объем как слой, ограниченный эквидистантной поверхностью, в случае плоскости (а) и фрактальной поверхности (б)

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $e$  – элементарный заряд. Как видно из (2), при  $\varphi_{ae}/kT \gg 1$  отрицательная адсорбция достигает максимального значения

$$\Gamma_{\text{макс}} = -2n_0\delta. \quad (4)$$

Заменим реальное плавное распределение коионов (рис. 1, а) ступенчатым (рис. 1, б), т. е. будем считать, что около поверхности имеется слой, не содержащий ни одного коиона, тогда как в любой другой точке раствора концентрация коионов равна  $n_0$ . Объем этого слоя  $V_{ex}$  (исключенный объем [1]) определяется соотношением

$$V_{ex} = -A\Gamma/n_0 = (n_0 - n_{\text{исх}})V/n_0. \quad (5)$$

Как следует из (4) и (5), при максимальной отрицательной адсорбции на плоскости

$$V_{ex} = 2\delta A, \quad (6)$$

т. е. исключенный объем представляет собой слой толщиной  $2\delta$  (рис. 1, б). Для определения площади поверхности адсорбента  $A$  экспериментальные данные обычно представляют в координатах  $V_{ex} - \delta$  [1–4].

С помощью представления об исключенном объеме можно провести простой (хотя и не вполне строгий) вывод зависимости  $\Gamma_{\text{макс}}$  от  $n_0$  в случае самоподобной фрактальной поверхности. За толщину исключенного объема примем радиус  $r$  эквидистантной поверхности (огibaющей сфер, центры которых лежат на фрактальной поверхности, рис. 2). Заряженная поверхность исключает коионы из слоя толщиной в несколько дебаевских радиусов, т. е.  $r = a\delta$ , где  $a$  – фактор формы, постоянная (вследствие самоподобия) величина порядка единицы. Объем связан с радиусом ограничивающей его эквидистантной поверхности соотношением [7]

$$V_{ex} \sim r^{3-D} \sim \delta^{3-D}. \quad (7)$$

Учитывая (3) и (5) имеем

$$\Gamma_{\text{макс}} \sim n_0 \delta^{3-D} \sim n_0^{(D-1)/2}. \quad (8)$$

Ниже приведен строгий вывод формулы (8).

Распределение потенциала в электролите типа  $q : q$  подчиняется уравнению Пуассона – Больцмана

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2 = \delta^{-2} \text{sh} \psi, \quad (9)$$

где  $\psi = qe\varphi/kT$ . Переходя к безразмерным координатам:

$$x_r = x/\delta, \quad y_r = y/\delta \quad \text{и} \quad z_r = z/\delta, \quad \text{имеем} \\ \partial^2 \psi / \partial x_r^2 + \partial^2 \psi / \partial y_r^2 + \partial^2 \psi / \partial z_r^2 = \text{sh} \psi, \quad (10)$$

т. е. в безразмерных координатах вид уравнения Пуассона – Больцмана не зависит от  $\delta$  или  $n_0$ .

На большом расстоянии от заряженной поверхности потенциал равен нулю. Это граничное условие также одинаково записывается в приведенных координатах при любых  $n_0$ .

Пусть геометрическая форма фрактальной поверхности описывается уравнением

$$F(x, y, z) = 0. \quad (11)$$

Так как поверхность самоподобна, уравнение (11) сохранит вид при переходе к безразмерным координатам (т. е. при изменении единицы длины). Поэтому второе граничное условие, которое накладывается на функцию  $\psi(x_r, y_r, z_r)$ , опять же не зависит от  $n_0$ :

$$\psi = \psi_d = qe\varphi_d/kT \quad \text{на поверхности} \quad F(x_r, y_r, z_r) = 0. \quad (12)$$

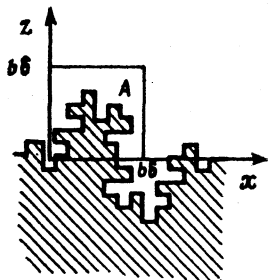
Таким образом, при заданном  $\psi_d$  вид функции  $\psi(x_r, y_r, z_r)$  в случае самоподобной поверхности не зависит от  $n_0$ .

Адсорбцию коионов на поверхности адсорбента произвольной формы можно определить соотношением

$$\Gamma = \frac{n_0}{A} \iiint_V [\exp(-\psi(x, y, z)) - 1] dx dy dz, \quad (13)$$

считая, что внутри твердого тела значение подынтегральной функции равно нулю. Для определенности выберем в качестве объема  $V$  куб с ребром, равным  $b\delta$ . Примем, что  $b \gg 1$ . В этом случае диффузный слой выглядит по сравнению с кубом как тонкая пленка; граничные эффекты не играют роли, и величина  $\Gamma$ , определенная соотношением

$$\Gamma = \frac{n_0}{A} \int_0^{b\delta} \int_0^{b\delta} \int_0^{b\delta} [\exp(-\psi(x, y, z)) - 1] dx dy dz, \quad (14)$$



соответствует экспериментально определяемой отрицательной адсорбции. Используя безразмерные координаты, уравнение (14) можно переписать в виде

$$\Gamma = \frac{n_0}{A} \delta^3 J, \quad (15)$$

где величина

$$J = \int_0^b \int_0^b \int_0^b [\exp(-\psi(x_r, y_r, z_r)) - 1] dx_r dy_r dz_r, \quad (16)$$

Рис. 3. Иллюстрация к формуле (14)

при заданном  $b$  и постоянном  $\psi_d$  не зависит от  $n_0$  (так как вид функции  $\psi(x_r, y_r, z_r)$ , как было показано выше, не зависит от  $n_0$ ). Участок фрактальной поверхности, вырезаемый кубом с ребром  $b\delta$  (рис. 3), имеет площадь

$$A \sim (b\delta)^D \sim \delta^D. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (15) и учитывая (3), имеем

$$\Gamma \sim n_0^{(D-1)/2}. \quad (18)$$

Уравнение (18) определяет зависимость отрицательной адсорбции от концентрации электролита для самоподобной фрактальной поверхности с постоянным потенциалом  $\psi_d$ . Если  $\psi_d \gg 1$ , то адсорбция достигает максимального значения  $\Gamma_{\text{макс}}$ , и мы приходим к формуле (8), которая содержит лишь экспериментально определяемые величины и может быть использована для оценки фрактальной размерности.

## Список литературы

1. Shofield R. K. // Nature. 1947. V. 160. P. 408.
2. Van den Hul H. J., Likkema J. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 23. P. 500.
3. Van den Hul H. J., Likkema J. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3010.
4. Budd J., Herrington T. M. // Colloids and Surfaces. 1989. V. 36. P. 273.
5. Van den Hul H. J. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. P. 173.
6. De Haan F. A. M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 68. P. 2970.
7. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. Freeman, 1982.
8. Ликлема Я. // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 261.

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

Поступила в редакцию  
5.VI.1991

УДК 541.2

© 1991 г.

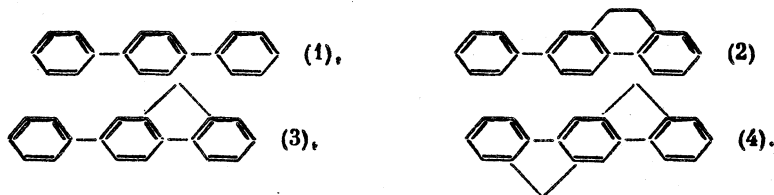
Нижегородов Н. И., Зволинский В. П.

### ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ И КОПЛАНАРНОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ИЗО- $\pi$ -ЭЛЕКТРОННЫХ МОЛЕКУЛАХ С ПАРА-ТЕРФЕНИЛОВОЙ ОСНОВОЙ

На примере четырех молекул с *para*-терфениловой основой, близких по своей природе, изучено влияние жесткости и копланарности скелета молекулы на параметры флуоресценции. Установлено, что при переходе от неплоской молекулы к более жесткой и копланарной квантовый выход меняется неоднозначно, тогда как по сделанной оценке константа интеркомбинационной конверсии уменьшается, причем это уменьшение можно однозначно связать со степенью жесткости и копланарности молекулы.

В ряде известных монографий отмечено, что с ростом жесткости и копланарности ароматических молекул растет квантовый выход флуоресценции [1–4]. В то же время влияние жесткости и копланарности молекулы на другие параметры флуоресценции и, в частности на константу интеркомбинационной конверсии, изучено далеко недостаточно.

В данной работе изучены закономерности измерения параметров флуоресценции и константы интеркомбинационной конверсии  $K_{ic}$  в ряду молекул с *para*-терфениловой основой, отличающихся степенью жесткости и копланарности их скелетов: *p*-терфенил (1), 2,2'-этилен-*p*-терфенил (2), 2,2'-метилден-*p*-терфенил (3) и 2,2'-метилден-5',6'-метилден-*p*-терфенил (4):



Исследованные вещества перекристаллизовывали, возгоняли, чистоту контролировали хроматографическим способом.

Ультрафиолетовые спектры поглощения исследуемых веществ измеряли на спектрофлуориметре «Specord UV VIS». В качестве растворителя использовали циклогексан марки «ос. ч.». Следует отметить плохую растворимость вещества 4. Вещество 4 было растворено в смеси бензола и циклогексана в отношении 1:9. Спектры флуо-

Вещество	$\nu_{00}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{ст}$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma$	$\tau_f$ , нс	$\tau_{0,э}$ , нс	$\gamma^*$	$\tau_f^*$ , нс	$\tau_{0,э}^*$ , нс	$\tau_0$ , нс	$k_f \cdot 10^{-7}$	$K_{st} \cdot 10^{-4}$
1	32 000	7860	0,84	1,0	1,19	0,88	1,05	1,19	1,21	93,8	11,4
2	30 740	6640	0,80	1,3	1,62	0,88	1,35	1,53	1,40	65,3	8,9
3	31 040	5940	0,82	1,4	1,70	0,92	1,50	1,63	1,30	61,3	5,3
4	29 700	2900	0,86	2,3	2,67	0,96	2,55	2,65	2,64	37,7	1,6

*Примечание.*  $\nu_{00}$  — частота 0—0-перехода,  $\Delta\nu_{ст}$  — стоксово смещение флуоресценции,  $\gamma$  и  $\tau_f$  — квантовый выход и радиационное время флуоресценции,  $\tau_{0,э}$  и  $\tau_0$  — экспериментальное и теоретическое естественное время; звездочкой помечены параметры обескислороженных растворов;  $K_f = \gamma^*/\tau_f^*$  — константа скорости флуоресценции.

ресценции растворов исследуемых веществ измеряли на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы «Хитачи».

Квантовые выходы флуоресценции растворов изучаемых веществ измеряли по методике [5]. В качестве эталона использовали сильно разбавленный циклогексановый раствор антрацена, квантовый выход которого, определенный по методике [6], равен 0,24. Квантовые выходы флуоресценции измерены с точностью  $\pm 10\%$ . Радиационные времена жизни измеряли на фазовом флуориметре марки «SLM-4800S», а также на установке, реализующей метод стробирования [7]. Радиационные времена жизни измерены с точностью  $\pm 5\%$ . Естественные времена жизни флуоресценции  $\tau_0$  вычисляли по формуле [7]

$$\frac{1}{\tau_0} = 2,88 \cdot 10^{-9} n^2 (\nu_f - \nu)^{-1} \int \frac{e(\nu) d\nu}{\nu}$$

Обескислороживание осуществляли по методике [8]. Величину  $K_{st}$  оценивали из следующих соображений. Известно, что квантовый выход сильно разбавленных обескислороженных растворов фотостабильных веществ, т. е. с учетом только мономолекулярных процессов тушения, определяется формулой [2].

$$\gamma^* = K_f / (k_f + k_s + K_{st}),$$

где  $k_f$  — константа скорости флуоресценции,  $k_s$  — константа скорости внутренней конверсии. Для области Ермолаева-Свешниковой [9]  $k_s \ll k_f + K_{st}$  следовательно

$$K_{st} \cong (1 - \gamma^*) / \tau_f^*,$$

где  $\gamma^*$ ,  $\tau_f^*$  — квантовый выход и время жизни флуоресценции обескислороженного раствора исследуемого вещества. Стоксово смещение ( $\Delta\nu_{ст}$ ) определялось по формуле

$$\Delta\nu_{ст} = \nu^2 - \nu_f^2,$$

где  $\nu^2$  и  $\nu_f^2$  — центры тяжести длинноволновой полосы поглощения и спектра флуоресценции. Экспериментальное естественное время жизни флуоресценции определяли по формуле

$$\tau_{0,э} = \tau_f^* / \gamma^*.$$

Основные параметры флуоресценции изученных веществ приведены в таблице.

Ультрафиолетовый спектр поглощения *n*-терфенила бесструктурен, его длинноволновая полоса ( $\lambda_{max} = 276$  нм) имеет колоколообразную форму и является (по Клару) *p*-полосой ( $^1B_{2u}$ -состояние) [10]. Размывание *p*-полосы *n*-терфенила объясняется крутильными колебаниями фенильных колец вокруг существенно одианарных связей, скрепляющих фенильные кольца [10]. В равновесном положении периферийные фенильные фрагменты *n*-терфенила развернуты относительно центрального на  $10^\circ$  [4]. Спектр флуоресценции *n*-терфенила в отличие от спектра поглощения имеет отчетливую вибронную структуру (спектры поглощения и флуоресценции изученных веществ приведены в [4]), что объясняется уплотнением молекулы в  $S^1\pi\pi^*$ -состоянии [11]. При переходе от вещества 1 к веществам 2–4 меняется точечная группа молекулы и увеличивается степень жесткости и копланарности молекул. Наивысшая жесткость и копланарность достигается в веществе 4. Вещества 1–4 имеют соответственно точечную группу:  $D_{2h}$ ,  $C_{1v}$ ,  $C_{1v}$ ,  $C_{2v}$ .

При переходе от *n*-терфенила к веществам 2–4 постепенно меняется природа длинноволновой полосы поглощения, падает ее сила осциллятора и снимаются запреты с  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -состояний. Так, например, в ряду веществ 1–4 силы осциллятора



длинноволновой полосы, рассчитанные по формуле [2]

$$f_e = 1,3 \cdot 10^{-8} \frac{9\pi}{(n^2+2)^2} \int \epsilon(\nu) d\nu,$$

соответственно равны 2,06; 1,95; 1,88; 0,92. Проведенные расчеты (метод INDO/S) показывают, что в веществах 1–4 длинноволновая полоса имеет *p*-природу. В ряду веществ 1–4 спектры поглощения и спектры флуоресценции становятся более структурными. Особенно они структурны у вещества 4 как наиболее жесткого и копланарного. Спектры флуоресценции веществ 1–3 подобны, тогда как у вещества 4 спектр флуоресценции существенно структурнее и сильно отличается по своей вибронной природе от предыдущих спектров.

Следует отметить, что в ряду веществ 1–4 последовательно уменьшаются величины  $\nu_{00}$  и  $\Delta\nu_{ст}$ . Так,  $\Delta\nu_{ст}$  у веществ 1 и 4 соответственно равны 7860 и 2900  $\text{см}^{-1}$ . Анализ таблицы 1 показывает, что квантовый выход в ряду веществ 1–4 ведет себя неоднозначно, время  $\tau_f$  последовательно растет, а константы  $K_f$  и  $K_{st}$  последовательно уменьшаются. При переходе от вещества 1 к веществу 4 значение  $K_{st}$  уменьшается с  $11,4 \cdot 10^7$  до  $1,6 \cdot 10^7$ , т. е. более чем в 7 раз;  $K_f$  уменьшается с  $93,8 \cdot 10^7$  до  $3,77 \cdot 10^7$ , т. е. в 2,5 раза, что объясняется уменьшением разрешенности  $S_0 \rightarrow S^1\pi\pi^*$ -перехода.

Таким образом, на примере изученных веществ можно сделать следующий вывод: при переходе от неплоской молекулы к ее более плоскому и жесткому структурному аналогу квантовый выход может меняться неоднозначно, тогда как стоксово смещение и величина  $K_{st}$  уменьшаются, причем это уменьшение можно однозначно связать со степенью жесткости и копланарности молекулы.

#### Список литературы

1. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.: ГИТТЛ, 1951. С. 192.
2. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1987. С. 98, 121–123, 293.
3. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 408, 417.
4. Berlman I. B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N. Y., L.: 1971. P. 48–50, 82, 176–211.
5. Черкасов А. С. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 12. С. 2209.
6. Demas J. N., Crosby G. A. // A. Review. J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 8. P. 991.
7. Биркс Дж., Мауро И. // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105. № 3. С. 251.
8. Аристов А. В., Кузин В. А., Черкасов А. С. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 33. С. 230.
9. Ermolaev V. L., Sveschnikova E. B. // Acta Phys. Polen. 1968. V. 34. P. 771.
10. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. С. 149–156.
11. Никифоров В. В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: 1984. С. 132.

Университет дружбы народов  
им. Патриса Лумумбы,  
Москва

Поступила в редакцию  
18.VI.1990

Кольцов Н. И., Алексеев Б. В.

## О НИЖНЕЙ ОЦЕНКЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В общем виде разработан подход для определения нижней оценки времени релаксации, которая совместно с известными верхними оценками позволяет устанавливать интервалы изменения времени релаксации конкретных каталитических реакций.

Нестационарные режимы несут важную информацию об особенностях протекания каталитических реакций. Одной из основных характеристик реакций в этих режимах является линейное время релаксации  $\tau$ , отражающее динамическое поведение в окрестности стационарного состояния. Величину  $\tau$  можно определить как время уменьшения отклонения концентрации любого из реагирующих веществ от его стационарной концентрации в  $e$  раз. Кроме того, время релаксации может быть определено величиной, обратной модулю наибольшей действительной части корня характеристического уравнения, описывающего качественное поведение реакции в нестационарных условиях [1]. В [2] обобщены результаты исследований верхних оценок  $\tau$  для различных классов каталитических реакций в связи с их стадийными схемами. В данной работе исследована возможность установления в общем виде нижних оценок времени релаксации для произвольных каталитических реакций. Необходимость такого исследования связана с тем, что данные оценки совместно с верхними оценками  $\tau$  позволяют установить интервалы изменений  $\tau$  для реакций, протекающих по определенным стадийным схемам. Это позволяет более точно использовать  $\tau$  при решении обратных задач химической кинетики: оценки квазистационарности протекания реакций, исследования возможности возникновения критических явлений (множественности стационарных состояний и автоколебаний) и дискриминации механизмов.

Нестационарное поведение каталитических реакций в условиях изотермической открытой системы (дифференциальный реактор перемешивания) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [3]

$$\dot{x} = f(x, \omega), \quad (1)$$

где  $x = (x_1, \dots, x_n)$  — вектор концентраций промежуточных веществ,  $\omega$  — матрица частот, определяемых через константы скоростей стадий и концентрация основных веществ. Системе (1) соответствует характеристическое уравнение

$$\lambda(\lambda^{n-1} + \sigma_1 \lambda^{n-2} + \dots + \sigma_{n-1}) = 0. \quad (2)$$

Один из корней (2) равен нулю в виде наличия закона сохранения числа активных

центров на единице площади поверхности катализатора  $\left( \sum_{j=1}^n x_j = \text{const} \right)$ . Корни  $\lambda_j$

уравнения (2) имеют вид

$$\lambda_j = a_j + ib_j, \quad (3)$$

где  $a_j = \text{Re } \lambda_j$  и  $b_j = \text{Im } \lambda_j$  — соответственно действительная и мнимая части корня  $\lambda_j$ ,  $i = \sqrt{-1}$ .

Характеристическое уравнение (2) представляет собой полином, корни которого с учетом формулы Виета [4] могут быть представлены в виде

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{\lambda_j} = \sum_{j_1} \frac{1}{a_{j_1}} + \sum_{j_2} \frac{a_{j_2}}{a_{j_2}^2 + b_{j_2}^2} = \frac{\sigma_{n-2}}{\sigma_{n-1}}, \quad (4)$$

$$\prod_{j=1}^n \lambda_j = (-1)^{n-1} \prod_{j_1} a_{j_1} \prod_{j_2} (a_{j_2}^2 + b_{j_2}^2)^{1/2}, \quad (5)$$

где индексы  $j_1$  и  $j_2$  обозначают суммированные по действительным и парам комплексных корней. Считая действительные корни частным случаем мнимых ( $b_{j_1}=0$ ), соотношения (4), (5) можно привести к виду

$$\sum_{j=1}^{n-1} \frac{|a_j|}{a_j^2 + b_j^2} = \frac{\sigma_{n-2}}{\sigma_{n-1}}, \quad (6)$$

$$\prod_{j=1}^n (a_j^2 + b_j^2) = \sigma_{n-1}^2. \quad (7)$$

Представим корни уравнения (2) в тригонометрической форме [4]

$$a_j = \rho_j \cos \varphi_j, \quad b_j = \rho_j \sin \varphi_j, \quad (8)$$

где  $\rho_j$  и  $\varphi_j$  — модуль и аргумент  $\lambda_j$  на комплексной плоскости ( $\rho_j = (a_j^2 + b_j^2)^{1/2}$ ,  $\varphi_j = \arctg(b_j/a_j)$ ). С учетом (8) равенства (6) и (7) запишутся в виде

$$\sum_{j=1}^{n-1} \frac{\cos \varphi_j}{\rho_j} = \frac{\sigma_{n-2}}{\sigma_{n-1}}, \quad (9)$$

$$\prod_{j=1}^n \rho_j = \sigma_{n-1}, \quad (10)$$

где  $\cos \varphi_j > 0$ .

С учетом введенных обозначений задача определения нижней оценки времени релаксации запишется в виде

$$\tau^{-1} = \min_j (\rho_j \cos \varphi_j), \quad (11)$$

отсюда следует

$$\cos \varphi_j \geq \tau^{-1} / \rho_j, \quad j=1, \dots, n-1. \quad (12)$$

Вводя обозначение

$$R_j = 1/\rho_j^2 \quad (13)$$

и учитывая (12), из (9) и (10) получим

$$\tau^{-1} \leq \sigma_{n-2} / \sigma_{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} R_j, \quad (14)$$

$$\prod_{j=1}^n R_j = 1/\sigma_{n-1}^2. \quad (15)$$

Учитывая, что  $\min_j R_j$  при условии (15) достигается при равных значениях  $R_j$ , получим следующую оценку:

$$\tau \geq (n-1) \sigma_{n-1}^{(n-3)/(n-1)} / \sigma_{n-2}. \quad (16)$$

Покажем, что оценка (16) достижима. Предположим, что все  $R_j$  равны, т. е. все  $\lambda_j$  имеют одинаковые по модулю действительные ( $a = \rho \cos \varphi$ ) и мнимые ( $b = \rho \sin \varphi$ ) части. Тогда из (6), (7) получим

$$(n-1) |a| / (a^2 + b^2) = \sigma_{n-2} / \sigma_{n-1}, \quad a^2 + b^2 = \sigma_{n-1}^{2/(n-1)}.$$

Из этих соотношений следует равенство

$$|a| = \sigma_{n-2} / (n-1) \sigma_{n-1}^{(n-3)/(n-1)},$$

которое выполняется при условии

$$\sigma_{n-2}^{1/(n-2)} / \sigma_{n-1}^{1/(n-1)} \leq (n-1)^{1/(n-2)}. \quad (17)$$

Неравенство (17) представляет собой условие точности нижней оценки (16). Заметим, что в этой оценке равенство может достигаться при  $n=2$  и нечетных  $n$ . При четных же значениях  $n > 2$  равенство в (16) недостижимо. Недостижимость связана с тем, что в случае, когда все корни  $\lambda_j$  имеют одинаковые по модулю действительные и мнимые части, число этих корней  $(n-1)$  должно быть четным.

Можно получить и другую менее точную нижнюю оценку  $\tau$ . Из (2) следует

$$\sum_{j=1}^{n-1} \lambda_j = -\sigma_1.$$

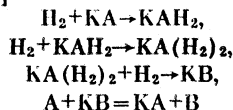
Откуда для корня с максимальной действительной частью получим

$$(n-1)|a| \leq \sigma_1$$

или

$$\tau = 1/|a| \geq (n-1)/\sigma_1. \quad (18)$$

Для нахождения окончательной оценки  $\tau$  необходимо использовать выражения, связывающие коэффициенты  $\sigma_1, \dots, \sigma_{n-1}$  уравнения (2) с кинетическими параметрами (частотами стадий) реакции. Такие выражения приведены нами в работе [3]. Анализ соотношений (16), (18) с учетом этих выражений привел к следующему тривиальному неравенству:  $\tau \geq 0$ . Такой результат объясняется тем, что значения частот стадий реакции могут изменяться в интервале от 0 до  $\infty$ . В частных же случаях, при определенных условиях проведения реакции, значения ее кинетических параметров ограничены. При этом нижнее значение  $\tau$  уже может быть оценено через указанные параметры некоторой положительной величиной. Так, например, для реакции гидрирования бензола, протекающей на платиновом катализаторе по стадийной схеме [5]



(A и B — молекулы бензола и циклогексана,  $\text{AH}_2$  и  $\text{A}(\text{H}_2)_2$  — продукты присоединения  $\text{H}_2$  к молекуле бензола на поверхности катализатора K) при 368 K, давления водорода 1 МПа и концентрации бензола 0,605 мол. доли с учетом соотношения (16) нами получена следующая оценка  $\tau \geq 0,002$  с. В то же время верхняя оценка удовлетворяет неравенству  $\tau \leq 0,048$  с. Как видно, величина  $\tau$  достаточно мала и, как показал анализ, значительно меньше времени изменения условий проведения реакции. Поэтому можно считать правомерным предположение авторов [5] о том, что реакция гидрирования бензола протекает в рассмотренных условиях квазистационарно.

Таким образом, соотношение (16) оценивает нижнее значение  $\tau$ , а совместно с верхними оценками, приведенными, например, в [2], определяет интервалы изменения  $\tau$ . Это позволяет более точно определить значения времени релаксации для конкретных каталитических реакций.

#### Список литературы

1. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммис. М.: Мир, 1977. 716 с.
2. Кольцов Н. И., Федотов В. Х., Алексеев Б. В. // Математические методы в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1990. С. 208–225.
3. Алексеев Б. В., Федотов В. Х., Кольцов Н. И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 4. С. 884.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968. 720 с.
5. Тежкин М. И., Мурзин Д. Ю., Конюхов Н. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 659.

Чувашский государственный  
университет им. И. Н. Ульянова  
Чебоксары

Поступила в редакцию  
16.IV.1991

## ДИСКУССИИ

УДК 541.12.012:536.421

© 1991 г.

*Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б.***К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Рассмотрены результаты, подвергающие сомнению вклад изменений в электронной подсистеме в энтропию плавления ковалентных кристаллов, а также возможность оценки электронной составляющей энтропии плавления на основе анализа термоэлектрических эффектов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Показано, что данные результаты являются следствием ошибки в расчетах.

Вопрос об электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов был поставлен в работах А. Р. Регеля [1, 2] в связи с объяснением аномально высоких значений энтропий плавления ковалентных кристаллов. Роль разрушения направленных связей при плавлении ковалентных или частично ковалентных кристаллов в формировании величины скачка энтропии в этом процессе наиболее наглядно проявляется при анализе периодической зависимости  $\Delta S_{пл}$  для простых веществ [3].

В работах [4, 5] предложена модель энтропии плавления ковалентных кристаллов, согласно которой,

$$\Delta S_{пл} = \Delta S_{поз} + \Delta S_{кол} + \Delta S_{эл}, \quad (1)$$

где  $\Delta S_{поз}$ ,  $\Delta S_{кол}$  и  $\Delta S_{эл}$  — позиционная, колебательная и электронная составляющие энтропии плавления. Близкая к этой модель рассматривалась в работе [6], однако, сосредоточившись на «хороших» металлах, авторы [6] электронную составляющую энтропии плавления не рассматривали. Расчеты показали [5, 7, 8], что электронная составляющая может давать значительный (более половины) вклад в общую энтропию плавления ковалентных кристаллов.

В дальнейшем развитие этой модели пошло по пути рассмотрения методов оценки отдельных составляющих [5, 7, 8]. В недавно опубликованной работе В. И. Ивлева [9] был поставлен под сомнение вклад изменений электронной подсистемы в энтропию плавления ковалентных кристаллов, а если сформулировать точнее, то существование третьего слагаемого в правой части уравнения (1). В резюме работы [9] отмечается, что автором «проанализированы данные, противоречащие предположению о значительном вкладе электронной составляющей в энтропию плавления ковалентных кристаллов».

Естественно, будучи авторами работ об электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов, мы полагаем необходимым выразить свое отношение к работе В. И. Ивлева [9].

Выражая энтропию плавления ковалентных кристаллов как сумму различных вкладов, включая и вклад от изменений в электронной подсистеме, мы предполагаем, в первую очередь, объяснить ее аномально высокие значения. И следует от-

метить, что в рамках аддитивной модели этот вопрос был успешно разрешен. В [9] отсутствуют аргументированные доказательства несостоятельности аддитивной модели энтропии плавления ковалентных кристаллов и вместе с тем не приводятся никаких соображений относительно причин их аномально больших значений. При последовательном анализе работы [9] мы заметили два серьезных изъяна в рассуждениях автора.

Во-первых, сама постановка вопроса о невозможности оценки электронной составляющей энтропии плавления на основе анализа скачка абсолютной термо-ЭДС базируется на сопоставлении изменений термо-ЭДС и тепловых эффектов при плавлении сплавов системы олово – висмут [10].

Авторы [9, 10] обратили внимание на наличие сильной зависимости термо-ЭДС от состава в области до 3 ат. % олова в твердом состоянии при одновременном практическом отсутствии этой зависимости в жидкой фазе. В то же время измерения теплот плавления сплавов висмута с оловом в этой области концентраций, выполненные в [11], не показали сколько-нибудь заметной зависимости величины  $\Delta H_{пл}$ , а следовательно, и  $\Delta S_{пл}$  от состава. На основании этого в работе [9] делается вывод о непригодности формулы:

$$\Delta S_{э,л} = \Delta ne (\alpha_s - \alpha_L) \quad (2)$$

(где  $\Delta n$  – изменение концентрации электронов при плавлении;  $e$  – заряд электрона;  $\alpha_s$  и  $\alpha_L$  – абсолютные термо-ЭДС кристалла и расплава соответственно) для расчета электронной составляющей энтропии. Указанный экспериментальный факт послужил одной из причин (о других причинах автор умалчивает) для постановки работы [9].

Следует отметить, что указанное заключение [9] является неправомочным, так как формула (2) предполагает анализ скачков термо-ЭДС для индивидуальных веществ, плавящихся при постоянной температуре, а в работах [9, 10] рассматриваются сплавы, плавящиеся в довольно значительном температурном интервале. Для таких сплавов совсем не очевидна величина теплоты плавления и тем более температура, к которой следует отнести изменение термо-ЭДС при переходе из твердого состояния в жидкое. После прочтения работы [10] остается впечатление, что авторы это хорошо понимают, тем не менее в работе [9] результаты, полученные на сплавах, имеющих совершенно иную физико-химическую природу плавления в связи с развивающимися в ходе процесса сегрегационными явлениями (существенное отличие состава жидкой фазы, формирующейся в интервале между ликвидусом и солидусом от исходного состава сплава) по сравнению с простыми телами и соединениями, плавящимися при постоянной температуре, служат для обсуждения возможности применения к последним формулы (2).

Что касается существа формулы (2), полученной в работе [12] с использованием принципов неравновесной термодинамики при анализе термоэлектрических эффектов на границе раздела твердой и жидкой фаз у полупроводников различных групп, то ее корректность (по сути вывода) никаких сомнений не вызывает и с этой точки зрения в работе [9] не обсуждается.

Далее автор работы [9] попытался собственным способом произвести оценку электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов, прибегнув к построению определенного термодинамического цикла с введением гипотетического металлического кристалла, в котором концентрация свободных электронов равна их концентрации в реальном расплаве рассматриваемого вещества. Разумеется, это вполне правомерно, поскольку метод построения термодинамических циклов универсален при условии, однако, что все этапы цикла построены правильно, и расчеты на каждом этапе выполнены корректно. Рассмотрим с этой точки зрения цикл, представленный в [9].

Сомнительным выглядит переход полупроводникового кристалла в металлический при температуре абсолютного нуля. Такой переход обычно сопровождается значительными изменениями термодинамических свойств и в первую очередь энтропии, однако, так как переход производится при  $T=0$ , изменение энтропии, согласно третьему началу термодинамики, равно нулю. Можно отметить, что в этом пункте построенный автором [9] термодинамический цикл физически противоречив. Приняв равным нулю изменение энтропии при переходе от полупроводникового кристалла к металлическому, автор [9] далее приходит к выводу о том, что электронная составляющая энтропии плавления в соотношении (1) должна практически определяться величиной энтропии электронного газа в металлическом кристалле при температуре плавления. Эту величину автор рассматривает, используя стандартное соотношение:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (3)$$

При этом теплоемкость  $C_p$  он принимает равной теплоемкости электронного газа:

$$C_{эл} = \frac{\pi^2}{2} NkT/T_F, \quad (4)$$

где  $N$  — число Авогадро, а  $T_F$  — температура Ферми, которую автор [9] считает не зависящей от температуры, и тогда при температуре плавления ( $T_{пл}$ ) получается результирующая формула [9]:

$$S_{эл}/Nk = \frac{\pi^2}{2} T_{пл}/T_F. \quad (5)$$

Для определения температуры Ферми используется известное соотношение:

$$T_F = (h^2/2mk) (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (6)$$

Однако, если значение  $T_F$  согласно (6) подставить в (4), то получим

$$C_{эл} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{E_F}, \quad (7)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми. Однако теплоемкость  $C_{эл}$  согласно (7) — это не теплоемкость при постоянном давлении, как указано в (3), а теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  (см. [13, с. 492]). Таким образом, при расчетах электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов автор [9] фактически использовал теплоемкость при постоянном объеме, что в анализе, проведенном в [9], является решающей ошибкой<sup>1</sup>.

Используя  $C_V$  вместо  $C_p$ , автор [9] подспудно допускает неизменность объема и, тем самым, грубо нарушает физическую сущность второго этапа рассматриваемого им термодинамического цикла, так как при этом он предполагает отсутствие термического расширения кристалла при его нагревании от 0 до  $T_{пл}$ . Допускается также отсутствие объемных изменений при плавлении. Если же в указанных расчетах использовать теплоемкость  $C_p$ , то электронная составляющая энтропии плавления ковалентных кристаллов окажется значительно больше полученной в [9].

Таким образом, работа [9] была поставлена на основе неверных физико-химических предпосылок, а при проведении расчетов автором [9] допущена грубая ошибка. Собственно, на этом можно было бы и закончить, однако, мы хотели бы обратить внимание еще на одно обстоятельство. Автор работы [9], к сожалению, не ознакомился со всей совокупностью исследований, выполненных нами при обосновании аддитивной модели энтропии плавления ковалентных кристаллов. В противном случае он установил бы, что электронный вклад в энтропию плавления ковалентных кристаллов оценивается и обсуждается нами не только на основе анализа термоэлектрических эффектов на границе раздела твердой и жидкой фаз, т. е. не только на основе соотношения (2), но также еще двумя способами. Во-первых на основе аддитивной схемы:

$$\Delta S_{эл} = \Delta S_{пл} - (\Delta S_{поз} + \Delta S_{кол}) \quad (8)$$

при независимой оценке позиционной и колебательной составляющих [14, 15] на основе экспериментальных данных, а, во-вторых, на основе статистико-термодинамического расчета [7, 16], который ранее использовался для этой цели в несколько упрощенной форме в работе Шакраверти [17].

Следует отметить, что позднее оценка электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов производилась нами на основании анализа изменения плотности электронных состояний [18–20].

Весьма примечательно, что все методы оценки рассматриваемой величины дали согласующиеся между собой результаты, что доказывает корректность формулы (2). Заключительное предположение В. И. Ивлева о том, что практически вся

<sup>1</sup> Для электронного газа величина  $C_p - C_V \approx 2$  ккал/моль·К.

энтропия ковалентных веществ обусловлена беспорядком, вносимым при плавлении в атомную структуру [9], на наш взгляд, не является обоснованным, так как тут же возникает вопрос – чем беспорядок, вносимый в атомную структуру при плавлении «хороших» металлов, отличается от происходящего в ковалентных кристаллах, для которых энтропия плавления в несколько раз больше.

Это предположение едва ли подкрепляет работа В. И. Ивлева [21], в которой рассчитаны параметры беспорядка ряда простых веществ по экспериментальным значениям энтропии расплава в точке плавления с использованием схемы приведенных ячеек Вигнера – Зейтца, поскольку, собственно, к оценке энтропии плавления ковалентных кристаллов данные [21] отношения не имеют.

#### Список литературы

1. *Регель А. Р.* Исследования по электронной проводимости жидкостей: Автореф. ...докт. физ.-мат. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1956.
2. *Регель А. Р.* Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. Герцена. 1958. Т. 197. С. 187–196.
3. *Глазов В. М.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 3. С. 606.
4. *Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А.* // Физика и техника полупроводников. 1974. Т. 8. № 3. С. 522.
5. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.
6. *Kusack N. E., Enderby L. E.* // Proc. Phys. Soc. 1960. V. 75. P. 395.
7. *Глазов В. М., Айвазов А. А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980. 172 с.
8. *Айвазов А. А., Глазов В. М., Регель А. Р.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: ЦНИИ «Электроника», 1978. 55 с.
9. *Илев В. И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 578.
10. *Илев В. И., Гуськов Н. В.* // Электронная структура твердого тела и фазовые превращения. Саранск, 1986. С. 54–59.
11. *Гуров К. П., Набойщиков А. Е.* // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 4. С. 41.
12. *Крестовников А. Н., Евсеев В. А., Охотин А. С., Глазов В. М.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 5. С. 1051.
13. *Яворский Б. М., Деглаф А. А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1990. С. 492.
14. *Айвазов А. А., Глазов В. М., Регель А. Р.* // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. № 11. С. 2102.
15. *Глазов В. М., Айвазов А. А., Тимошенко В. И.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 2. С. 319.
16. *Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А.* // Физика и техника полупроводников. 1977. Т. 11. № 9. С. 1754.
17. *Shakraverly B. K.* // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. P. 454.
18. *Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1353.
19. *Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1984. № 10 (195). С. 25.
20. *Regel A. R., Glazov V. M.* Changes of entropy semiconductor electron subsystem on fusion. Physics of disordered Materials / Ed. by D. Adler, H. Fritzsche, S. Ovshinsky N. Y.; L.: Plenum Press, 1985. P. 275–285.
21. *Илев В. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1508.

Московский институт  
электронной техники

Поступила в редакцию  
12.III.1991



## ХРОНИКА

## X ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В период со 2 по 7 июля 1991 г. в столице Татарстана Казани проходила X Всесоюзная конференция по газовой хроматографии, посвященная памяти проф. А. А. Жуховицкого. Конференция была организована Научным Советом АН СССР по хроматографии, Казанским инженерно-строительным институтом, Всесоюзным научно-исследовательским институтом углеводородного сырья, Самарским НИИ хроматографии, Татарским республиканским правлением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. В ней приняло участие 206 специалистов 96 организаций из 42 городов страны.

Было представлено около 120 докладов, охватывающих следующие аспекты газовой хроматографии: теория газовой хроматографии, исследование характеристик адсорбентов, твердых носителей и неподвижных фаз, в том числе жидкокристаллических и коллоидных; методы качественного и количественного анализа, в том числе с использованием ЭВМ и банка данных по величинам удерживания и коэффициентам чувствительности детекторов; приборы и средства автоматизированной обработки хроматограмм; капиллярная и сверхкритическая флюидная хроматография; применение газовой хроматографии в биологии, охране окружающей среды, анализе нефтепродуктов и др. Пленарные доклады носили обобщающий характер и представляли интерес для хроматографистов разных направлений (Новейшие достижения и перспективы развития газовой хроматографии, Применение цеолитов в газовой хроматографии, Современная газохроматографическая аппаратура, Компьютеризованная хроматографическая идентификация веществ и др.).

В решении конференции указан ряд серьезных достижений советских ученых в области газовой хроматографии: развитие метода и разработка аппаратуры по хромадистиляции, разработка методов идентификации, создание банка данных по индексам удерживания, компьютеризованная хроматография и др. Отмечены расширение выпуска специалистов по хроматографии в вузах и институтах повышения квалификации, а также введение хроматографической профориентации в средних общеобразовательных школах. Обращено внимание на отставание отечественной газовой хроматографии в области использования капиллярной хроматографии, а также в направлениях, требующих применения современных приборов: флюидных хроматографов, хроматомасс-спектрометров, ИК-Фурье-спектрометров, атомно-эмиссионных спектрометров в сочетании с хроматографами, которое сдерживает использование газовой хроматографии в научных исследованиях и в решении важных проблем контроля загрязнений окружающей среды. Рекомендовано обратить особое внимание на целесообразность проведения теоретических, методических и прикладных исследований в области использования притянутых и сшитых фаз в капиллярных колонках, флюидной экстракции и хроматографии, методов многомерной хроматографии, сочетания различных видов хроматографий в единой системе анализа и сочетания газовой хроматографии с современными физическими методами анализа.

*Л. Д. Белякова, В. А. Рогин*

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К ТОМУ 65 ЗА 1991 г.

- Абдрахманова И. К. 2687  
 Абдулагатов И. М. 206, 1306  
 Абдурахманов И. М. 1306  
 Аборнев С. И. 2655  
 Абраменков А. В. 2422, 3254  
 Абрамзон А. А. 1001  
 Абрамова Г. В. 1068  
 Абросимов Б. Г. 812  
 Абулянсова Л. К. 1413  
 Абызов А. М. 652  
 Авдюшкина Т. В. 2833  
 Авруцкая И. А. 3387  
 Агазаде И. А. 164  
 Агашкин О. В. 1100, 1831  
 Агеев А. Н. 2631, 2660  
 Агеев Е. П. 1081, 1085, 1090, 1345, 2393  
 Адамов А. П. 206  
 Азарова Г. И. 30  
 Азнакаев Э. Г. 489  
 Айвазов А. А. 3405  
 Аюпян М. Е. 1811  
 Аксенова Л. Ф. 2412  
 Александрйский В. В. 415, 420, 694, 1754  
 Александров А. Б. 1604  
 Александров В. В. 212  
 Алексеев Б. В. 3094, 3402  
 Алексеев В. Н. 3254  
 Алексеева Н. В. 1200  
 Алексина О. А. 3304  
 Алесковский В. Б. 501  
 Альпер Г. А. 109, 358, 789, 1826, 3378  
 Альтшель И. С. 1028  
 Амелин А. Н. 996  
 Андреев Б. М. 666, 1657  
 Андреев В. П. 2614, 2620, 2627  
 Андреева Т. А. 1479  
 Андреева Т. Э. 1711  
 Аникин Н. А. 1968  
 Антипа Е. В. 964, 1352  
 Антипова Т. О. 2843, 2849  
 Антонович В. П. 2828  
 Анцупова Т. П. 3153  
 Аравина Л. В. 1897  
 Аракелян В. С. 1454  
 Аранович Г. Л. 1097  
 Аратскова А. А. 2709, 2823  
 Аристархов В. М. 1940  
 Аристов Ю. И. 1575, 1592  
 Арсланов В. В. 1434  
 Арутюнян А. М. 2836  
 Архипова Т. А. 3387  
 Аслиддинова М. Ю. 1419  
 Атовмян Е. Г. 2380  
 Атоян В. А. 198, 616  
 Атякшева Л. Ф. 1395, 2568  
 Афанасьев П. В. 2353  
 Ахназарова С. Л. 2699  
 Ашкинази Л. А. 1265  
 Бабенкова Л. В. 431, 2358  
 Багатурьянц А. А. 712, 1968  
 Бадави М. 1431, 2437, 2991  
 Бадалов А. 2914  
 Бадекин В. Г. 2389  
 Баев А. К. 2910  
 Бажулина Н. П. 865  
 Базаров И. П. 563  
 Базин Ю. А. 3103  
 Байталов Ф. Д. 594  
 Бакай Э. А. 1851  
 Балабаева Р. Ф. 248  
 Балакин В. М. 3023, 3136  
 Баланкин С. А. 1778  
 Балданов М. М. 362  
 Балкова Е. В. 2736  
 Баннов С. И. 1508  
 Баннова Е. А. 1562  
 Барам Г. И. 2863, 3369  
 Баранников В. П. 964  
 Баранов А. Н. 3228  
 Баранов В. И. 558  
 Баранов С. Г. 2305  
 Баранова Л. И. 1675  
 Барашков Н. Н. 216  
 Бардина И. А. 3011, 3018  
 Бармасов А. В. 1552  
 Баскаков В. Я. 2313, 2925  
 Баскакова В. Б. 2284, 2313, 2925  
 Басманов В. В. 1634, 1990, 3133  
 Баторова Т. Х. 3153  
 Батраченко Л. А. 1948, 2524  
 Башкатова А. А. 3061  
 Бегишев И. Р. 1381  
 Беглов В. И. 3375  
 Безбородов Б. С. 3350  
 Бейко О. А. 2787  
 Бейлин А. Г. 3061  
 Белецкий Б. Г. 2663, 2717  
 Белова В. М. 3122  
 Белокопытов Ю. В. 164  
 Белый А. А. 3144  
 Бельков В. М. 728, 1870, 2160, 2227  
 Беляев В. В. 1679  
 Беляев С. В. 2840  
 Беляков А. В. 1946  
 Белякова Л. Д. 2274, 2709, 3409  
 Березин Б. Д. 1404, 2055  
 Березин В. М. 764

Березин Г. И. 853  
Березин М. Б. 3236  
Березин М. В. 1338  
Березкин В. Г. 1296  
Березовский Г. А. 1698  
Береснев А. Н. 747  
Берлизов Ю. С. 253  
Берлин Ар. А. 511  
Бессарабов А. М. 533  
Бинги В. Н. 2002  
Благов А. В. 1352  
Благой Ю. П. 2120  
Блохина С. В. 30  
Богачев Ю. С. 1004  
Богдан В. И. 1999  
Богданова Л. Д. 1905  
Богельфер Л. Я. 1974  
Богомаз В. И. 1851  
Богомолов А. Ю. 2920  
Богомолова Н. Г. 2683  
Богословский С. Ю. 2638  
Божовой В. А. 865  
Болдырев А. Г. 2849  
Болдырев А. И. 385, 392  
Болотова О. Н. 1759  
Болталиня О. В. 884  
Большов Л. А. 2363  
Боос Г. А. 2412  
Борин Л. Л. 2444, 2517, 3080  
Борисенкова С. А. 1878  
Борисов А. В. 2540  
Борисова В. Н. 2699  
Борисовер М. Д. 312, 594  
Боровкова С. Ю. 2279  
Бородин В. А. 55, 1943  
Борткевич С. В. 2339  
Борщевский А. Я. 884  
Брайнин Л. Б. 1422  
Брезгунов А. Ю. 969  
Бреус В. А. 594  
Бродская Е. Н. 1034  
Брусильцев Ю. Н. 1838  
Бугаевский А. А. 2996  
Буденная Л. Д. 3141  
Будилова И. Ю. 803  
Буднева А. А. 68  
Булгаков Н. Н. 1354  
Бунин В. М. 504  
Буренкова Л. Н. 238  
Буркат Т. М. 2479  
Бурмистров В. А. 415, 420, 694, 1754  
Бурсулая Б. Д. 2066  
Бурукина Г. В. 1621  
Бурханов Г. С. 1698  
Бутман М. Ф. 308  
Бухарицын В. О. 1408  
Бушелев С. Н. 1398  
Быкова Т. А. 51  
Быковская Л. А. 158  
Бычков А. Ю. 1604  
Бычкова Т. И. 2412  
Бэ Ен Ил 2644

Вайда М. С. 1798  
Вайман Г. Е. 990  
Вакуленко В. А. 1962, 2184

Валеева А. А. 370  
Валишев М. Г. 3103  
Валль А. И. 1604  
Вальков П. Г. 308  
Валькова Г. А. 1227, 2881, 3240  
Ванаг В. К. 2345  
Варакин В. Н. 1137  
Вараксин Н. А. 779  
Варенцов Е. А. 3068  
Варивончик Э. А. 1, 1729  
Варнек А. А. 2397  
Василевская Е. И. 227  
Васильев В. А. 522  
Васильев В. Г. 51  
Васильев В. П. 55, 491, 600, 1221, 1943, 2538, 2905  
Васильев О. В. 2104, 2109  
Васильев С. С. 722  
Васильева И. А. 248, 914  
Васильева Л. Л. 528  
Васина Е. А. 3083  
Ведерникова И. И. 1657  
Везиров Р. Р. 2335  
Вейсов Б. К. 1863  
Вейцман Э. В. 850, 2332  
Великанова Л. Н. 1986  
Вернов А. В. 3129  
Вершубский А. В. 1345, 2493  
Веселова М. Н. 1153, 1169, 3304  
Вигдорович В. И. 508  
Вигдорович М. В. 508  
Виеру И. Ю. 3410, 3421  
Вилков Л. В. 152, 1946  
Виноградов Е. В. 379, 2531  
Виноградова Л. В. 2663  
Виноградский А. Г. 1064  
Вишман Н. Г. 139  
Вишневская Г. П. 1023  
Вишнецкая М. В. 1332  
Власов А. П. 1465, 1547  
Власов В. С. 2900  
Вовна В. И. 2114  
Войт А. В. 1127  
Войтюк Л. А. 2109  
Волков А. И. 1479  
Волков С. К. 2860  
Волошина Т. В. 1491  
Волхонская Л. И. 1562  
Волынкин В. М. 3075  
Вольдман Г. М. 3260  
Воробьев А. Ф. 2266, 2270  
Воробьев П. Н. 491, 600  
Воробьева Г. А. 969  
Воронин Г. Ф. 2017  
Воронина О. Л. 3298  
Воскобойников Т. В. 1332  
Вотьяков Е. В. 1120  
Вохмин В. Г. 425  
Вульфсон А. Н. 2836, 2840  
Выдрин А. Ф. 3023  
Выдрина Т. С. 3136  
Вьюгина А. И. 964, 1352, 3236  
Вьюнник И. Н. 114, 120  
Вязьмин А. В. 2405

Гавронская Ю. Ю. 1106, 2479

- Гагкаева Н. А. 2152  
 Гаголина С. Ю. 1927  
 Галиаскаров Ф. М. 1636  
 Галкин В. М. 2677  
 Гальперин А. С. 2195  
 Ганаенко Т. В. 2863  
 Гаравин В. Ю. 1221, 3194  
 Гаркавенко Л. Г. 2705  
 Гостилович Е. А. 2881, 3240  
 Гачок В. П. 476  
 Гачок И. В. 476  
 Гейвандов Р. Х. 1359  
 Гейнрих И. А. 1886  
 Гельбштейн А. И. 1404  
 Генкин М. В. 2279  
 Герасименко В. А. 2261  
 Герасимов А. А. 699, 941, 2511  
 Герасимов В. В. 215  
 Герасимчук Л. И. 941  
 Глазов В. М. 42, 145, 2049, 2305, 3405  
 Глазунова Г. И. 1798  
 Глебова Е. Р. 666  
 Глушков А. В. 2970  
 Глуценко Л. В. 2996  
 Гнусин Н. П. 2461  
 Говорков А. Т. 1562  
 Годунов И. А. 1431, 2422, 2429, 2437, 2991, 3254  
 Головей А. Д. 1511  
 Головки А. К. 2775, 2781  
 Голубинский А. В. 1946  
 Голубков А. С. 3039  
 Голубцова О. А. 3033  
 Гольдберг Д. В. 2397  
 Гольдштейн И. П. 959, 2501  
 Гольцман М. А. 2313  
 Гоменюк В. А. 1851  
 Гончаров В. В. 553  
 Гончаров В. С. 3099  
 Гончарук В. В. 2418  
 Гончарук Л. В. 3141  
 Горб Л. Г. 2418  
 Горбов С. И. 1951  
 Горичев И. Г. 133  
 Горленко Л. Е. 1668  
 Горовиц Б. И. 1109, 1115, 1190, 1197  
 Горчаков В. Д. 2833  
 Горшков А. Г. 2863  
 Горшков В. И. 1962, 2184, 2455  
 Горюшкин В. Ф. 1965  
 Горячева Н. А. 464  
 Горячко Ю. В. 1, 1729  
 Градил И. 1671, 2274, 2713, 2823  
 Грачева Н. Н. 1425  
 Гребенкин М. Ф. 842, 1356, 1359, 2246, 2249  
 Гребенников С. Ф. 1422  
 Гребенюк В. Д. 1863  
 Греченко А. Н. 73, 1675  
 Гречишкина О. С. 2635  
 Грибанова Т. И. 1547  
 Григорова Л. В. 2649  
 Григорьев Е. И. 3028  
 Григорьев С. Н. 1001  
 Гринберг Е. Е. 533  
 Гринь С. В. 3115  
 Гродницкая Е. И. 2860  
 Гройсман А. Ш. 242  
 Громов В. В. 1214, 1541, 1689, 2545  
 Громов Ю. А. 1008  
 Грязнов В. М. 81, 855, 2543  
 Грязнова З. В. 537  
 Губайдуллин В. И. 501  
 Губский С. М. 114, 120  
 Гудиллов С. М. 1927  
 Гузенко А. Ф. 1470  
 Гулюк Н. Г. 464  
 Гунько В. М. 398, 1851  
 Гурьянов В. Г. 1419  
 Гурьянов С. А. 2692  
 Гурьянова Е. Н. 846  
 Гусева Л. И. 1288  
 Гусейнов А. А. 3228  
 Гутман Э. Е. 1971  
 Гутыря Л. С. 2977  
 Даванков В. А. 2677  
 Давиденко И. В. 164  
 Давиденко О. А. 3260  
 Давыдов А. А. 164, 269, 741, 1803  
 Давыдов Р. М. 1145, 2279, 3115  
 Давыдова О. В. 190, 1300  
 Дадашова Е. А. 1391  
 Данилов В. А. 223  
 Даурова Е. А. 2833  
 Дворецков Г. А. 1257  
 Дедков А. Ф. 1265  
 Дежкунов Н. В. 469  
 Демидов В. П. 1354  
 Демин С. В. 1384, 1634, 1987  
 Демин С. Н. 812  
 Демченко Ю. Б. 764  
 Демьянов П. И. 2808  
 Денисов Е. Т. 1208  
 Денисова Т. Г. 1208  
 Дергачева М. В. 274, 2321  
 Дерябкин В. Н. 1364  
 Десятник В. Н. 301  
 Детистова А. Л. 2705  
 Джабиев Т. С. 1039  
 Джаошвили К. Р. 560  
 Джумаев А. Р. 1296  
 Джумакаев К. Х. 1413  
 Дзегец Ю. 3387  
 Дзюбенко Н. Г. 1561  
 Дзюбенко Ф. А. 1529  
 Диамант Г. М. 1475  
 Дибров И. А. 2180  
 Дихтневская Л. В. 453  
 Дмитриева А. Ф. 3048  
 Дмитриева Н. Г. 491, 600  
 Дмитриков В. П. 253  
 Долгих Ю. К. 1479  
 Долинская С. В. 1142  
 Домнина Е. С. 959  
 Донская Н. Д. 2996  
 Дорожкин С. В. 1648  
 Дорофеев В. Э. 2548  
 Дракин С. И. 498  
 Дрегалин А. Ф. 3106  
 Дрозд В. Е. 501  
 Дубинский А. А. 960

- Дубровин И. В. 3141  
 Дуров В. А. 1766, 2066  
 Духовная И. С. 2816  
 Дыдышко П. И. 3169  
 Дымов Б. П. 2085  
 Дьяков В. А. 2561  
 Дьяченко П. П. 3075  
 Дьячук В. В. 2043  
 Дюмаев К. М. 803  
 Евдокимов В. Б. 327, 337  
 Евсеев А. М. 344  
 Егорова Г. В. 1686  
 Ежов Ю. С. 1976, 3119  
 Елисеева Т. В. 2455  
 Емельянова Г. И. 1668  
 Еременко А. М. 158, 736  
 Еременко О. Я. 1327  
 Еркасов Р. Ш. 1068  
 Ермаков А. А. 223  
 Ермакова В. Д. 2768  
 Ермилов А. Ю. 707  
 Ерошкин В. И. 1479  
 Ефанов А. Л. 1406  
 Ефанова Л. Н. 1406  
 Ефимов О. Н. 2965  
 Ефремов Е. М. 1798  
 Жарких А. А. 558  
 Жаркова Н. Я. 1651  
 Ждан П. А. 2555  
 Жданов В. И. 2060  
 Жданов В. П. 566  
 Жданов Г. С. 1609  
 Жданова К. П. 1200  
 Железняк Н. И. 906  
 Желтоножко Е. В. 272  
 Жиллов В. И. 1384  
 Жиликова Т. А. 1312  
 Жогина В. В. 1388  
 Жогина Е. В. 322  
 Жуковский Ю. Ф. 2289  
 Журкин О. П. 2339  
 Забокрицкий М. П. 1, 1729  
 Загвилько А. В. 3292  
 Загородний А. А. 996  
 Загорученко В. А. 264  
 Загорученко Н. В. 264  
 Зайцев А. Л. 906  
 Зайцев В. Н. 2996  
 Зайцева И. А. 1651  
 Зайчиков А. М. 906  
 Закалашвили Г. Н. 527  
 Залесов В. А. 1935  
 Залкин В. М. 2294  
 Замараев К. И. 1575  
 Запольских В. В. 3385  
 Зареченский В. М. 185  
 Застенкер Н. Н. 558  
 Захаров А. Г. 316  
 Захаров С. Л. 498  
 Захаров Ю. А. 1547  
 Захарова Л. В. 1558  
 Зацепина Г. Н. 1338  
 Зверев М. П. 185  
 Зволинский В. П. 1103, 3399  
 Зильберман П. Ф. 496  
 Зиновьев А. Г. 541  
 Зиновьев О. И. 1368, 3054, 3061  
 Золотарев П. П. 259  
 Зорин А. Д. 831  
 Зорин З. М. 856  
 Зрянина Н. В. 1127  
 Зубов В. П. 2692  
 Зудин В. Н. 1123  
 Зуева А. Ф. 2965  
 Ибрагим Б. 1221  
 Иванов А. Е. 2836  
 Иванов В. А. 537, 1962, 2184, 2455  
 Иванов В. И. 2781  
 Иванова М. Е. 2957  
 Ивашкевич А. Н. 948  
 Иващенко А. И. 281  
 Ивина О. П. 2461  
 Ивлев В. И. 3375  
 Игначак М. 3387  
 Измайлова Д. Р. 757  
 Изосимова С. В. 594  
 Иконников И. А. 1332  
 Илатовский В. А. 1075  
 Ильин А. Б. 1327  
 Ильченко Н. Н. 2418  
 Ильясов С. Ш. 1698  
 Имашев Г. Б. 2339  
 Иобст К. 2965  
 Иогансон А. В. 1240  
 Ионова Г. В. 425  
 Исаева Е. В. 344  
 Исаева Е. С. 2501  
 Исаенко Л. И. 1511  
 Итина Г. В. 741  
 Иткулов И. Г. 410, 1996  
 Ищенко А. М. 2843, 2849  
 Ищенко О. В. 1200  
 Казаков В. П. 1416  
 Казаков Н. В. 783  
 Казакова Л. Б. 2627  
 Казанский В. Б. 1968  
 Казимирчик И. В. 824  
 Казначеев А. В. 783  
 Кайбичева Е. А. 919  
 Калашникова Е. В. 3011  
 Калечис И. В. 657  
 Калинин В. В. 3075  
 Калинин И. Д. 2230  
 Калинина В. Н. 1416  
 Калининчев А. И. 795, 2602  
 Калиновский И. О. 1404  
 Камелова Г. П. 831, 2071  
 Каменев А. С. 1008, 2168  
 Капицус Е. И. 375, 1234  
 Каплун Л. Я. 1491  
 Капштык А. В. 2255  
 Карабанова В. А. 2843  
 Караваев С. Н. 3089  
 Каражаев В. Д. 2483, 2485  
 Карамышева Л. А. 1359  
 Карапетян З. А. 2380  
 Каратаев Е. Н. 2071  
 Карбаинов Ю. А. 1990  
 Каргман В. Б. 1023

Карих П. И. 764  
 Карпушина С. А. 1660, 2583  
 Карташева Г. Г. 2763, 2983  
 Картужинский А. Л. 1485, 1552  
 Касаткина Т. А. 2868  
 Касенов Б. К. 1408  
 Касимов Н. С. 819  
 Катаев А. Д. 2692  
 Качан С. В. 682, 688  
 Кащеев А. Е. 1857  
 Кашуляна Т. Г. 3033  
 Кевер Е. Е. 2663  
 Керакосян Г. А. 358  
 Керн А. П. 212, 900  
 Кертман Г. М. 3136  
 Кертман С. В. 3136  
 Кехва Т. Э. 1485, 2036  
 Кильдибеков Н. А. 2687  
 Ким С. Г. 2049  
 Ким С. М. 1100, 1831  
 Кириевская М. М. 747  
 Кириян В. Н. 828  
 Кирпичников П. А. 1745  
 Кириш Ю. Э. 2469  
 Кирьянов Ю. А. 344  
 Киселев В. В. 1675, 1999, 3280  
 Киселев В. Ф. 1338, 1759  
 Киселев Ю. И. 1131  
 Киселева И. А. 3189  
 Киселевич В. П. 3097  
 Кисунько В. З. 2145  
 Киценко С. В. 13  
 Кичапина Т. В. 1142  
 Клейменова Т. И. 3080  
 Клименко В. Г. 216  
 Клименко Л. С. 1479  
 Климов В. Д. 1819, 2125  
 Климов К. Н. 831  
 Клявских А. Ф. 2724  
 Клявшпонт Э. Р. 1609  
 Ключев В. Г. 1491  
 Ключев С. А. 1401  
 Ключева Т. Б. 1990  
 Ключниченко В. Е. 2840  
 Князева Е. М. 1142  
 Кобзенко Г. Ф. 2135  
 Ковалева Н. В. 1668, 3011, 3018, 3028  
 Ковалева Т. А. 1131  
 Ковальчук В. И. 175  
 Ковба В. М. 3156  
 Ковба М. Л. 13, 560, 1070  
 Ковшик А. П. 3350  
 Козик О. И. 736  
 Козина М. П. 824, 828  
 Козлов А. Г. 1047  
 Козлов И. Л. 2094  
 Козлов С. В. 1935  
 Козловский Е. В. 2905  
 Койфман О. И. 415, 420, 694  
 Колбасов С. В. 1475  
 Колесников Л. В. 1470, 1498  
 Колесникова С. А. 1798  
 Колесницкая А. Ю. 544  
 Колесов В. П. 322, 577  
 Колкер А. М. 358, 812  
 Колосницян В. С. 518, 3385  
 Колосов Ю. В. 2857  
 Колотило Н. В. 803  
 Колпаков А. В. 1098  
 Кольцов В. Б. 3405  
 Кольцов Н. И. 3094, 3402  
 Кольцов С. И. 229  
 Кольчинский А. Г. 3005  
 Кольчугина Н. Б. 1698  
 Кольшкнн В. М. 2857  
 Комарицкий М. С. 145  
 Комиссаров Г. Г. 1075  
 Кондрашева В. С. 934  
 Конкина Л. Н. 2768  
 Коноилов Г. Г. 3240  
 Константинов Н. Ю. 1689  
 Коньшин Ю. А. 223  
 Копапская Ф. Я. 281  
 Копышев С. Б. 55, 1943  
 Кошылова В. Д. 1023  
 Копыловский Ю. Б. 2252  
 Кораблева Е. Ю. 2099  
 Коренман Н. Я. 2579  
 Коржов Ю. В. 2775  
 Корилов П. П. 1984, 2555, 2558  
 Корнев А. П. 469  
 Корнилов Н. И. 1703  
 Корнилова Е. Н. 1703  
 Коробков В. Ю. 657  
 Коробков И. В. 2713  
 Коробов М. В. 1711  
 Королев А. В. 1657  
 Королева С. К. 2699  
 Королькова Н. В. 1227, 2881, 3240  
 Корольченко А. Я. 1327  
 Коротченко М. В. 1385, 3273, 3381  
 Косарева И. М. 2210, 2215  
 Косолапова А. П. 1332  
 Костровский В. Г. 779  
 Костынюк В. П. 948  
 Костюк Б. Г. 1427, 1430  
 Котельникова Г. А. 824  
 Котлова Н. Г. 2854  
 Котов Г. В. 1447  
 Котова Д. Л. 757, 996, 2579  
 Кочаров Р. Г. 498  
 Красикова В. Д. 2717  
 Краснов А. В. 308  
 Краснов К. С. 308  
 Красноперова А. П. 900, 1653  
 Краузе А. С. 410, 1996  
 Крашенюк А. И. 2683  
 Крестов А. Г. 30, 109, 262  
 Крестов Ал. Г. 358  
 Крестов Г. А. 316, 379, 789, 906, 964, 1352, 2389, 2531, 3236, 3378  
 Криволапов С. С. 1288  
 Кротов В. В. 2671  
 Круглов Э. А. 2799, 2804  
 Крупченко А. В. 1657  
 Крылова И. В. 2353, 2485, 3266  
 Кудря Ю. Н. 2060  
 Кудрявцев В. Ю. 312  
 Кудрявцев С. Г. 262  
 Кудряшова Л. К. 1552  
 Кужель Л. М. 810, 837  
 Кузаев А. И. 2717

Кузнецов Б. В. 1282  
 Кузнецов В. А. 1214, 1385, 3273, 3381  
 Кузнецов В. В. 2939, 3228  
 Кузнецов В. Н. 1568  
 Кузнецов В. П. 2713  
 Кузнецов И. А. 190, 770, 1047, 1300  
 Кузнецова И. Н. 3317  
 Кузнецова Е. Н. 1257  
 Кузнецова Т. С. 1431  
 Кузнецова Э. Э. 2872  
 Кулешов Г. Г. 2195  
 Кулигина Н. В. 464  
 Кулиев С. А. 515  
 Кулик Э. А. 2230  
 Куликов О. В. 2389  
 Куликов С. Г. 158  
 Куликова Е. Ю. 789  
 Кулинич В. П. 964  
 Кулиш М. А. 2854  
 Кулиш У. М. 2520  
 Кульевская Ю. Г. 2358  
 Кунцевич Н. И. 227  
 Куприн А. П. 1675  
 Купцевич Ю. Е. 464  
 Курамшина Г. М. 544  
 Курапова Т. Ю. 2745  
 Курганов А. А. 2677  
 Куренкова В. М. 18  
 Куриленко В. М. 3356  
 Куриленко Л. Н. 1541, 2561  
 Курина Л. Н. 278, 741, 1142  
 Курицына Г. В. 1395  
 Куркчи Г. А. 672, 1240  
 Курляндский Б. А. 2868  
 Кучер Р. В. 2189  
 Кушнир М. А. 1491

Лаврентьев И. П. 1986  
 Лаврова Ю. В. 3317  
 Лавут Э. Г. 3161  
 Лагуткин С. А. 537  
 Ладур Т. А. 464  
 Лазарев А. В. 558  
 Лазарева Т. В. 278  
 Лайпанов А. Х. 3359  
 Лампека Я. Д. 2077  
 Ландау В. В. 1  
 Ланин С. Н. 2644  
 Ланшина Л. В. 2099  
 Лапко А. Г. 3364  
 Ларина Т. В. 212  
 Ларионов О. Г. 1671  
 Ларионов С. Л. 2339  
 Латышев А. Н. 1491  
 Латышев В. В. 1419  
 Лахно В. Д. 2104  
 Лебедев Б. В. 51  
 Лебедев В. Н. 2036  
 Лебедев Н. И. 810, 3126  
 Лебедев Ю. А. 289  
 Лебедев Ю. Я. 2607, 2729  
 Лебедев Я. С. 969  
 Лебедева Л. Т. 1653  
 Лебедь В. И. 212  
 Левит П. Б. 1946  
 Левкин А. В. 1384, 1634, 1987, 3133

Левчук В. Н. 231  
 Лейкин Ю. А. 1886  
 Леляк А. И. 779  
 Леонтьев В. К. 3304  
 Лепешкин А. М. 846  
 Леплянин Г. В. 518, 3385  
 Лесене И. 2687  
 Лещева А. А. 1404  
 Ливанцова С. А. 219  
 Лилеев А. С. 553, 3099  
 Липес В. В. 672  
 Липковская Н. А. 3005  
 Липсон А. Г. 1214, 1385, 3273, 3381  
 Лисаченко А. А. 1568  
 Лисецкий Л. Н. 1948, 2524  
 Лихолобов В. А. 1123  
 Лишко Т. П. 2996  
 Лобанова С. А. 420  
 Ловчиновская Т. А. 1131  
 Логинов А. Ю. 238, 1332  
 Лозовский А. Д. 806, 1993  
 Локенбах А. К. 2289  
 Лопатинский Е. С. 2060  
 Лось Г. П. 1368, 3054, 3061  
 Лотник С. В. 1416  
 Лукашенко Г. М. 3141  
 Лукашенко В. Н. 1636, 3216  
 Лукашова Е. А. 528  
 Лульяненко Л. В. 2189  
 Лукьянова В. А. 824, 828  
 Лукьянова М. С. 3356  
 Лулик Э. А. 2234  
 Лунин В. В. 73, 839, 1391, 1675, 1999, 2353, 3280  
 Луцкий В. И. 2863  
 Лыкасов А. А. 2043  
 Лынин С. А. 1179, 1184  
 Любимов Ю. А. 1434  
 Ляченко А. К. 553, 3099

Маврин А. А. 1711  
 Магомедбеков Э. П. 1657  
 Мазур А. А. 2548  
 Май И. И. 1413  
 Майерлинг М. 3126  
 Макагонов Н. Н. 1001  
 Макаревич Н. А. 453, 1959  
 Макаренко М. В. 3364  
 Макаров В. В. 533  
 Макаров Н. В. 2649  
 Максименко И. А. 2221  
 Максименко Н. А. 3310  
 Максимошкин Г. И. 3392  
 Малая Л. Я. 1491  
 Малеванный М. С. 1798  
 Малиновская Т. В. 979, 984  
 Мальцев В. Г. 2663, 2717  
 Мальцев К. В. 2840  
 Малых О. А. 1668  
 Маляренко В. В. 1863  
 Мамлеева Н. А. 1878  
 Мамченко А. В. 1819, 3091  
 Манакова Р. А. 2771  
 Мандругин А. А. 442  
 Маргулис М. А. 1368, 2221, 2255, 3048, 3054, 3061, 3310

Мариняйте И. И. 3369  
 Марков А. В. 1491  
 Марков В. С. 2983  
 Маркосов С. А. 3075  
 Маркузин Н. П. 1109, 1115, 1190, 1197  
 Марочкин О. В. 1384  
 Мароушек В. 1671  
 Мартемьянов В. С. 606  
 Мартынюк М. М. 1716  
 Мартюшин С. В. 2849  
 Маруфи В. К. 2914  
 Марушка А. 2687  
 Маслов К. И. 483  
 Мاستрюков В. С. 152, 1377  
 Масько А. Н. 1863  
 Матвеев В. В. 63  
 Матвиенко В. Г. 1783  
 Мацуда А. 2564  
 Маякова Т. И. 2872  
 Медведева Е. В. 3023  
 Медведевских Ю. Г. 511  
 Мединец В. И. 2828  
 Мейчик Н. Р. 1886  
 Мелаш А. Г. 2145  
 Местечкин М. М. 990, 2977  
 Мигунов И. И. 2660  
 Милешин И. В. 1498  
 Милничук В. К. 1609  
 Миллер В. И. 1354  
 Мин Р. С. 2787  
 Минаев С. М. 1558  
 Минаева Г. Г. 1558  
 Минин О. В. 2535  
 Миронов Г. С. 816  
 Миронова Г. И. 1419  
 Миронова Л. А. 170  
 Мирошникова И. И. 2745, 2750  
 Мирсаидов У. 2914  
 Митин А. В. 716  
 Митина В. Г. 1838  
 Митлин С. М. 351  
 Михайлов В. Н. 1987  
 Михаленко И. И. 810, 837, 3126  
 Михаленко Н. Н. 81, 2543  
 Михальский А. И. 2745, 2750  
 Мишустина А. И. 1411  
 Мозжеллина Т. К. 2781, 2792  
 Моисеев В. Е. 2677  
 Монаенкова А. С. 1965, 2266, 2270  
 Мороз Ю. Г. 2145  
 Морозов В. А. 2768  
 Морозов Ю. В. 865  
 Москалев П. Н. 1064  
 Москвин П. П. 1179, 1184  
 Москинов В. А. 1504  
 Мотина Л. И. 2713  
 Мохосоев М. В. 362  
 Муядинов М. Р. 2692  
 Муляшов С. А. 2635  
 Мурзинов А. В. 1422  
 Муханов В. А. 38  
 Мухин А. Д. 846  
 Мчедlishvili Б. В. 2857  
 Мясников И. А. 2540  
 Набивач В. М. 2261  
 Набиев Ш. Ш. 1819, 2125  
 Навценя В. Ю. 1327  
 Надирадза А. А. 560  
 Надобнов С. В. 3369  
 Надточенко В. А. 1057  
 Назаров К. 2914  
 Назарова И. И. 2380  
 Найдина И. Н. 431  
 Наккар С. 3304  
 Намазов И. Э. 2545  
 Наумов В. Н. 234  
 Нахапетян Л. А. 2713  
 Невоструев В. А. 1508  
 Некрасов В. В. 250  
 Немировская И. Е. 73  
 Немухин А. В. 707  
 Ненадова Г. А. 934  
 Нерух Д. А. 114  
 Нестеренко П. Н. 2638, 2671  
 Нестеров В. В. 2717  
 Нестерук М. В. 1615  
 Неумоев Н. В. 2983  
 Нефедова А. Р. 537  
 Нечитайло В. С. 1979  
 Нигметова Р. Ш. 1759  
 Нижегородов Н. И. 1103, 3399  
 Ниженко В. И. 791  
 Никитин Ю. С. 442, 1282, 2644, 2705, 3011, 3018  
 Никифоров А. С. 2210, 2215, 2983  
 Никифоров М. Ю. 109, 358, 3378  
 Николаев А. Н. 1648  
 Никифоров М. Ю. 109, 358, 3378  
 Николаев П. Н. 563  
 Николаев С. В. 2683  
 Николаева Л. С. 344  
 Николов О. Т. 1312  
 Никонов М. В. 3085  
 Никулин Е. А. 3292  
 Нистратов В. П. 831, 2071  
 Новиков А. Г. 2683  
 Новиков А. Н. 522  
 Новиков Д. Д. 2750  
 Новоселов Н. П. 2094  
 Новоселов А. Р. 459  
 Новохатский И. А. 2145, 2152  
 Ноговицын Е. А. 906  
 Ноздрев В. Ф. 3392  
 Нотоя Р. 2564  
 Нурахметов Н. Н. 1068  
 Нурмухаметов Р. Н. 216  
 Нуров К. Б. 2049  
 Овчинников А. А. 3144  
 Оглоблина М. О. 1257  
 Огородова Л. П. 3189  
 Озеров Р. П. 2397  
 Окунева А. Г. 2736  
 Орлов В. И. 2660, 2709  
 Орлов Р. Ю. 537  
 Орлов Ю. Д. 289  
 Орос Г. Ю. 2579  
 Осипов В. В. 436  
 Осипова Н. А. 278  
 Осоченко С. В. 2043  
 Ощенко А. П. 248



- Павлова Л. М. 42, 2305  
 Павлюченко А. И. 842, 2246, 2249  
 Пак В. Н. 1106, 2479  
 Пак В. Х. 1508  
 Палатник Л. С. 3208  
 Палишкина Н. В. 934  
 Панаева Т. Д. 1563  
 Панеш А. М. 806, 1984, 1993, 2558  
 Паникарская В. Д. 2524  
 Панкина Г. В. 839  
 Панкратьев Ю. Д. 68  
 Панов А. С. 3083  
 Папина Т. С. 322  
 Пармон В. Н. 1575, 1592  
 Парновский С. Л. 2060  
 Пастушенко В. Г. 1288  
 Паталаха А. Е. 1695  
 Пауков И. Е. 234, 1698  
 Пацаева С. В. 722  
 Пацера С. В. 1441, 1447  
 Пашин С. Ф. 256  
 Певзнер Л. З. 2325  
 Педаш Ю. Ф. 1846  
 Песнин Ю. А. 152, 544, 1377  
 Первухин О. К. 2891  
 Первухина И. В. 2868  
 Перельгин И. С. 139, 370, 410, 1996,  
 3149  
 Перлович Г. Л. 267, 3113  
 Пермин А. Б. 2920  
 Перов А. А. 541  
 Петракова Е. А. 2736, 2759  
 Петренко А. Н. 1362, 1640  
 Петренко В. В. 1671, 2189  
 Петрик Н. Г. 1604  
 Петров А. Н. 1826  
 Петров В. Ф. 842, 1356, 1359, 2246, 2249  
 Петровский Г. Т. 3075  
 Петросян В. С. 2808  
 Петрунин В. А. 747  
 Петрунькин С. П. 1684  
 Петрухин О. М. 1921  
 Печенюк С. И. 3033  
 Пешеходов П. Б. 3378  
 Нивницкий К. К. 528  
 Пивоваров М. М. 1957  
 Пиотровская Е. М. 1034  
 Пирогова Г. Н. 63  
 Пискарева Е. П. 2763  
 Плавник Г. М. 3273  
 Платонова Н. П. 1671, 2274  
 Плахотник А. В. 1411  
 Плаченев Б. Т. 1441, 1447  
 Плющева С. В. 3205  
 Победимский Д. Г. 1745  
 Погорелов В. В. 1404  
 Погорелый К. В. 170  
 Подгорнова Т. В. 1511  
 Подолригора В. И. 2910, 3097  
 Подосопова Н. Г. 2729  
 Покровская О. В. 63  
 Покровский В. А. 736  
 Полищук С. В. 1891  
 Полторацк О. М. 1153, 1169, 1395, 2568,  
 3298, 3304  
 Полуэктов О. Г. 969  
 Поляков В. Б. 1317  
 Полянский М. А. 533  
 Пономарев В. Г. 2677  
 Пономарев О. А. 1838, 1846  
 Пономарева Т. М. 2677  
 Попов Ю. С. 1529  
 Попова Р. А. 3033  
 Попович М. П. 1686  
 Порошков В. П. 227  
 Постнов В. Н. 229, 2683  
 Постнов И. И. 301  
 Постнова А. М. 229  
 Потапов А. А. 93, 219, 2370  
 Правова И. В. 1878  
 Преждо О. В. 1846  
 Пригорнев А. И. 2114  
 Прозорова И. В. 2771  
 Проккопьев С. И. 1599  
 Протасова Л. В. 533  
 Протопина И. С. 3018  
 Пугачев В. М. 1517  
 Пурлева Т. П. 3273  
 Пушкин А. Н. 351, 1364  
 Пшеничных Е. В. 1179, 1184  
 Пятернев С. В. 1373  
 Пятницкий Ю. И. 164  
 Рабинович А. Л. 245  
 Рабинович И. Б. 831, 2071  
 Рабинович Л. М. 2405  
 Раджаб И. У. 3350  
 Радченко А. Ю. 2660  
 Радченко Е. Д. 2120  
 Разношинский А. И. 1227  
 Райхштат М. М. 1388  
 Рассомакин В. В. 1364  
 Расулов С. М. 1306  
 Рафальский И. В. 2950  
 Рахлевская М. Н. 496, 2240, 2529  
 Рахманова Т. А. 1282  
 Рахманько Е. М. 1891  
 Рачинский В. В. 1008  
 Резников В. А. 1485, 1552  
 Резникова Е. В. 2099  
 Резницкий Л. А. 1119, 3111  
 Ремез В. П. 272  
 Ремпель А. А. 625  
 Рипатти П. О. 245  
 Риттер А. Я. 436  
 Рогацкий А. Л. 914  
 Родзивилова И. С. 494, 2240, 2529  
 Родонов А. Н. 250, 1227  
 Родюнин А. А. 442  
 Рожков С. П. 2204  
 Рожнов М. С. 2060  
 Розен А. М. 2900, 2983  
 Розно А. Г. 2009, 2545  
 Розовский А. Я. 3122  
 Роддугин В. И. 3292  
 Ромм И. П. 846  
 Росоха С. В. 2077  
 Ростовщикова Т. Н. 2920  
 Ротин В. А. 3409  
 Роцин Б. Д. 846  
 Рощина Т. М. 442  
 Рубайло В. Л. 1398

Рубцов И. В. 1057  
Рубцов К. С. 2854  
Рубцов Э. Р. 3228  
Рубцова Е. А. 3122  
Руденко А. П. 351, 1364, 1912, 1917  
Рудный Е. Б. 919  
Румянцев Б. М. 803  
Русаева О. А. 152  
Русаков А. И. 816, 1377  
Рыбалка В. Б. 2828  
Рыбин В. К. 2649  
Рыжиков М. Б. 1227  
Рыскамеева А. К. 1068  
Рыскин Я. И. 448  
Рюмцев Е. И. 3350  
Рябухова Т. О. 494, 2240, 2529  
Рябых С. М. 1522, 1615  
Рябчук В. К. 1621  
Рязанов М. А. 2945  
Рязанцева С. В. 1145

Сабуров В. В. 2692  
Саввин Н. И. 934  
Савенков Ю. В. 699  
Савинцев П. А. 496  
Савиных Ю. В. 2771  
Савицкий А. А. 1368  
Савушкина М. К. 2210, 2215  
Савченко Л. 2965  
Садовская Н. Г. 979, 984  
Саенко И. В. 1179, 1184  
Саков Д. М. 1214, 1385, 3273  
Сакодынский К. И. 747, 2833  
Салецкий А. М. 1338  
Салов В. В. 1921  
Салова О. В. 81, 2543  
Самсонов В. М. 459  
Самчук С. А. 158, 736  
Сатырева С. В. 1406  
Саунин Е. И. 1214, 1541, 2561, 3273  
Сафин Р. Ш. 1023  
Сафонов А. А. 712  
Сафонов В. В. 1425  
Сафонов Ю. Н. 1511  
Сахаров Г. Д. 549, 1707  
Свиридов В. В. 227  
Севастьянов В. И. 2230, 2234  
Седов В. М. 1604  
Селеменев В. Ф. 757, 996, 1131, 2579  
Семеней В. Я. 2823  
Семенин Н. Ф. 3068  
Семеншин Е. М. 1798  
Семенов А. А. 2863  
Семенов С. В. 1511  
Семенов С. Н. 259, 483  
Семеновская Т. Д. 795  
Сенявин В. М. 544  
Сербинович В. В. 2828  
Сербиновская Л. В. 1831  
Сердан А. А. 2638  
Серебренников Л. В. 1078  
Серебренникова О. В. 2792  
Серебрянская А. И. 18  
Серегина Е. А. 3075  
Серов С. А. 250  
Серов Ю. М. 81, 2543

Серовский Л. А. 3199  
Серпинский В. В. 1718  
Серянов Ю. В. 1897  
Сивергин Ю. М. 3323  
Сидельников В. Н. 2655  
Сидоров А. Н. 1064  
Сидоров Л. Н. 577, 884, 919, 928, 1711  
Сидилов О. Ю. 3103  
Сидорычев Е. В. 316  
Сидорычева А. В. 789  
Симакова О. В. 537  
Симанович Е. А. 1282  
Симкин Б. Я. 231  
Симоненко А. Ф. 1479  
Симонов А. П. 541, 806, 1137, 1993  
Синева С. А. 2849  
Сировский Ф. С. 2635  
Сколис Ю. Я. 13, 256, 560, 1070  
Скоморохов В. И. 3106  
Скоробогатов Г. А. 2085  
Скорородов И. И. 1368, 3061  
Скрипов В. П. 3138  
Скутару Ю. В. 1642, 1645  
Сланский В. Э. 3359  
Слободенчук Г. В. 431  
Смирнов А. А. 3260  
Смирнов В. В. 2920  
Смирнов В. И. 267, 3113  
Смирнов В. С. 1081, 1085, 1090, 1345  
Смирнов Е. П. 652, 2289  
Смирнов П. Р. 2939  
Смирнов С. Ю. 1381  
Смирнова И. И. 1447, 2246, 2249  
Смирнова Н. И. 842  
Смирнова Н. Н. 831  
Смирнова Н. П. 158, 736  
Смоленский В. И. 2857  
Смолянский А. С. 1609  
Смыслов П. А. 779  
Соболевский Г. В. 73  
Соколов А. В. 2558  
Соколов В. А. 1109, 1115, 1190, 1197  
Соколов В. С. 1778  
Соколов М. И. 2724  
Соколова И. В. 2036  
Соколова Н. П. 3381  
Соколова О. В. 1984  
Соловейчик В. Р. 2243  
Соловьева А. Б. 528, 2279  
Соловьева Л. Я. 2843  
Соложенко В. Л. 38  
Соломонов Б. Н. 312  
Сонин А. С. 783, 1927  
Сорокин И. Д. 919  
Сперкач В. С. 1912, 1917  
Ставицкая Г. П. 448  
Стаина И. В. 1962, 2184  
Станиславский О. Б. 770, 1300  
Станьков И. Н. 747  
Староверов С. М. 2671  
Стахина Л. Д. 2771  
Степанов А. Г. 1123  
Степанов В. Д. 1857  
Степанов Н. Ф. 707  
Степанов С. И. 2397  
Степанова М. Л. 2099

Степаньян С. Г. 2120  
Стерхов Н. В. 1, 1729  
Столлов А. А. 312, 594  
Стоянов Е. С. 677  
Стоянова О. Ф. 757  
Стративная О. С. 1271, 1276  
Ступин Д. Ю. 1271, 1276  
Суворов Б. А. 1375, 1665  
Суздалева И. П. 2252  
Султанов М. Ю. 1028  
Суров О. В. 316  
Суровой Э. П. 1465, 1547  
Суханов Л. П. 1819  
Суховой К. С. 234  
Сухоруков А. А. 1838  
Счастнев П. В. 1789  
Сысоев В. М. 819  
Сытник Н. М. 634  
Сычев А. Я. 1642, 1645  
Сычев Н. Н. 1999  
Сыщикова И. Г. 344

Тагаев А. Б. 1689  
Таганов Н. Г. 2768  
Танашев Ю. Ю. 1592  
Танганов Б. Б. 362  
Тапраева Ф. М. 1364  
Тарасов В. Н. 1962, 2184  
Тарасова Е. А. 3298  
Тарченко В. П. 281  
Татевский В. М. 1431, 2422, 2429, 2437,  
2576, 2991, 3246, 3254  
Ташлицкий В. Н. 2568  
Телепнева В. И. 3298  
Телия В. М. 1971  
Теляшев Э. Г. 2339  
Тетенок Н. А. 2745, 2750  
Тимашев С. Ф. 2469, 3144, 3286  
Тимирязева Г. М. 3136  
Тимофеев Б. И. 3205  
Тимофеева Л. П. 824, 828  
Тимофеевская В. Д. 2455  
Тифлова Л. А. 1965, 2266  
Тихонов В. С. 2754  
Тихонова Т. З. 2759  
Тищенко П. Я. 504  
Тищенко Э. А. 1689  
Ткаченко Р. Р. 2687  
Товбин Ю. К. 567, 1120  
Товмаш Н. Ф. 1411  
Томберг С. Э. 914  
Томсон Г. А. 2771  
Тополь И. А. 3156  
Топоров Ю. П. 1214, 1385, 3381  
Трахтенберг Л. И. 3028  
Трифонов В. Д. 2857  
Трифонов К. И. 301  
Тростин В. Н. 379, 1684, 2531, 2939  
Трофименко Г. М. 2055  
Трофимов А. В. 2849  
Трубицков Д. Н. 558  
Трухан Э. М. 1364  
Трухачев Г. В. 779  
Трушин С. А. 2663  
Тураев А. М. 2483  
Туркин С. И. 2692

Туров В. В. 170  
Туровский А. А. 2189

Угльская В. А. 757  
Улановский Я. Б. 2243  
Улицкий А. В. 385, 392  
Урбан Н. А. 1598  
Усков А. М. 1039  
Усманов С. М. 3323  
Устинов А. Ю. 1811  
Уткелов Б. А. 2687  
Уткин А. Ю. 1974  
Ушакова З. Н. 2799, 2804

Федоров Б. М. 2552, 3332  
Федоров Г. М. 1498  
Федоров Е. К. 2739  
Федосеев В. М. 442  
Федосеевский В. В. 2754  
Федотов А. Н. 959, 2501  
Федотова Т. Н. 2380  
Фиалков Ю. А. 2249  
Филиппов Л. К. 1249  
Филиппова И. В. 1249  
Филиппова Т. П. 816  
Флока Л. И. 791  
Фокин Е. П. 1479  
Френкель Т. Ю. 1534  
Фридман А. Я. 267, 3113  
Фролов В. Ю. 2905  
Фролов Ю. Г. 1257  
Фролова В. А. 2266, 2270  
Фролова Е. Н. 1023

Халдна Ю. Л. 181  
Халиуллин Р. Ш. 1517  
Хамаганова Л. Д. 959  
Харланов А. Н. 1391  
Харькин В. С. 553, 3099  
Хаханина Т. И. 1990  
Хелевина О. Г. 2055  
Хенгов В. Я. 1986  
Хидекель М. И. 2614, 2620  
Хикматов М. 2914  
Хиля Г. П. 791  
Хименес М. П. 2808  
Хименко М. Т. 1660, 2583  
Хисамов Б. А. 1517  
Хобдабергенова Г. Р. 274  
Ходжиев Б. С. 2125  
Ходяков А. А. 2561  
Холин Ю. В. 2996  
Холманский А. С. 803  
Холоденко Ю. В. 375, 1234  
Холодковская Н. В. 1522  
Хомутов Н. Е. 242  
Хоришко С. А. 522  
Хохлова Т. Д. 2705  
Хоченкова Т. Б. 2905  
Храмцова Л. А. 1070  
Храпаль В. М. 3068  
Хрипун В. К. 2085  
Христенко Л. В. 152, 1377  
Хрусталева Ю. А. 1130  
Хурсан С. Л. 606  
Хусаинов М. Р. 2713

Цаплеу Ю. В. 799  
Цариченко С. Г. 1327  
Целинский И. В. 1946  
Цивадзе А. Ю. 1634, 3133  
Цивенко В. И. 2540  
Цурикова М. В. 1680  
Цхай В. А. 1663

Чалых А. Е. 63  
Часов В. В. 2449  
Чеботарев А. Н. 682, 688  
Чеботарева Р. Д. 1863  
Чекмарев А. М. 677, 2397  
Человская Н. В. 3161  
Челурных В. Н. 928  
Черемисина О. В. 2180  
Чернавский П. А. 839, 1675  
Чернов В. П. 1798  
Чернова Е. Е. 1990  
Черноплекова В. А. 3028  
Чернышев Д. В. 964, 1352  
Чертихин Г. В. 1078  
Чертков А. А. 984  
Чехов В. О. 865  
Чижевская С. В. 677  
Чижков В. П. 1, 1729  
Чиканов В. Н. 1431  
Чимишкян А. Л. 1974  
Чиркст Д. Э. 2180  
Чистохвалов В. Н. 3129  
Чистяков О. Д. 1698  
Чичко А. Н. 2950  
Чмиль В. Д. 2816  
Чоловян И. И. 1419  
Чубенко М. В. 2135  
Чуйко А. А. 170, 1851, 2135, 3005  
Чуканов Н. В. 2380  
Чукин Г. Д. 1691  
Чурагулов Б. Р. 102  
Чухрай Е. С. 1153, 1169, 1395, 3298, 3304

Шагисултанова Г. А. 2957  
Шандаков С. Д. 1498  
Шапетько Н. Н. 1404  
Шапиро Ю. М. 2931  
Шарипова Э. М. 1408  
Шаронов А. В. 677  
Шарыгин Л. М. 2677  
Шатиришвили И. Ш. 527  
Шатов А. А. 2160  
Шатохин С. А. 139, 3149  
Шатрова Е. Г. 274, 2321  
Швец В. А. 2449  
Швец Ф. 1671, 2274, 2709, 2713  
Шебеко Ю. Н. 1327  
Шевельва И. В. 1127  
Шевельков В. Ф. 1078  
Шевчук О. Д. 3075  
Шейна Г. Г. 2120  
Шейман М. С. 831, 2071

Шейнин В. В. 1401  
Шейхет И. И. 231  
Шеломенцев А. М. 1938  
Шеляженко С. В. 2249  
Шепетюк Л. В. 795  
Шерле А. И. 2252  
Шигорин Д. Н. 1227  
Шилов А. Е. 1723  
Шилов В. П. 3085  
Шилыева Л. П. 1142  
Шимкус Я. К. 3340  
Шимулис В. И. 979, 984, 3129  
Шихман Е. Л. 212  
Шишкин А. А. 2568  
Шишкин А. В. 42, 145, 954  
Шишнев В. И. 1686  
Шкарип П. Ю. 2983  
Шляпочников В. А. 1946  
Шмидт Ф. К. 1200  
Шония Н. К. 442, 3011  
Шпаковская Е. И. 229  
Штукина Т. В. 2849  
Шубин А. С. 272  
Шульга А. М. 2792  
Шульга Ю. М. 2965

Щеголева Л. Н. 1789  
Щербаков Л. М. 459  
Щербакова Э. С. 18  
Щербо С. Н. 1227  
Щернаков А. В. 238

Эльтеков Ю. А. 2573  
Эшштейн В. Р. 2252  
Эткин В. А. 642

Юдин Ю. М. 3392  
Южаков В. И. 722, 1227  
Юлдашева В. М. 3205  
Юрасова Т. А. 1686  
Юрлов С. А. 3260  
Юрченко В. В. 229  
Юрченко Н. И. 1023  
Юхневич Г. В. 86, 1388

Ягов В. В. 3396  
Ягодовская Т. В. 1391  
Ягодовский В. Д. 810, 837, 934  
Ягупольский Л. И. 2249  
Якимов С. А. 2836  
Яковлев Ю. П. 3228  
Яковлев Ю. Ю. 216  
Якубов Т. С. 1718  
Янкович В. Н. 436  
Ярошук А. Э. 175  
Ярым-Агаев Н. Л. 1783  
Ясийский О. А. 816  
Яшин Я. И. 2593, 2631, 2660, 2709  
Яшкнчев В. И. 133  
Яшкова В. И. 491, 600

*Составитель Вверху И. В.*

## СОДЕРЖАНИЕ К ТОМУ 65 ЗА 1991 г.

## ВЫПУСК 1

<i>Чижков В. П., Варивончик Э. А., Горячко Ю. В., Забокрицкий М. П., Стергов Н. В., Ландау В. В.</i> Развитие концепции идеального каскада в хроматографии . . . . .	1
<b>Химическая термодинамика и термохимия</b>	
<i>Сколис Ю. Я., Пашин С. Ф., Ковба М. К., Киценко С. В.</i> Термодинамические свойства смешанных купратов иттрия и бария . . . . .	13
<i>Щербакова Э. С., Куренкова В. М., Серебрянская А. И.</i> Состав и термодинамические параметры Н-комплексов трифторуксусной кислоты с N- и O-основаниями . . . . .	18
<i>Крестов А. Г., Блохина С. В., Азарова Г. И.</i> Термодинамика бинарных смесей нематического <i>n</i> -гексилокси- <i>h'</i> -цианобифенил - <i>n</i> -гептан, этилциклогексан, толуол . . . . .	30
<i>Соложенко В. Л., Муханов В. А.</i> К термодинамике внедрения галогенидов в графит . . . . .	38
<i>Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В.</i> Объемные свойства и особенности строения расплавов в системах $A^{IV}-Te$ ( $A^{IV}-Ge, Sn, Pb$ ) . . . . .	42
<i>Васильев В. Г., Быкова Т. А., Лебедев Б. В.</i> Термодинамика гексаналия в области 0-330 К . . . . .	51
<i>Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б.</i> Расчет стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллических органических кислот и комплексонов по энергетическим вкладам атомных групп . . . . .	55
<b>Химическая кинетика и катализ</b>	
<i>Покровская О. В., Матвеев В. В., Чалых А. Е., Пирогова Г. Н.</i> Синергический эффект на биметаллических Ni-Tc-катализаторах при гидрировании бензола и толуола . . . . .	63
<i>Буднева А. А., Панкратьев Ю. Д., Давыдов А. А.</i> Акцепторные свойства ионов $Al^{3+}$ в оксидных алюминийсодержащих катализаторах . . . . .	68
<i>Соболевский Г. В., Греченко А. Н., Немировская И. Е., Лукин В. В.</i> Исследование формирования оксидного никельциркониевого катализатора в процессе прокаливании . . . . .	73
<i>Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М.</i> Гидрогенизация CO на ультрадисперсных порошках металлов группы железа. I. Каталитические свойства порошков никеля разной дисперсности . . . . .	81
<b>Физическая химия растворов</b>	
<i>Юзневич Г. В.</i> Определение молекулярного состава сольватных комплексов в растворах спектральными методами . . . . .	86
<i>Иотанов А. А.</i> Исследование диэлектрической релаксации галогенпроизводных бензола в предельно разбавленных растворах . . . . .	93
<i>Чурагулов Б. Р.</i> Химические потенциалы и коэффициенты активности галогенидов кадмия в водных растворах при 298,15 К и давлении до 1000 МПа . . . . .	102
<i>Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Крестов Г. А.</i> Применение моделей ассоциативных равновесий для расчетов избыточных термодинамических свойств неэлектролитных растворов . . . . .	109

<i>Губский С. М., Вьюнник И. Н., Неруз Д. А.</i> Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1-электролитов в 1-пропаноле. I. Предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации	114
<i>Губский С. М., Вьюнник И. Н.</i> Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1-электролитов в 1-пропаноле. II. Термодинамические характеристики ассоциации и растворения	120
<i>Губский С. М., Вьюнник И. Н.</i> Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1-электролитов в 1-пропаноле. III.	126
Некулоновские эффекты в процессе межмолекулярного взаимодействия	126
<i>Жукичев В. И., Горичев И. Г.</i> Механизм влияния спиртов на растворимость сульфата кальция в его водных растворах	133

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Перелыгин И. С., Шагозин С. А., Вишман Н. Г.</i> Квантово-химическое исследование взаимодействия молекулы нитрометана с $Li^+$ и $Na^+$	139
<i>Глазов В. М., Шишкин А. В., Комарницкий М. С.</i> Об особенностях структуры расплавов в системе Ge-Te на основе данных рентгенографического исследования	145
<i>Руссаева О. А., Матроков В. С., Христенко Л. В., Вилков Л. В., Пенгин Ю. А.</i> Строение молекулы диметилметоксисилана по данным газовой электронографии	152

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Куликов С. Г., Быковская Л. А., Самчук С. А., Смирнова Н. П., Еременко А. М.</i> Спектры флуоресценции 9-аминоакридина, адсорбированного на поверхности кремнезема, при 4,2 К	158
<i>Давиденко И. В., Давыдов А. А., Пятницкий Ю. И., Белокопытов Ю. В., Агазаде А. Г.</i> Формы адсорбции бензола и его хлорпроизводных на поверхности оксидного ванадиевого катализатора	164
<i>Туров В. В., Погорелый К. В., Миронова Л. А., Чуйко А. А.</i> Исследование методами $^1H$ ЯМР-спектроскопии адсорбции воды на терморасширенных графитах	170

### Физическая химия процессов разделения.

#### Хроматография

<i>Ярошук А. Э., Ковальчук В. И.</i> Влияние электростатического фактора на степень диссоциации слабокислотных групп в фазе моно- и биполярных ионообменных мембран	175
<i>Халдна Ю. Л.</i> Метод приближенного расчета времен удерживания ионов в ионной хроматографии с карбонатными элюентами	181
<i>Зареченский В. М., Зверев М. П.</i> Устойчивость внутрисолевых связей и концентрации функциональных групп в полиамфолитах	185

### Биофизическая химия

<i>Давыдова О. В., Кузнецов Н. А.</i> Взаимодействие ионов $Cu(II)$ с ДНК в иононных растворах	190
--	-----

### Прочие вопросы физической химии

<i>Атоян В. А.</i> Акустические и вязкостные свойства дипропилкетона в интервале температур 273–473 К и давлений 0,1–156,8 МПа	198
<i>Абдулагатов И. М., Адамов А. П.</i> Универсальные соотношения критических амплитуд и поверхностное натяжение вблизи критической точки жидкость – газ	206

### Краткие сообщения

<i>Александров В. В., Керн А. П., Ларина Т. В., Лебедь В. И., Шизман Е. Л.</i> Термохимия растворов эфиров в воде и водных растворах диоксана при 298,15 К	212
--	-----

<i>Герасимов В. В.</i> Количественная оценка автокаталитического взаимодействия металлов с водой	215
<i>Яковлев Ю. Ю., Нурмухаметов Р. Н., Барашков Н. Н., Клименко В. Г.</i> Связь между основностью и константой скорости ацилирования аминокантрахинонов	216
<i>Потапов А. А., Ливанцова С. А.</i> Времена релаксации и дипольные моменты молекул кетонов в неполярных растворителях	219
<i>Ермаков А. А., Данилов В. А., Коньшин Ю. А.</i> Влияние физико-химических параметров на процесс массопередачи в системе жидкость – жидкость в условиях спонтанной межфазной конвекции	223
<i>Василевская Е. И., Порошков В. П., Кунцевич Н. И., Свиридов В. В.</i> Исследование состояния поверхности модифицированных пленок диоксида титана методом люминесцирующего зонда	227
<i>Постнова А. М., Постнов В. Н., Шпаковская Е. И., Кольцов С. И., Юрченко В. В.</i> Донорно-акцепторные свойства алюминийсодержащих аэросилогелей, синтетизированных методом молекулярного наслаивания	229
<i>Левчук В. Н., Шейхет И. И., Симкин Б. Я.</i> Связь энтальпий гидратации органических соединений с энергиями взаимодействия молекул растворенного вещества с водой	231
<i>Паунов В. Н., Пауков И. Е., Сузовей К. С.</i> Термодинамические свойства рутения в интервале 6–310 К	234
<i>Шернаков А. В., Буренкова Л. Н., Логинов А. Ю.</i> Взаимодействия металлоорганических соединений никеля с модифицированными цеолитами типа Y	238
<i>Гройсман А. Ш., Хомутов Н. Е.</i> Взаимосвязь коэффициентов высаливания кислорода с энергией гидратации электролитов	242
<i>Рабинович А. Л., Рипатти П. О.</i> Теоретическое изучение гибкости цепей <i>цис</i> , <i>цис</i> -октадекадиенов	245
<i>Балабаева Р. Ф., Васильева И. А., Ощенко А. П.</i> Парциальные термодинамические свойства кислорода в твердых растворах ванадий – переходный металл – кислород	248
<i>Серов С. А., Родионов А. Н., Некрасов В. В.</i> Особенности тушения триплетных состояний различной орбитальной природы в полимерной матрице	250
<i>Берлизов Ю. С., Дмитриков В. П.</i> Применение принципа аддитивности и корреляционного анализа для расчета индексов удерживания алкилпроизводных пиридина и хиволина	253
<i>Пашин С. Ф., Сколис Ю. Я.</i> Термодинамические свойства и кислородная стехиометрия $VaCu_2O_2$	256
<i>Семенов С. Н., Золотарев П. П.</i> О разрешающей способности проточных методов фракционирования	259
<i>Кудрявцев С. Г., Крестов Г. А.</i> Термодинамическое описание сольватации неполярных газов в водных растворах	262
<i>Загорученко В. А., Загорученко Н. В.</i> Термодинамические свойства 1,1,1,2-тетрафторэтана	264
<i>Смирнов В. И., Перлович Г. Л., Фридман А. Я.</i> Термохимия водных растворов диоксизамещенных бензола	267
<i>Давыдов А. А.</i> Разложение оксида азота на медьсодержащих катализаторах	269
<i>Желтоножко Е. В., Ремез В. П., Шубин А. С.</i> Ионнообменные свойства гидроксопероксидных титановых сорбентов на древесном носителе	272
<i>Дергачева М. Б., Шатрова Е. Г., Хобдабергенцова Г. Р.</i> Термодинамика расплавов системы рубидий – таллий	274
<i>Лазарева Т. В., Осипова Н. А., Курина Л. Н.</i> Адсорбционные и кислотные свойства поверхности ванадийсодержащих оксидных катализаторов	278
<i>Иващенко А. И., Копанская Ф. Я., Тарченко В. П.</i> Расчет нестехиометрии тройных твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$	281

## ВЫПУСК 2

<i>Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А.</i> Термохимические свойства сопряженных органических радикалов	289
<b>Химическая термодинамика и термохимия</b>	
<i>Трифонов К. И., Постнов И. И., Десятник В. Н.</i> Физико-химические свойства бинарных расплавов системы хлорид калия – карбонат калия	301

<i>Бутман М. Ф., Вальков П. Г., Краснов К. С., Краснов А. В.</i> Термодинамика сублимации барий-алюминиевого сплава	308
<i>Борисовер М. Д., Столов А. А., Кудряцев В. Ю., Соломонов Б. Н.</i> Энтальпии специфического взаимодействия <i>o, o'</i> -ди-трет-бутилфенола в органических растворителях	312
<i>Зазаров А. Г., Сидорычев Е. В., Сузов О. В., Крестов Г. А.</i> Определение стандартных термодинамических характеристик растворения органических электролитов с учетом эффектов локальной упорядоченности	316
<i>Колесов В. П., Папина Т. С., Жогина Е. В.</i> Исследование продуктов сгорания органических соединений в калориметрической бомбе	322

### Химическая кинетика и катализ

<i>Евдокимов В. Б.</i> Кинетика и термодинамика условных химических реакций, моделирующих процессы структурирования и кристаллизации аморфного кремнезема. I. Тепловые эффекты, теплоты образования фрагментов, теплота образования кристобалита	327
<i>Евдокимов В. Б.</i> Кинетика и термодинамика условных химических реакций, моделирующих процессы структурирования и кристаллизации аморфного кремнезема. II. Функция $G(T)$ как частичная разность удельных скоростей для совокупности нескольких реакций	337
<i>Николаева Л. С., Сыщикова И. Г., Исасва Е. В., Кирьянов Ю. А., Евсеев А. М.</i> Экспертная система математического моделирования химических равновесий «АВТОБИОХИМ»	344
<i>Митлин С. М., Пушкин А. Н., Руденко А. П.</i> О механизме каталитического действия гидроксида калия при окислении алмаза и графита молекулярным кислородом	351

### Физическая химия растворов

<i>Крестов А. Г., Никифоров М. Ю., Керасян Г. А., Альпер Г. А., Колкер А. М.</i> Исследование молекулярной ассоциации в смесях ацетонитрила с диметилформамидом и гексаметилфосфортриамидом методом спектроскопии ЯМР $^1H$	358
<i>Балданов М. М., Танганов Б. Б., Мохосоев М. В.</i> Проверка теории электропроводности на метанольных растворах электролитов	362
<i>Перельгин И. С., Валеева А. А.</i> Ион-ионные и ион-молекулярные взаимодействия в растворах тиоцианата лития в бинарном растворителе этилацетат — пиридин	370
<i>Капинус Е. И., Холоденко Ю. В.</i> Коэффициенты диффузии палладий-тетрафенилпорфина в органических растворителях	375
<i>Виноградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.</i> Особенности ассоциации и гидратации ионов в водных растворах $NaClO_4$	379

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Улицкий А. В., Болдырев А. И.</i> Квантово-химическое исследование взаимодействия донорного допанта с <i>транс</i> -полненом	385
<i>Улицкий А. В., Болдырев А. И.</i> Квантово-химическое исследование автолокализации возбужденных состояний в четных <i>транс</i> -полненом	392
<i>Гулько В. М.</i> Квантово-химическое изучение нуклеофильного замещения функциональных групп на поверхности кремнезема при образовании полимолекулярных адсорбционных комплексов	398
<i>Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С.</i> Ассоциация молекул жидкого диметилсульфоксида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света	410
<i>Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И.</i> Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент — жидкий кристалл. Термодинамические и мезоморфные проявления изотопии	415
<i>Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Лобанова С. А., Койфман О. И.</i> Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент — жидкий кристалл. Нематико-изотропный фазовый переход	420
<i>Вохмин В. Г., Ионова Г. В.</i> Расчет энергий электронных переходов в атомах и ионах актинидов	425



## Физическая химия поверхностных явлений

<i>Найдина И. Н., Бабенкова Л. В., Слободенчук Г. В.</i> Влияние остаточных примесей воды в газе-носителе на термодесорбцию водорода из $\text{LaNi}_5$ и $\text{LaNi}_{4.5}\text{Cu}_{0.5}$ . . . . .	434
<i>Осипов В. В., Риттер А. Я., Янкович В. Н.</i> Особенности тушения кислородом флуоресценции адсорбированных на поверхности кремнезема полиаценов . . . . .	436
<i>Никигин Ю. С., Рощина Т. М., Шония Н. К., Мандругин А. А., Родюнин А. А., Федосеев В. М.</i> Адсорбционные свойства силохрома, модифицированного N- и N, S-содержащими соединениями . . . . .	442
<i>Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.</i> Водородная связь между мостиковыми гидроксильными и молекулами низкоосновных адсорбатов (цеолиты с кислотными гидроксильными) . . . . .	448
<i>Макаревич Н. А., Дигтвиевская Л. В.</i> Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции . . . . .	453
<i>Щербаков Л. М., Самсонов В. М., Новоселов А. Р.</i> Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации . . . . .	459

## Физическая химия процессов разделения.

### Хроматография

<i>Купцевич Ю. Е., Горячева Н. А., Кулигина Н. В., Гулюк Н. Г., Ладур Т. А.</i> Влияние ионов водорода на хроматографическое разделение глюкозы и фруктозы на катионитах в кальциевой форме . . . . .	464
---	-----

### Коллоидная химия и электрохимия

<i>Дежжурнов Н. В., Корнеев А. П.</i> Воздействие ультразвуковых колебаний на электродный потенциал . . . . .	469
---	-----

### Биофизическая химия

<i>Гачок В. П., Гачок И. В.</i> Оптимизация биохимического процесса синтеза тирозина . . . . .	476
--	-----

### Прочие вопросы физической химии

<i>Семенов С. Н., Маслов К. И.</i> Фракционирование в продольном поле . . . . .	483
---	-----

### Краткие сообщения

<i>Азнакаева Э. Г.</i> Процессы переноса в плотных газах и жидкостях . . . . .	489
<i>Васильев В. П., Воробьев П. Н., Дмитриева Н. Г., Яшкова В. И.</i> Стандартная энтальпия образования растворов тетрахлорида германия в концентрированной соляной кислоте . . . . .	491
<i>Родзивилова И. С., Разлеская М. Н., Рабухова Т. О.</i> Расчет адсорбционных равновесий в бинарных растворах карбоновых кислот на цеолитах $\text{CaX}$ . . . . .	494
<i>Зильберман П. Ф., Сагинцев П. А.</i> Спектры электромагнитного излучения, индуцированного полиморфными превращениями . . . . .	496
<i>Кочаров Р. Г., Захаров С. Л., Дракин С. И.</i> Обратный осмос растворов электролитов и гидратация ионов . . . . .	498
<i>Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е., Алесковский В. Б.</i> Механизм химической сборки пленок селенида кадмия на поверхности твердых тел . . . . .	501
<i>Тищенко П. Я., Бунин В. М.</i> Вклад электростатических членов высшего порядка в методе Питцера . . . . .	504
<i>Вигдорovich М. В., Вигдорovich В. И.</i> Кажущиеся порядки гетерогенных процессов, представленных совокупностью параллельных реакций . . . . .	508
<i>Медведевский Ю. Г., Берлин Ар. А.</i> Полимолекулярная адсорбция смеси газов на экспоненциально неоднородной поверхности . . . . .	511
<i>Кулиев С. А.</i> Адсорбция нафталина на платине с различными факторами шероховатости . . . . .	515
<i>Запольский В. В., Колосницын В. С., Депалянин Г. В.</i> Ионная проводимость электролитных систем сшитый трихлорсиланом полиэтиленгликоль — $\text{LiClO}_4$ . . . . .	518

<i>Хоришко С. А., Новиков А. Н., Васильев В. А.</i> Кислотность бензолкарбоновых кислот в среде N-метилпирролидона . . . . .	522
<i>Шатиришвили И. Ш., Закалашвили Г. Н.</i> Варианты расчета числа теоретических тарелок, необходимых для хроматографического разделения . . . . .	527
<i>Васильева Л. Л., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К.</i> Механизм окисления 2,6-диметалнафталина системой кислород – порфиринат марганца – борогидрид натрия . . . . .	528
<i>Протасова Л. В., Гринберг Е. Е., Бессарабов А. М., Макаров В. В., Полянский М. А.</i> Механизм и кинетика реакции синтеза гексаметилдисилоксана . . . . .	533
<i>Иванов В. А., Грязнова З. В., Нефедова А. Р., Орлов Р. Ю., Симакова О. В., Логуткин С. А.</i> Влияние условий синтеза $\text{MoO}_3$ -талюма на его физико-химические свойства и активность в окислительном дегидрировании метанола . . . . .	537
<i>Зиновьев А. Г., Перов А. А., Симонов А. П.</i> Образование возбужденных ионов с двумя атомами углерода при диссоциативной ионизации молекул ацетилена, этилена и этана . . . . .	541
<i>Сенявин В. М., Колесническая А. Ю., Курашнина Г. М., Пентин Ю. А.</i> Колебательные спектры <i>cis</i> - и <i>trans</i> -изомеров перфторбицикло[4.3.0]нонана . . . . .	544
<i>Сазаров Г. Д.</i> Два способа активации реагирующих веществ при каталитических реакциях . . . . .	549
<i>Жаркиз А. А., Ляценко А. К., Харьков В. С., Гончаров В. В., Лиасев А. С.</i> Диэлектрические свойства $\text{D}_2\text{O}$ в СВЧ-диапазоне . . . . .	553
<i>Баранов В. И., Засенкер П. П., Лазарев А. В., Трубиных Д. Н.</i> Вращательное возбуждение димера $\text{Ne}_2$ при рассеянии на атоме неона . . . . .	558
<i>Джаишвили К. Р., Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Цацирадзе А. А.</i> Термодинамические свойства хромитов диспрозия и гольмия . . . . .	560
<i>Базаров И. П., Николаев П. П.</i> Модифицированный вариационный принцип и вычисление свободной энергии . . . . .	563

### Дискуссии

<i>Жданов В. П.</i> Об описании кинетики бимолекулярных реакций на однородной поверхности . . . . .	566
<i>Товбин Ю. К.</i> Об энергии активации скорости бимолекулярной реакции . . . . .	567

### ВЫПУСК 3

<i>Колесов В. П., Сидоров Л. Н.</i> Термохимическая лаборатория Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (к столетнему юбилею) . . . . .	577
--	-----

### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Борисовер М. Д., Столов А. А., Изосимова С. В., Байгалов Ф. Д., Бреус В. А., Соломонов Б. П.</i> Энтальпии специфического взаимодействия хлорэтиленов в органических растворителях . . . . .	594
<i>Васильев В. П., Дмитриева Н. Г., Воробьев П. П., Яшкова В. И.</i> Стандартная энтальпия образования растворов брома . . . . .	600
<i>Хурсин С. Л., Мартемьянов В. С.</i> Термохимия рекомбинации пероксильных радикалов . . . . .	606
<i>Агоян В. А.</i> Исследование равновесных свойств некоторых кетовов в интервале температур 273–473 К и давлений 0,1–156,8 МПа . . . . .	616
<i>Гусев А. И., Ремпель А. А.</i> Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем . . . . .	625
<i>Сытник Н. М.</i> Термодинамическое обоснование выбора оптимального модификатора для условий дуговой сварки . . . . .	634
<i>Эткин В. А.</i> Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов . . . . .	642

### Химическая кинетика и катализ

<i>Абызов А. М., Смирнов Е. П.</i> Исследование взаимодействия $\text{N}_2\text{O}$ с графитом и алмазом в импульсивном режиме . . . . .	652
--	-----

<i>Коробков В. Ю., Калечиц И. В.</i> Кинетика термоллиза пара-замещенных 1,2-диарилэтанов. Влияние заместителей на изменение прочности $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -связи . . . . .	657
<i>Андреев Б. М., Глебова Е. Р.</i> Кинетика изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии активированного угля и цеолита . . . . .	666

### Физическая химия растворов

<i>Липес В. В., Куркчи Г. А.</i> О самоассоциации гидропероксидов . . . . .	672
<i>Стоянов Е. С., Чижевская С. В., Шаронов А. В., Чежмарев А. М.</i> Исследование ассоциатов, образующихся в экстрактах $\text{HNO}_2$ трибутилфосфатом в присутствии $\text{HNO}_3$ методом ИК-спектроскопии . . . . .	677
<i>Чеботарев А. Н., Качан С. В.</i> Потенциометрическое титрование разбавленных водных растворов $\text{HF}$ азотсодержащими органическими основаниями. I. Моноамины . . . . .	682
<i>Чеботарев А. Н., Качан С. В.</i> Потенциометрическое титрование разбавленных водных растворов $\text{HF}$ азотсодержащими органическими основаниями. II. Диамины . . . . .	688
<i>Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И.</i> Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент — жидкий кристалл. Нематические растворы <i>n</i> -нитроанилина . . . . .	694

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Герасимов А. А., Савенков Ю. В.</i> Анизотропное взаимодействие и структурное упорядочение в системе фрагментируемых молекул . . . . .	699
<i>Ермилов А. Ю., Немужин А. В., Степанов Н. Ф.</i> К описанию вертикальных электронных спектров моногалогенидов переходных металлов в рамках модельных представлений . . . . .	707
<i>Сафонов А. А., Багатурьянц А. А.</i> Применение нелокального псевдопотенциала $\text{Ag}$ в молекулярных расчетах . . . . .	712
<i>Мигин А. В.</i> Табулирование потенциальной кривой двухатомной молекулы в неэмпирическом расчете . . . . .	716
<i>Пацаева С. В., Южаков В. И., Васильев С. С.</i> Оптические проявления различных молекулярных форм нейтрального красного в растворах . . . . .	722

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Бельков В. М.</i> Кинетика вакуумной капиллярной пропитки бипористых гранул индивидуальными жидкостями . . . . .	728
<i>Самчук С. А., Козик О. И., Смирнова Н. П., Еременко А. М., Покровский В. А., Чуйко А. А.</i> Особенности взаимодействия хинолина с поверхностью дисперсного диоксида кремния в электронно-возбужденном состоянии . . . . .	736
<i>Давыдов А. А., Итина Г. В., Курина Л. Н.</i> Изучение адсорбции водорода на оксидном $\text{Zn}-\text{Cr}-\text{K}$ -катализаторе синтеза спиртов методами термодесорбции и инфракрасной спектроскопии . . . . .	741

### Физическая химия процессов разделения. Хроматография

<i>Береснев А. Н., Кириевская М. М., Станьков И. Н., Сакодынский К. И., Пегрунин В. А.</i> Аддитивная схема расчета индексов удерживания фосфорорганических соединений . . . . .	747
<i>Стоянова О. Ф., Измайлова Д. Р., Селезнев В. Ф., Углинская В. А., Котова Д. Л.</i> Состояние гидроксигруппировок в ионитных комплексах железа (III) . . . . .	757

### Фотохимия и магнетохимия

<i>Березин В. М., Демченко Ю. Б., Карих П. И.</i> Влияние постоянного магнитного поля на скорость испарения халькогена из $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ . . . . .	764
---	-----

<b>Кузнецов И. А.</b> , Станиславский О. Б. Электропроводность тРНК: расчет констант диссоциации и предельных электропроводностей рибонуклеатов щелочных металлов . . . . .	770
---	-----

Прочие вопросы физической химии

Демяк А. И., Вараксин Н. А., Трузачев Г. В., Смыслов П. А., Костровский В. Г. Давление водяного пара сухой эмульсии вода — полидиметилсилоксан, стабилизированной твердыми частицами аморфной окиси кремния . . . . .	779
Казаков Н. В., Казначеев А. В., Солин А. С. Вязкоупругие свойства нематика в системе дисульфондантрон — вода . . . . .	783

Краткие сообщения

Альпер Г. А., Куликова Е. Ю., Сидорычева А. В., Крестов Г. А. Использование теории масштабных частиц для расчета некоторых термодинамических параметров в растворе . . . . .	789
Ниженко В. И., Флока Л. И., Хилая Г. П. Состав и свойства поверхности двойных металлических расплавов железа, кобальта и никеля с оловом . . . . .	794
Семеновская Т. Д., Шелетюк Л. В., Калинин А. И. Влияние равновесных факторов на кинетику обмена ионов в системах $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{H}^+$ — слабодиссоциирующий ионит . . . . .	795
Цаплев Ю. Б. Хемилюминесценция в кислой среде . . . . .	799
Хольманский А. С., Кологидло Н. В., Ружанцев Б. М., Будилова И. Ю., Дюмаев К. М. Поверхностная активность диацетиленов и электропроводность пленки Ленгмюра — Блоджетт кадмиевой соли нонакозадин-10,12-карбоновой кислоты . . . . .	803
Лозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П. Влияние предварительного ионного облучения кремния на состояние системы $\text{Si}(100) - \text{H}_2\text{O}$ в интервале 300 — 1000 К . . . . .	806
Кужель Л. М., Лебедев Н. И., Михаленко П. И., Ягодновский В. Д. Кондуктометрическое изучение хемосорбции метана на пленках никеля, модифицированных кислородом и серой . . . . .	816
Демин С. Н., Абросянов Б. Г., Колкер А. М. Расчет неаддитивного вклада в избыточную свободную энергию растворов сильных электролитов . . . . .	812
Иевский О. А., Русаков А. И., Филиппова Т. П., Миронов Г. С. Электронные спектры поглощения ароматических соединений с амидными связями. Орбитальная природа и структура возбуждения . . . . .	816
Касимов Н. С., Сысоев В. М. Масштабное преобразование фазового пространства и интегральные уравнения для радиальной функции распределения . . . . .	819
Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Казимирчик Н. В., Котельникова Т. А. Энтальпии образования некоторых полициклических углеводородов . . . . .	824
Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Кирик В. П., Тараканова А. В. Энтальпии образования некоторых ненасыщенных циклических углеводородов . . . . .	828
Шейкин М. С., Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Смирнова Н. Н., Камелова Г. П., Климов К. И., Зорин А. Д. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции трипропилалюминия и диизобутилгидрида алюминия . . . . .	831
Кужель Л. М., Мизиленко И. И., Ягодновский В. Д. Адсорбция водорода на никель-серебряных пленках . . . . .	837
Киселев В. В., Панкина Г. В., Чернавский П. А., Лукин В. В. Применение термоманнитного анализа для исследования системы $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ . . . . .	839
Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Павлюченко А. И., Смирнова Н. И. Рентгеноструктурные параметры нематической фазы некоторых производных пиридина и 5,6,7,8-тетрагидрохинолина . . . . .	842

Методы и техника физико-химических исследований

Рожь И. П., Лепешкин А. М., Рошин Б. Д., Мушин А. Д., Гурьянова Е. Н. Жидкостной калориметр с пьезокварцевым преобразователем. Теплоты образо-	
--	--

вания комплексов бромистого алюминия и треххлористого галлия с кетонами . . . . .	846
---	-----

### Дискуссии

Вейцман Э. В. О поверхностном натяжении твердых тел . . . . .	850
---	-----

### Письма в редакцию

Бережин Г. И. Описание чистых жидкостей на основе теории полимолекулярной адсорбции БЭТ . . . . .	853
---	-----

### Рецензии

Грязнов В. М. Рецензия на книгу «Энергетика, механизм и динамика ферментативного катализа» . . . . .	855
Зорин Э. М. Рецензия на книгу Б. В. Дерягина «Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок» . . . . .	856

### ВЫПУСК 4

Божковой В. А., Морозова Ю. В., Бажулина Н. П., Чехов В. О. Электронное строение и спектроскопические свойства 4-тиоурацила и 6-тиогуанина . . . . .	865
Болталкина О. В., Борщевский А. Я., Сидорова Л. П. Термохимия газообразных фторидов хрома и их отрицательных ионов . . . . .	884

### Химическая термодинамика и термохимия

Красноперева А. П., Керн А. П. Термохимия растворов перхлората натрия в водных смесях этиленгликоля и диэтиленгликоля . . . . .	900
Зайцев А. Л., Ноговицын Е. А., Зайчиков А. М., Железняк Н. И., Крестов Г. А. Об избыточных термодинамических функциях в системе вода – гексаметилфосфортриамид . . . . .	906
Васильева И. А., Рогацкий А. Л., Томберг С. Э. О термодинамических свойствах цирконатов кальция в модели с кулоновским взаимодействием точечных дефектов . . . . .	914
Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д. Определение энтальпий образования ионов $\text{CoO}_2^-$ и $\text{NiO}_2^-$ методом ионно-молекулярных равновесий . . . . .	919
Болталкина О. В., Борщевский А. Я., Сидоров Л. Н., Челурных В. Н. Энтальпия образования аниона $\text{TiF}_6^-$ в газовой фазе . . . . .	928

### Химическая кинетика и катализ

Кондрашева В. С., Ненадова Г. А., Палишкина Н. В., Саввин Н. И., Ягодовский В. Д. Кинетика восстановления серебряных центров в бромиде серебра . . . . .	934
--	-----

### Физическая химия растворов

Герасимов А. А., Герасимчук Л. И. Ориентационное упорядочение бинарных мезоморфных систем . . . . .	941
Ивашкевич А. И., Костынюк В. И. Процессы ассоциации в системе бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония – бензол . . . . .	948
Шишкин А. В. Функция стабильности многокомпонентного ассоциированного раствора. Расчет для системы Ge – Te . . . . .	954

### Строение вещества и квантовая химия

Гольдштейн И. П., Хамаганова Л. Д., Федотов А. П., Домнина Е. С. Электронодонорная способность и кватернизация соединений ряда азолов . . . . .	959
---	-----

<i>Антина Е. В., Чернышев Д. В., Вьюгин А. И., Кулимич В. П., Баранников В. П., Крестов Г. А.</i> Особенности сольватации тетрафенилтетрабензопорфина и его металлоаналогов . . . . .	964
<i>Брезгунов А. Ю., Воробьева Г. А., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С.</i> Парамагнетизм и структура углей. Исследование методами ЭПР 2-мм диапазона и электронного спинового эха . . . . .	969
<i>Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Малиновская Т. В.</i> Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. I. Методика оценивания . . . . .	979
<i>Шимулис В. И., Садовская Н. Г., Чертков А. А., Малиновская Т. В.</i> Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. II. Вычислительный эксперимент . . . . .	984
<i>Вайман Г. Е., Местечкин М. М.</i> Появление первой нелинейной восприимчивости в $\pi$ -электронных системах под влиянием заместителей . . . . .	990

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Селезнев В. Ф., Котова Д. Л., Амелин А. Н., Загородний А. А.</i> Межмолекулярные взаимодействия в системе тирозин — анионит АВ-17 . . . . .	996
<i>Абрамзон А. А., Григорьев С. Н., Макагонова Н. Н.</i> Поверхностное натяжение бинарных смесей органических жидкостей . . . . .	1001
<i>Камнев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.</i> Фронтальная неравновесная динамика ионного обмена при учете лимитирующего влияния продольного квазииндиффузионного массопереноса . . . . .	1008
<i>Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Караман В. Б., Копылова В. Д., Юрченко Н. И., Фролова Е. Н.</i> Влияние предварительной обработки на комплексообразующую способность и структуру амфолита АНКБ-50, содержащего ионы $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ . . . . .	1023
<i>Султанов М. Ю., Альгшель И. С.</i> Исследование окисления СО на оксиде меди методом электропроводности . . . . .	1028
<i>Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н.</i> Моделирование адсорбции бинарных растворов Ag — Kг в узких порах графита . . . . .	1034

### Фотохимия и магнетохимия

<i>Джабиев Т. С., Усков А. М.</i> Фотокаталитическое восстановление диоксида углерода в суспензиях полупроводниковых материалов . . . . .	1039
---	------

### Биофизическая химия

<i>Козлов А. Г., Кузнецов И. А.</i> Вторичная структура полирибогуаниловой кислоты и изоионных растворах: кислотно-основные свойства и спектры кругового дихроизма . . . . .	1047
<i>Надточенко В. А., Рубцов И. В.</i> Кинетика рекомбинации радикалов феофитина а и аскорбата в суспензии липосом . . . . .	1057

### Краткие сообщения

<i>Виноградский А. Г., Москалев П. Н., Сидоров А. Н.</i> Спектральное исследование свойств катионных солей дифталоцианинового комплекса гафния . . . . .	1064
<i>Рыскалцева А. К., Абрамова Г. В., Нуразметов Н. Н., Еркасов Р. Ш.</i> Термохимия N,N'-ацетилметилкарбамида и N,N'-диметилбензамида . . . . .	1068
<i>Сколис Ю. Я., Ковба М. Л., Храмова Л. А.</i> Электрохимическое исследование кислородной нестехиометрии соединений в системе Sr — Cu — O . . . . .	1070
<i>Илатовский В. А., Комиссаров Г. Г.</i> Светонасыщение в реакции восстановления кислорода на поверхности фотокатода с тонкой пленкой фталоцианина цинка . . . . .	1075
<i>Чергилин Г. В., Серебрянников Л. В., Шевельков В. Ф.</i> ИК- и КР-спектры изомеров $\text{Al}_2\text{O}_3$ в матрицах из аргона . . . . .	1078
<i>Агеев Е. П., Смирнов В. С.</i> Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Водные системы . . . . .	1081
<i>Агеев Е. П., Смирнов В. С.</i> Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Неводные системы . . . . .	1085

<i>Агеев Е. П., Смирнов В. С.</i> Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Экспериментальное исследование механизма	1090
<i>Колпаков А. В.</i> Механизм электризации жидкости при дроблении	1095
<i>Аринович Г. Л.</i> Анализ строения адсорбционных растворов неэлектролитов на основе разложения термодинамических функций в ряд по избыточной плотности	1097
<i>Жим С. М., Агашкин О. В.</i> Конформационный состав изотопомеров N-метил ( $D_0$ , $D_1$ , $D_2$ , $D_3$ )-аминов	1100
<i>Нижегородов Н. И., Зволлинский В. П.</i> Влияние структурных факторов на параметры флуоресценции и константу интеркомбинационной конверсии в молекулах с бифенильной основой	1103
<i>Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н.</i> О влиянии радиуса пор на электропроводность воды, адсорбированной пористыми стеклами	1106
<i>Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.</i> Кинетические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. I. Локальная структура фазовых диаграмм в окрестности критических точек в случае однократного вырождения матрицы устойчивости	1109
<i>Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.</i> Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. II. Локальная структура фазовых диаграмм в окрестности критических точек в случае полного вырождения матрицы устойчивости	1115
<i>Реаницкий Л. А.</i> Вычисление энтальпии образования новых оксидных сверхпроводников	1119
<i>Товбин Ю. К., Богяков Е. В.</i> К расчету проницаемости неоднородных мембран	1120
<i>Степанов А. Г., Зудин В. Н., Лидолобов В. А.</i> Исследование ацильной природы комплекса $[(PPh_3)_2Pd(COCH_2CH_3)]^+$ в растворе с использованием гетероядерного $^{13}C$ - $\{^1H\}$ эффекта Оверхаузера	1123
<i>Шевелева И. В., Зрянина Н. В., Войт А. В.</i> Адсорбция фенолов из водных растворов на полиаризованных углеродных волокнах	1127
<i>Селезнев В. Ф., Чиканов В. П., Ловчиновская Т. А., Киселев Ю. И., Ковалева Т. А.</i> Изучение сорбции адеозинтрифосфата анионитом АВ-17-2П	1131
<i>Варакин В. Н., Симонов А. П.</i> УФ-лазерная химия диметилкадмия, адсорбированного на кремнии	1137
<i>Кичапина Т. В., Князева Е. М., Курина Л. П., Шилалева Л. П., Долинская С. В.</i> Взаимодействие углеводородов с поверхностью цеолитсодержащего катализатора крекинга	1142
<i>Разанцева С. В., Давыдов Р. М.</i> Каталитическая активность супероксиддисмутазы в системах обращенных мицелл	1145

#### ВЫПУСК 5

<i>Полторак О. М., Чухрай Е. С., Веселова М. И.</i> О полифункциональности щелочных фосфатаз. I. Каталитическая функция	1153
<i>Чухрай Е. С., Полторак О. М., Веселова М. И.</i> О полифункциональности щелочных фосфатаз. II. Рецепторная и транспортная функции	1169

#### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Лыгин С. А., Москвин П. П., Пшеничников Е. В., Саенко И. В.</i> Равновесия кристалл – расплав – газ в области образования шпинели системы цинк – марганец – железо – кислород. I. Анализ фазовых равновесий в исходных бинарных системах	1179
<i>Лыгин С. А., Москвин П. П., Пшеничников Е. В., Саенко И. В.</i> Равновесия кристалл – расплав – газ в области образования шпинели системы цинк – марганец – железо – кислород. II. Фазовые равновесия в ферритообразующих трехкомпонентных твердых растворах системы цинк – марганец – железо – кислород	1184
<i>Горовиц Б. И., Соколов В. А., Маркузин Н. П.</i> Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. III. Форма бинодалей и расположение нод	1190
<i>Горовиц Б. И., Маркузин Н. П., Соколов В. А.</i> Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. IV. Форма бинодали и спинодали в критической точке в случае однократного вырождения матрицы устойчивости	1197

## Химическая кинетика и катализ

- Ищенко О. В., Алексеева Н. В., Жданова К. П., Шмидт Ф. К.* Механизм взаимодействия оксида углерода с Со-цеолитными катализаторами . . . . . 1209
- Денисова Т. Г., Денисов Е. Т.* Термодинамические и кинетические характеристики прямой и обратной реакций *трет*-бутоксильного радикала с рядом углеводородов . . . . . 1208
- Саков Д. М., Липсон А. Г., Саунин Е. И., Кузнецов В. А., Громов В. В., Топоров Ю. П.* Активные центры на поверхности сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  . . . . . 1214

## Физическая химия растворов

- Васильев В. П., Гаравин В. Ю., Ибрагим Б.* Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах гидразидов изоникотиновой и бензойной кислот . . . . . 1221

## Строение вещества и квантовая химия

- Валькова Г. А., Королькова Н. В., Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Разношинский А. И., Южаков В. И., Щербо С. Н., Шигорин Д. Н.* Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний и процессы их дезактивации в ряду производных акридона и фенантридона . . . . . 1227
- Капинус Е. И., Холоденко Ю. В.* Механизм влияния температуры на триплет-триплетный перенос возбуждения от Pd-тетрафенилпорфина к азаулену в твердых растворах . . . . . 1234
- Курьчи Г. А., Иогансен А. В.* Водородные связи диазолов. Спектроскопическое исследование . . . . . 1240

## Физическая химия поверхностных явлений

- Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* О теоретических моделях динамики неэотермической адсорбции смесей . . . . . 1249
- Дворецков Г. А., Кузнецова Е. Н., Оглоблина М. О., Фролов Ю. Г.* Адсорбция воды и спиртов на цеолитоподобном фосфате алюминия . . . . . 1257
- Ашкинази Л. А., Дедков А. Ф.* Метод дискретного моделирования процессов на поверхности и его применение к оксидному катоду . . . . . 1265
- Ступин Д. Ю., Стративная О. С.* Сорбция  $SO_2$  клатратными гидратами фталатов тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония . . . . . 1271
- Ступин Д. Ю., Стративная О. С.* Сорбция  $SO_2$  клатратными гидратами бромидов и ацетата тетрабутиламмония . . . . . 1276
- Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Разманова Т. А., Симанович Е. А.* Определение удельной поверхности порошков  $\gamma-Fe_2O_3$  из изотерм адсорбции простых газов . . . . . 1282

## Физическая химия процессов разделения.

### Хроматография

- Гусева Л. И., Пастушенко В. Г., Никитин Ю. С., Криволапов С. С.* Влияние полярных добавок в элюент на удерживание ароматических поликарбонновых кислот . . . . . 1288
- Джумаев А. Р., Березкин В. Г.* Влияние адсорбционных явлений в капиллярной хроматографии на определение теплот растворения летучих соединений в карбоваксе 20M . . . . . 1296

## Биофизическая химия

- Станиславский О. Б., Давыдова О. В., [Кузнецов И. А.]* Электропроводность ТРНК: сопоставление с теорией Маннинга . . . . . 1300

## Прочие вопросы физической химии

- Абдулагатов И. М., Расулов С. М., Абдурахманов И. М.* Динамические свойства *n*-пентана вблизи критической точки жидкость – газ . . . . . 1306



<i>Николов О. Т., Жилякова Т. А.</i> Измерение комплексной диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков с большими потерями . . . . .	1312
<i>Поляков В. Б.</i> Квантово-статистическое рассмотрение метода изотопических чисел связей . . . . .	1317
<i>Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Еременко О. Я., Цариченко С. Г., Навцена В. Ю., Иабин А. Б.</i> Концентрационные пределы распространения пламени в парогазовых смесях на основе галогенуглеводородов . . . . .	1327
<i>Логинов А. Ю., Вишнецкая М. В., Воскобойников Т. В., Косолапова А. П., Иконников И. А.</i> Формирование различных состояний железа в феррисиликатах. I. Изучение Na-форм пентасилов методом ЭПР . . . . .	1332
<i>Березин М. В., Зацепина Г. Н., Киселев В. Ф., Салецкий А. М.</i> Вода и лед как реверсивные информационные среды . . . . .	1338
<i>Агеев Е. П., Вершубский А. В., Смирнов В. С.</i> Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Расчет динамики микропор . . . . .	1345

### Краткие сообщения

<i>Благов А. В., Чернышев Д. В., Ангина Е. В., Вьюгин А. И., Крестов Г. А.</i> Термохимия растворения и специфической сольватации марганец(III) тетрафенилпорфина . . . . .	1352
<i>Миллер В. И., Демидов В. П., Булаков Н. Н.</i> Влияние фазового перехода металл - полупроводник на поверхностную энергию диоксида ванадия . . . . .	1354
<i>Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.</i> Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. I. Полярные производные пиридина . . . . .	1356
<i>Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Карамышева Л. А., Гайванов Р. Х.</i> Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. II. Полярные производные циклопентана и циклогексана . . . . .	1359
<i>Петренко А. Н.</i> Анализ пространственной делокализации возбужденных электронных состояний карбонильной группы . . . . .	1362
<i>Дерябкин В. Н., Пушкин А. Н., Рассомакин В. В., Руденко А. П., Тапраева Ф. М., Трухан Э. М.</i> Электрофизические свойства химически модифицированной алмазной поверхности . . . . .	1364
<i>Лось Г. П., Зиновьев О. И., Савицкий А. А., Скорородов И. И., Маргулис М. А.</i> Кинетические исследования звукохимических реакций. Синтез пентаметилпентафенилциклопентасилана . . . . .	1368
<i>Иягернес С. В.</i> О полиморфном превращении графитоподобного нитрида бора в кубический . . . . .	1373
<i>Суворов Б. А.</i> О внешних вакантных орбиталях в положительных ионах двухатомных молекул . . . . .	1375
<i>Руссеева О. А., Масрюков В. С., Христенко Л. В., Пенгин Ю. А.</i> Строение молекулы диметилхлорметоксисилана по данным газовой электронографии . . . . .	1377
<i>Безишев И. Р., Смирнов С. Ю.</i> Воспламенение газовых смесей гексафторпропилена и кислорода при воздействии ультрафиолетового света . . . . .	1381
<i>Левкин А. В., Жилов В. И., Марокин О. В., Демин С. В.</i> Изотопный эффект лития при экстракции LiCl изоамиловым спиртом . . . . .	1384
<i>Коротченко М. В., Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М., Топоров Ю. П.</i> Образование поверхностных $\pi$ -комплексов при механическом воздействии на систему NaCl - поливинилхлорид . . . . .	1385
<i>Юзневич Г. В., Жогина В. В., Райхштаг М. М.</i> Природа водородной связи . . . . .	1388
<i>Дадашова Е. А., Ягдовская Т. В., Харламов А. Н., Лукин В. В.</i> Удаление органических темплатов из цеолитов типа ZSM-5 в тлеющем разряде кислорода . . . . .	1391
<i>Агякшева Л. Ф., Курицына Г. В., Чухрай Е. С., Полторацк О. М.</i> Диссоциативная термомоноактивация щелочной фосфатазы в различных условиях . . . . .	1395
<i>Бушелев С. Н., Рубайло В. Л.</i> Квантово-химический анализ структуры циклогексенилпероксида и его комплекса с ванадием . . . . .	1398
<i>Каюев С. А., Шейнин В. Б., Березин Б. Д.</i> О механизме восстановления щелочами тетрафенилпорфиринового комплекса марганца(III) в неводных растворителях . . . . .	1401
<i>Калиновский И. О., Богачев Ю. С., Лещева А. А., Позорелов В. В., Шапегько Н. Н., Гельбштейн А. И.</i> Изучение механизма реакции окислительного карбонилирования бензола методами ИК- и ЯМР- <sup>13</sup> C-спектроскопии . . . . .	1404
<i>Ефанов А. Л., Ефанов Л. Н., Сагырева С. В.</i> Влияние хлоридов щелочных металлов на спектры водных растворов <i>n</i> -нитроанилина . . . . .	1406

<i>Шарилова З. М., Касенов Б. К., Бухарицын В. О.</i> Теплоемкость и термодинамические функции арсенатов натрия в интервале 223–700 К . . . . .	1408
<i>Мишустин А. И., Товмаш Н. Ф., Платотник А. В.</i> Стандартный химический потенциал катиона лития в 2-метилтетрагидрофуране . . . . .	1411
<i>Май Н. И., Абулясова Л. К., Джумакаев К. Х.</i> Структура гидратированных активных центров анионита АВ-17-8 . . . . .	1413
<i>Лотник С. В., Казаков В. П., Калинина В. М.</i> Влияние режима кристаллизации переохлажденных водных растворов $H_2SO_4$ на состав образующейся твердой фазы . . . . .	1416
<i>Латышев В. В., Гурьянов В. Г., Аслидинова М. Ю., Чоловян Н. И., Миронова Г. И.</i> Водородстимулированное проникновение примесей через мембраны из палладиевых сплавов . . . . .	1419
<i>Гребенников С. Ф., Брайнин Л. Б., Грачева Н. Н., Мурзинов А. В.</i> Термодинамика и механизм сорбции водяного пара пленками на основе желатина . . . . .	1422
<i>Сафонов В. В.</i> Механизм стабилизации окислительных систем и научный подбор стабилизаторов . . . . .	1425
<i>Костюк Б. Г.</i> Энтальпии растворения иодатов натрия, калия, рубидия и цезия в воде при 298,15 К . . . . .	1427
<i>Костюк Б. Г.</i> Энтальпии образования иодат-иона и кристаллических иодатов щелочных металлов при 298,15 К . . . . .	1430
<i>Годунов И. А., Бадави М., Кузнецова Т. С., Татевский В. М.</i> Вибронные спектры поглощения и конформационный анализ молекул циклопропанкарбонových соединений . . . . .	1431

### Рецензии

<i>Арсланов В. В.</i> Рецензия на книгу «Частицы на поверхностях. Идентификация, адгезия и удаление» . . . . .	1434
<i>Львов Ю. А.</i> Рецензия на книгу Потапова А. А. «Диэлектрический метод исследования вещества» 1990 г. . . . .	1434

### ВЫПУСК 6

#### Материалы V Всесоюзного совещания «Радиационные гетерогенные процессы» Фоторадиационные процессы

<i>Пацера С. В., Плаченев Б. Т.</i> Первичные продукты радиолиза монокристаллов галогенидов серебра . . . . .	1441
<i>Плаченев А. Б., Плаченев Б. Т., Смирнова И. И., Котов Г. В.</i> Особенности фотостимулированного разложения пленки поливиниловый спирт – $H[AuCl_4]$ на границе зоны экспонирования (эффект окантовки) . . . . .	1447
<i>Аракелян В. С.</i> Сенсibilизация галогенмедных фотографических эмульсий тиосульфатным комплексом серебра . . . . .	1454
<i>Власов А. П., Суровой Э. П.</i> Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия – алюминий в поле излучения . . . . .	1465
<i>Гузенко А. Ф., Колесников Л. В.</i> Адсорбция модификаторов на поверхности микрокристаллов $AgBr$ . . . . .	1470
<i>Диамант Г. М., Колбасов С. В.</i> Влияние фотохимической реакции в азиде серебра на фотопроводимость и фотoluminesценцию . . . . .	1475
<i>Ершник В. И., Фокин Е. П., Волков А. И., Андреева Т. А., Клименко Л. С., Долгих Ю. К., Симоженко А. Ф.</i> Сравнительное изучение фотохромных свойств 1-арилоксиантрахинонов в полимерных пленках . . . . .	1479
<i>Резников В. А., Кежа Т. Э., Каргужанский А. Л.</i> Фотоиндуцированные структурные изменения и формирование металлической фазы в иодиде серебра . . . . .	1485
<i>Латышев А. Н., Волошина Т. В., Каплун Л. Я., Клюев В. Г., Кушнир М. А., Малая Л. Я., Марков А. В., Силаев Е. А.</i> Фотохимически активные поверхностные центры галогенсеребряных микрокристаллов . . . . .	1491
<i>Милешин И. В., Колесников Л. В., Федоров Г. М.</i> Энергетические характеристики гетероконтактов на основе галогенидов серебра . . . . .	1498
<i>Шандаков С. Д., Москвинов В. А.</i> Исследование превращений в светочувствительных системах по каталитической активности продуктов фотолиза . . . . .	1504

## Радиолиз твердого тела и гетерогенных систем

<i>Невострев В. А., Пак В. Х., Банков С. И.</i> Передача заряда по кристаллической решетке нитратов натрия и калия	1508
<i>Головей А. Д., Семенов С. В., Подгорнова Т. В., Сафонов Ю. Н., Исаенко Л. И.</i> Особенности радиационно-химического разложения монокристаллов $\alpha$ -LiIO <sub>3</sub> в широком интервале поглощенных доз	1511
<i>Пугачев В. М., Халиуллин Р. Ш., Хисамов В. А.</i> Получение и фотолиз твердых растворов и двойных солей перхлоратов щелочных металлов	1517
<i>Рябыз С. М., Холодковская Н. В.</i> Расслоение на реакционные зоны кристаллов инициирующих взрывчатых веществ в поле излучения	1522
<i>Цопов Ю. С., Дзюбенко Ф. А.</i> Рекомбинационно-излучательные и эмиссионные процессы при радиолизе нитратов и хлоратов натрия, калия	1529
<i>Френкель Т. Ю.</i> Электронная структура ионов ступени на (001) поверхности MgO	1534
<i>Журиленко Л. Н., Саунин Е. И., Громов В. В.</i> Центры коллоидного лития в Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> и Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1541
<i>Суровой Э. П., Захаров Ю. А., Грибанова Т. И., Власов А. П.</i> Термостимулированное газовыделение из фоточувствительных систем азид таллия — металл	1547
<i>Картужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резникова В. А., Бармасов А. В.</i> Перекристаллизация в твердой фазе под действием света	1552
<i>Минаев С. М., Захарова Л. В., Минаева Г. Г.</i> Воздействие сильного электрического поля на радиационные процессы разрушения и коагуляции электронных центров в нитевидных щелочно-галогенных кристаллах	1558
<i>Говорков А. Т., Волгонская Л. И., Баннова Е. А.</i> Радиолиз полимерных нитроэфиров	1562
<i>Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А.</i> Спектральные проявления собственных дефектов широкозонных оксидов в фотостимулированных поверхностных реакциях	1568
<i>Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замаев К. И.</i> Процессы туннельной гибели радиационных дефектов в высокодисперсных диэлектрических оксидах	1575
<i>Ганашев Ю. Ю., Прокопьев С. И., Аристов Ю. И., Пармон В. Н.</i> Эндотермические каталитические реакции в поле излучения ускорителя электронов	1592
<i>Жванов Ф. И., Урбан Н. А.</i> Влияние электрического рельефа поверхности на закономерности фотондуцируемых превращений в нитевидных кристаллах азида свинца	1598

### Радиационно-стимулированные адсорбционные явления

<i>Александров А. Б., Бычков А. Ю., Вальв А. И., Петрик Н. Г., Седов В. М.</i> Радиолиз адсорбированных веществ на поверхности оксидов	1604
<i>Смолянский А. С., Жданов Г. С., Клайншпонт Э. Р., Милинчук В. К.</i> Радиационно-индуцированные структурные изменения в процессе сорбции низших алифатических спиртов полиметилметакрилатом	1609
<i>Нестерук М. В., Рябыз С. М.</i> Роль воды, адсорбированной на внешней поверхности кристалла, в радиолизе азида свинца	1615
<i>Рябчук В. К., Бурукина Г. В.</i> Фотофизические процессы возбуждения конных кристаллов при фотосорбции и фотокатализе	1621

### Краткие сообщения

<i>Левкин А. В., Цивадзе А. Ю., Басманов В. В., Демин С. В.</i> Коэффициенты разделения изотопов магния при экстракции Mg(SCN) <sub>2</sub> с помощью бензо-15-краун-5	1634
<i>Лукашенко В. Н., Галиаскаров Ф. М.</i> Описание кинетики сложной химической реакции при неполной информации о векторе концентраций	1636
<i>Петренко А. Н.</i> Асимптотический расчет межмолекулярных обменно-резонансных взаимодействий	1640
<i>Скутару Ю. В., Сычев А. Я.</i> Катализ окисления редуктона триозы. I. Окисление редуктона кислородом в присутствии ионов Fe <sup>2+</sup> в кислой среде	1642
<i>Сычев А. Я., Скутару Ю. В.</i> Катализ окисления редуктона триозы. II. Окисление редуктона реактивом Фентона	1645
<i>Дорожкин С. В., Николаев А. Л.</i> Экспериментальное определение скоростей роста эпитаксиальных кристаллов на растворяющейся подложке	1648
<i>Жайцева И. А., Жаркова Н. Я., Дзюбенко Н. Г.</i> Изучение термодинамических характеристик пленок диоксида циркония методом электродвижущих сил	1651

<i>Панаева Т. Д., Красноперова А. П., Лебедева Л. Т.</i> Растворимость и термодинамические характеристики растворения перхлората цезия в смесях 1,2-пропиленгликоля с водой . . . . .	1653
<i>Ведерникова И. И., Магомедбеков Э. П., Андреев Б. М., Крупенченко А. В., Королев А. В.</i> Изотопные эффекты в системе гидрид $ZrCr_2-H_2$ . . . . .	1657
<i>Хименко М. Т., Карпушина С. А.</i> Энергия неспецифических взаимодействий разнородных молекул в бесконечно разбавленных растворах неэлектролитов . . . . .	1660
<i>Цхай В. А.</i> Конфигурационная энтропия нестехиометрических кубических карбидов ванадия и ниобия . . . . .	1663
<i>Суворова Б. А.</i> Внешние вакантные орбиты атомов и энергия стабилизации перфторсоединений . . . . .	1665
<i>Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Малых О. А., Ковалева Н. В.</i> Адсорбционные свойства углеродных материалов на основе гидратцеллюлозы . . . . .	1668
<i>Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П., Градил И., Шевц Ф., Мароушек В.</i> Исследование химии поверхности полимерных сорбентов методом обращенной газовой хроматографии . . . . .	1671
<i>Чернавский П. А., Киселев В. В., Курпин А. П., Греченко А. Н., Баранова Л. И., Лукин В. В.</i> Особенности восстановления водородом оксидов железа, нанесенных на силикагель . . . . .	1673
<i>Белая В. В.</i> Вычисление вращательной вязкости и температуры стеклования нематических жидких кристаллов методом инкрементов . . . . .	1679
<i>Петрунькин С. П., Тростин В. Н.</i> Диффузионно-усредненная структура водных растворов нитрата рубидия . . . . .	1684
<i>Шиняев В. И., Юрасова Т. А., Егорова Г. В., Попович М. П.</i> Ультрафиолетовый фотолиз озono-фреоновых смесей . . . . .	1686
<i>Цурикова М. В., Константинов Н. Ю., Тищенко Э. А., Громов В. В.</i> Влияние атмосферы на деградацию $Bi$ -содержащей ВТСП-керамики при электронном облучении . . . . .	1689
<i>Чукин Г. Д.</i> Блочное строение цеолитов . . . . .	1691
<i>Паталага А. Е.</i> Энергия двойной $C=C$ -связи и электронная структура карбеновых продуктов ее гомолиза . . . . .	1695
<i>Березовский Г. А., Бурзанов Г. С., Ильясов С. Ш., Кольчугина Н. Б., Чистяков О. Д., Пауков И. Е., Тагаев А. Б.</i> Теплоемкость тулия в интервале от 8 до 325 К . . . . .	1698
<i>Корнилов Н. И., Мартынов С. А., Корнилова Е. Н.</i> Массоперенос в ионных расплавах . . . . .	1703
<i>Сазаров Г. Д.</i> О трех энергетических механизмах в катализе . . . . .	1707
<i>Маерин А. А., Коробов М. В., Андреева Т. Э., Сидоров Л. Н.</i> Средство к электрону $P_4O_{10}$ . . . . .	1711
<i>Мартынюк М. М.</i> Обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . .	1716

#### Дискуссия

<i>Серпинский В. В., Якубов Т. С.</i> Что же такое теория объемного заполнения микропор? . . . . .	1718
--	------

#### Рецензии

<i>Шилов А. Е.</i> Рецензия на книгу Н. М. Эмануэля, Г. Е. Заикова, В. А. Крицмана «Цепные реакции. Исторический аспект» . . . . .	1723
--	------

#### ВЫПУСК 7

<i>Чижков В. П., Стерхов Н. В., Забокрицкий М. П., Горячко Ю. В., Варивончик Э. А.</i> Общая теория разделения и хроматография . . . . .	1729
<i>Победимский Д. Г., Кирпичников П. А.</i> Регуляция химических процессов антиоксидантами. Методологические подходы и их реализация . . . . .	1745

#### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Бурмистров В. А., Александрыйский В. В.</i> Термодинамика растворения ацетонитрила и нитрометана в нематических жидких кристаллах . . . . .	1754
--	------

<i>Киселев В. Ф., Нигметова Р. Ш., Болотова О. Н.</i> Исследование расслаивающихся сплавов систем ртуть – галлий – олово и ртуть – галлий – цинк $\gamma$ -методом . . . . .	1759
<i>Дуров В. А.</i> Термодинамика неидеальных смесей ассоциатов и избыточные функции растворов неэлектролитов . . . . .	1766
<i>Баланкин С. А., Соколов В. С.</i> Влияние взаимодействия дефектов на устойчивость конгруэнтного испарения соединений . . . . .	1778
<i>Ярым-Агаев Н. Л., Матаиенко В. Г.</i> Расчет состава пара в двухкомпонентных системах при повышенных давлениях по $p$ - $x$ -данным . . . . .	1783

### Химическая кинетика и катализ

<i>Щеголева Л. Н., Счиснев П. В.</i> Распад анион-радикалов фторированных бензонитрилов. Квантово-химический анализ . . . . .	1789
<i>Малеваный М. С., Вайда М. С., Чернов В. П., Глазункова Г. И., Колесникова С. А., Семенович Е. М., Ефремов Е. М.</i> Механизм процесса образования полисульфидов натрия . . . . .	1798
<i>Давыдов А. А.</i> ИК-спектроскопическое установление спилловера углерод-кислородных частиц при взаимодействии пропилена с $V_2O_5/Al_2O_3$ . . . . .	1803

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Устинов А. Ю., Аюпкин М. Е.</i> Фотоэлектронные спектры и электронная структура $\text{tris-}\beta$ -дикетонатов алюминия, хрома и железа . . . . .	1811
<i>Климов В. Д., Мамченко А. В., Набиев Ш. Ш., Суханов Л. П.</i> Получение и стабилизация амино- и иминорадикалов в матрице аммиака: эксперимент и квантово-химический расчет . . . . .	1819
<i>Петров А. Н., Альпер Г. А.</i> Процессы ассоциации в системе диметилформамид – хлороформ . . . . .	1826
<i>Сербиновская Л. В., Ким С. М., Мулдагалиев Х. Х., Агашкин О. В.</i> Интерпретация колебательного спектра триметиламина с учетом конформационных особенностей . . . . .	1831
<i>Сузороков А. А., Пономарев О. А., Брусильцев Ю. Н., Мигина В. Г.</i> Структурно-орбитальный анализ электронных переходов в спектре поглощения 2,5-дифенилосазола и его аналогов . . . . .	1838
<i>Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф., Преждо О. В.</i> Сравнительный квантово-химический анализ спектрально-люминесцентных свойств производных кумарина и карбостирила . . . . .	1846

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Гоменюк В. А., Гунько В. М., Богомаз В. И., Бакай Э. А., Чуйко А. А.</i> Адсорбция натриевой соли бензилпенициллина на поверхности пирогенного кремнезема . . . . .	1851
<i>Кащеев А. Е., Степанов В. Д.</i> Динамика адсорбции в условиях резко выходящих на насыщение изотерм . . . . .	1857
<i>Гребенюк В. Д., Чеботарева Р. Д., Вейсов Б. К., Малларенко В. В., Масько А. Н.</i> Состояние железа (III) в ионитовых мембранах, обработанных растворами хлорида железа при различных значениях pH . . . . .	1863
<i>Бельков В. М.</i> К теории динамики капиллярной пропитки пористых сред индивидуальными жидкостями с учетом инерционного сопротивления . . . . .	1870
<i>Правова И. В., Мамлеева Н. А., Борисенкова С. А.</i> Адсорбционные слои карбоксипроизводного фталоцианина кобальта на поверхностях различного типа . . . . .	1878
<i>Жейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Гейнрих И. А.</i> Закономерности сорбции хрома (VI) анионитами с различной структурой функциональных групп . . . . .	1886

### Физическая химия процессов разделения. Хроматография

<i>Полищук С. В., Разманько Е. М.</i> Применение анионообменных экстракционных систем для оценки параметров гидратации анионов . . . . .	1891
--	------

## Коллоидная химия и электрохимия

- Серянов Ю. В., Аравина Л. В.* Приближенная теория кинетики реакций лазерного электроосаждения металлов . . . . . 1897

## Биофизическая химия

- Мышкин А. Е., Богданова Л. Д.* Агрегативная устойчивость оксигемоглобина человека в присутствии ионов ртути . . . . . 1905

## Прочие вопросы физической химии

- Сперкач В. С., Руденко А. П.* Акустические спектры толуола. I. Поворотной-изомерная релаксация . . . . . 1912
- Сперкач В. С., Руденко А. П.* Акустические спектры толуола. II. Структурная релаксация. Коллективные процессы в толуоле . . . . . 1917
- Салов В. В., Петружин О. М.* Ограничения уравнения Колландера . . . . . 1921
- Гудилова С. М., Гаголина С. Ю., Сокин А. С.* Вязкоупругие свойства лиотропных нематиков в системе перфтороктаноат цезия — вода . . . . . 1927

## Краткие сообщения

- Козлов С. В., Залесов В. А.* Ионная проводимость химически сенсibilизированных плоских микрокристаллов AgBr(I) . . . . . 1935
- Шеломенцев А. М.* Методика расчета поверхностного натяжения углеводородов . . . . . 1938
- Аристархов В. М.* Фотоокрашивание многослойных липосом по радикальному механизму . . . . . 1940
- Васильев В. П., Бородин В. А., Копышев С. Б.* Стандартные энтальпии образования некоторых аминокислот . . . . . 1943
- Левит П. Б., Беляков А. В., Целинский И. В., Голубинский А. В., Вилков Л. В., Шляпочников В. А.* Молекулярная структура газообразного 2-нитродифенила по данным электронографии . . . . . 1946
- Ваграченко Л. А., Лисецкий Л. Н.* Комплексообразование и термостабильность мезофазы в смесях цианобифенилов с аминзамещенными немезогенами . . . . . 1948
- Горбов С. И.* Метод мультидиаграмм изотермических сечений пространственной диаграммы состав — температура при компьютерном анализе равновесий в системе Ti — Si — Cl — H . . . . . 1951
- Пиговаров М. М.* Реакционный сосуд для калориметров растворения . . . . . 1957
- Макаревич Н. А.* Изотерма и дифференциальная теплота адсорбции на пористых адсорбентах . . . . . 1959
- Иванов В. А., Горшков В. И., Стайна И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н.* Ионный обмен на фенольных нонитах. II. Сорбционная емкость макропористых фенолформальдегидных нонитов . . . . . 1962
- Гифлова Л. А., Монаенкова А. С., Горюшкин В. Ф.* Энтальпия образования иона лютеция в бесконечно разбавленном водном растворе . . . . . 1965
- Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Казанский В. Б.* Моделирование аниона хлора точечным зарядом на примере комплексов Cu(I) . . . . . 1968
- Гелия В. М., Гутман Э. Е., Мясников И. А.* Влияние колебательно-возбужденных молекул водорода и его изотопов на электропроводность полупроводниковых пленок ZnO . . . . . 1971
- Уткин А. Ю., Богельфер Л. Я., Чимишкян А. Л.* Равновесные превращения при ацидлизе метоксиуксусной кислоты уксусным ангидридом . . . . . 1974
- Ежов Ю. С.* Силовые постоянные гексафторидов типа  $\text{XF}_6(\text{O}_h)$  и модель эффективных ядерных зарядов . . . . . 1976
- Нечитайло В. С.* Теория свободного объема в полимерах . . . . . 1979
- Кориков П. П., Соколова О. В., Панеш А. М.* Изучение островков атомов меди на поликристаллической поверхности серебра методами фотоэлектронной спектроскопии . . . . . 1984
- Хентов В. Я., Великанова Л. Н., Лаурентьев И. П.* Растворение переходных металлов в системе салицилальанилин — диметилформамид. Роль оксидной пленки . . . . . 1986
- Левкин А. В., Басманов В. В., Демин С. В., Мизайлов В. Н.* Разделение изотопов калия методом химического изотопного обмена с применением краун-эфиров . . . . . 1987

<i>Карбаинов Ю. А., Чернова Е. Е., Хазанина Т. И., Ключева Т. Б.</i> Влияние поверхностных химических реакций в инверсионной вольтамперометрии на кинетику электродного процесса . . . . .	1990
<i>Дозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П.</i> Обнаружение промышленного водорода в монокристалле кремния с помощью ионного облучения . . . . .	1993
<i>Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С.</i> Ассоциация молекул жидкого метилформамида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света . . . . .	1996
<i>Лукин В. В., Сычев Н. Н., Богдан В. И., Киселев В. В.</i> Изменение фазового состава в системе La — Ni — H в процессе окислительно-восстановительной обработки . . . . .	1999

### Дискуссии

<i>Бинги В. Н.</i> «Токовые» состояния протона в воде . . . . .	2002
---	------

### Рецензии

<i>Розко А. Г.</i> Рецензия на книгу Ю. В. Плескова «Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии» . . . . .	2009
--	------

### Хроника

<i>Павел Юрьевич Бутягин (к 70-летию со дня рождения)</i> . . . . .	2010
---	------

### ВЫПУСК 8

<i>Воронин Г. Ф.</i> Термодинамика сверхпроводников в магнитных полях . . . . .	2017
<i>Кезва Т. Э., Лебедев В. Н., Соколова И. В.</i> Термо-, фото- и радиационностимулируемые процессы в многокомпонентной регистрирующей среде типа «сухое серебро» . . . . .	2036

### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Лыкасов А. А., Дьячук В. В., Осоченко С. В.</i> Термодинамические свойства твердого раствора $V_2O_3$ в вюстите . . . . .	2043
<i>Глазов В. М., Ким С. Г., Нуров К. Б.</i> Исследование расслаивания расплавов в системе Ag — Te . . . . .	2049
<i>Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Трофименко Г. М.</i> Влияние аза- и алкильного замещения на растворимость и термодинамику растворения порфириновых молекул . . . . .	2055
<i>Допатинский Е. С., Рожнов М. С., Жданов В. И., Парновский С. Л., Кудря Ю. И.</i> Вторые вириальные коэффициенты газовых смесей углеводородов, двуокиси углерода, водорода с азотом и аргоном . . . . .	2060
<i>Дуров В. А., Бурсулая Б. Д.</i> Термодинамика межмолекулярных взаимодействий в жидких N-монозамещенных амидах . . . . .	2066
<i>Рабинович И. Б., Шейман М. С., Камелова Г. П., Нистратов В. П., Каратаев Е. Н.</i> Теплоемкость и термодинамические функции метильных соединений селена . . . . .	2074

### Химическая кинетика и катализ

<i>Росога С. В., Лампека Я. Д.</i> Кинетические особенности окисления тетраазамакроциклических комплексов никеля (II) бромат-ионами . . . . .	2077
<i>Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А., Хрипун В. К.</i> Константы скорости и константы равновесий реакций некоторых галогенметанов . . . . .	2085

### Физическая химия растворов

<i>Новоселов Н. П., Козлов И. Л.</i> Парциальные мольные объемы иодидов щелочных металлов в растворах диметилсульфоксида при 298,15 K . . . . .	2094
---	------

<i>Кораблева Е. Ю., Ланшина Л. В., Резникова Е. В., Степанова М. Л.</i> Аномалии молекулярного рассеяния света в водных растворах диметилсульфонидов	2099
<i>Васильев О. В., Лазно В. Д.</i> Экранировка сольватированного электрона в электролите	2104

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Васильев В. В., Войтук А. А.</i> Применение метода молекулярной механики для исследования систем с сильными водородными связями	2109
<i>Вовна В. И., Пригорное А. И.</i> Стабилизация электронных состояний гексафторидов молибдена и вольфрама	2114
<i>Шенина Г. Г., Степаньян С. Г., Радченко Е. Д., Благой Ю. П.</i> Исследование методом МПДП/ВС механизмов межмолекулярного переноса протона в изоцитозине	2120
<i>Набиев Ш. Ш., Климов В. Д., Ходжиев Б. С.</i> Инфракрасные спектры растворов некоторых фторидов ксенона в жидком ксеноне	2125

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Кобзенько Г. Ф., Чубенко М. В., Чуйко А. А.</i> Особенности десорбции водорода из гидридов титана	2135
<i>Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мелак А. Г., Мороз Ю. Г.</i> Определение типа кластерной адсорбции в системах жидкий металл – твердая фаза	2145
<i>Гагкаяева Н. А., Новохатский И. А.</i> О кластерной адсорбции в суспензиях на основе жидких металлов	2152

### Физическая химия процессов разделения. Хроматография

<i>Бельков В. М., Шатов А. А.</i> К теории динамики капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред растворами поверхностно-активных веществ. I. Равновесная и неравновесная динамика адсорбции	2160
<i>Камнев А. С.</i> Неравновесная динамика обмена равнозарядных ионов с учетом взаимовлияния компонентов	2168
<i>Дибров И. А., Мелихов И. В., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В.</i> Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте	2180
<i>Иванов В. А., Горшков В. И., Стайна И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н.</i> Ионный обмен на фенольных ионитах. III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов	2184

### Фотохимия и магнетохимия

<i>Гуровский А. А., Лукьяненко Л. В., Кучер Р. В., Петренко В. В.</i> Фотораспад трет-бутилпероксиацеталей	2189
<i>Гальперин А. С., Кулешов Г. Г.</i> Локальные параметры фазового перехода первого рода в электромагнитном поле	2195

### Биофизическая химия

<i>Рожков С. П.</i> Механизм взаимодействия молекул сывороточного альбумина с полиэтиленгликолями по данным метода спиновой метки	2204
---	------

### Прочие вопросы физической химии

<i>Никифоров А. С., Косарева И. М., Савушкина М. К.</i> Изучение радиационно-термической устойчивости алюмосиликатных минералов	2210
<i>Никифоров А. С., Савушкина М. К., Косарева И. М.</i> Адсорбция цезия на бентоните в условиях термических и радиационно-термических нагрузок	2215
<i>Максименко Н. А., Маргулис М. А.</i> Особенности воздействия акустических волн различных частот на реакцию восстановления бромат-ионов малоцевой кислотой	2221



## Краткие сообщения

<i>Бельков В. М.</i> К теории динамики капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред растворами поверхностно-активных веществ. II. «Автомодельный» режим пропитки	2227
<i>Кулик Э. А., Калинин И. Д., Севастьянов В. И.</i> Кинетика адсорбции сывороточного альбумина на поверхности аморфного кварца	2230
<i>Кулик Э. А., Севастьянов В. И.</i> Различия в энергиях взаимодействия белок/поверхность и структурные изменения адсорбированных белков	2234
<i>Рябухова Т. О., Родзивилова И. С., Рахлевская М. Н.</i> Определение коэффициентов активности в трехкомпонентных растворах	2240
<i>Млановский Я. Б., Соловейчик В. Р.</i> О кинетике испарения расплавов, близких к разбавленным растворам	2243
<i>Петров В. Ф., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Смирнова Н. И.</i> Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. III. Полярные производные 5,6,7,8-тетрагидрохинолина	2246
<i>Павлюченко А. И., Фалков Ю. А., Шеляженко С. В., Ягупольский Л. И., Смирнова Н. И., Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.</i> Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. IV. Полярные жидкие кристаллы с фторированными терминальными заместителями	2249
<i>Копыловский Ю. Б., Суздальев И. П., Шерле А. И., Эпштейн В. Р.</i> Исследование олигофталоцианина железа методом мессбауэровской спектроскопии	2252
<i>Маргулис М. А., Капштык А. В.</i> Сонолюминесценция и гармонические составляющие кавитационного шума в акустическом поле	2255
<i>Герасименко В. А., Набивач В. М.</i> Сорбционно-структурные корреляции алкиланилинов	2261
<i>Фролова В. А., Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф.</i> Энтальпии растворения бромида лития в воде и смесях формамид – вода	2266
<i>Фролова В. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф.</i> Термохимия растворов хлоридов щелочных металлов в смесях формамид – вода	2270
<i>Белякова Л. Д., Платонова Н. П., Градил Н., Шаец Ф.</i> Газохроматографическое изучение удерживания органических веществ метакрилатными полимерами	2274
<i>Боровкова С. Ю., Соловьева А. Б., Генкин М. В., Давыдов Р. М.</i> Катализ металлопорфиринами реакций окисления ненасыщенных углеводородов в присутствии обращенных мицелл	2279
<i>Баскакова В. Б.</i> Термодинамическая устойчивость этилена, пропилена, фреонов Ф-22 и Ф-23 в закритической области	2284
<i>Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П., Локенбах А. К.</i> Кластерные модели мономера и димера воды, адсорбированных на частично оксидированной поверхности алюминия	2289

### Дискуссии

<i>Заякин В. М.</i> О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах	2295
---	------

### ВЫПУСК 9

#### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Глазов В. М., Павлова Л. М., Баранов С. Г.</i> Расчет линии солидуса в области первичной кристаллизации арсенида галлия в квазибинарных системах GaAs – Ge и GaAs – Sn	2305
<i>Баскакова В. Б., Баскаков В. Я., Гольцман М. А.</i> Закритическая область водяного пара и метана	2313
<i>Дергачева М. Б., Шагрова Е. Г.</i> Термодинамика разбавленных расплавов рубидий – индий и рубидий – галлий	2321
<i>Цезанер Л. З.</i> Анализ свойств термодинамических систем с помощью проективной дифференциальной геометрии	2325
<i>Вейцман Э. В.</i> Неравновесная статистическая квазитермодинамика межфазовых областей раздела	2332
	3441

## Химическая кинетика и катализ

<i>Телешев Э. Г., Журкин О. П., Везиров Р. Р., Ларионова С. Л., Борткевич С. В., Имашев У. Б.</i> Изменение состояния железо-окисного катализатора в процессе переработки мазута	2339
<i>Валаг В. К.</i> Экспериментальные научные реакции Белоусова – Жаботинского в обращенных эмульсиях	2345
<i>Афанасьев П. В., Крылова И. В., Лукин В. В.</i> Электронные процессы на поверхности гидрида $ZrNiH_2$ при окислительно-восстановительной обработке по давным экзэмиссии	2353
<i>Бабенкова Л. В., Кузьмевская Ю. Г.</i> О реакционной способности водорода, хемосорбированного на никелевом катализаторе, по отношению к диоксиду углерода	2358

## Физическая химия растворов

<i>Большов Л. А.</i> Характер отклонений от закона высаливания Сеченова при больших концентрациях электролита	2363
<i>Потапов А. А.</i> Дипольная релаксация некоторых карбонильных молекул в предельно разбавленных растворах	2370
<i>Атовмян Е. Г., Карапетян Э. А., Паларова И. И., Федотова Т. Н., Чуканов Н. В.</i> Межмолекулярные взаимодействия в водном растворе 4-метил-5-винилтетразола	2380
<i>Куликов О. В., Бабелин В. Г., Крестов Г. А.</i> Особенности гидратации и межмолекулярных взаимодействий в растворах дипептидов	2389
<i>Гольдберг А. В., Варнек А. А., Степанов С. И., Чекареев А. М., Озеров Р. П.</i> Структурные и энергетические особенности гидратации солей четвертичных аммониевых оснований. I. Катионы $[NH_4]^+$ , $[N(Oct)_4]^+$ , $[NMe(Oct)_3]^+$ в бесконечно разбавленных водных растворах	2397
<i>Вязьмин А. В., Рабинович Л. М.</i> Гидрохимическая неустойчивость конвекции, вызванная многокомпонентной межфазной реакцией	
<i>Бычкова Т. И., Боос Г. А., Аксенова Л. Ф.</i> Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот	

## Строение вещества и квантовая химия

<i>Горб Л. Г., Ильченко П. Н., Гончарук В. В.</i> Квантово-химическое исследование геометрической структуры комплексов $NCl \cdot nH_2O$ ( $n=1 \div 3$ )	2418
<i>Годунов И. А., Абрамчиков А. В., Татевский В. М.</i> Потенциальные функции внутреннего вращения молекул. Этан и его галогензамещенные	2422
<i>Годунов И. А., Татевский В. М.</i> Потенциальные функции внутреннего вращения молекул. Учет дальних взаимодействий несвязанных атомов молекулы с несколькими взаимодействующими волчками	2429
<i>Годунов И. А., Бадави М., Татевский В. М.</i> Вибронные спектры поглощения паров метилциклопропилкетона и дициклопропилкетона в области 275 нм	2437

## Физическая химия поверхностных явлений

<i>Борин Л. Л.</i> Термодинамика сорбции комплексов металлов анионитами в системах с образованием одного комплексного резината	2444
<i>Часов В. В., Шаец В. А.</i> Концентрационные эффекты в спектрах ЭПР нитроксильных радикалов, адсорбированных на $SiO_2$ и $La_2O_3$	2449

## Физическая химия процессов разделения.

### Хроматография

<i>Иванов В. А., Тимофеевская В. Д., Горшков В. И., Елисеєва Т. В.</i> Влияние температуры на равновесие обмена ионов $Cu^{2+} - Na^+$ на карбоксильных ионитах	2455
<i>Гнусин Н. П., Иванова О. П.</i> Диффузия хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40	2461
<i>Кириш Ю. Э., Тимашев С. Ф.</i> Физико-химические аспекты функционирования и конструирования мембран для обратного осмоса	2468

## Коллоидная химия и электрохимия

- Гаверонская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н.* Электропроводность растворов электролитов в пористых стеклах . . . . . 2479

## Фотохимия и магнетохимия

- Гуриев А. М., Каражаев В. Д., Крылова И. В.* Экзоэмиссия и физико-химические процессы, вызванные действием лазерного импульса . . . . . 2485

## Прочие вопросы физической химии

- Аеев Е. П., Вершубский А. В.* Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Учет релаксации внутренних напряжений . . . . . 2493
- Федотов А. Н., Исаева Е. С., Гольдштейн И. П.* Определение времен диэлектрической релаксации и дипольных моментов молекул методом одночастотной СВЧ-диэлектротометрии . . . . . 2501
- Герасимов А. А.* Конформационный механизм концентрационных нелинейностей макроскопических параметров бинарных мезоморфных систем . . . . . 2511

## Краткие сообщения

- Борин Л. Л.* Термодинамический цикл для определения энергии Гиббса неполного ионного обмена . . . . . 2517
- Жулиш У. М.* Определение энергии связи атомов бинарных соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{VI}$  . . . . . 2520
- Ланикарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Батраченко Л. А.* Специфические межмолекулярные взаимодействия в мезофазе: индуцированное спиральное закручивание в бинарной нематической матрице . . . . . 2524
- Разлевская М. Н., Родзивилова И. С., Рябухова Т. О.* Расчет адсорбционных характеристик трехкомпонентных растворов . . . . . 2529
- Викоградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.* Структурные параметры гидратации ионов в водных растворах  $Na_2WO_4$  из данных по дифракции рентгеновских лучей . . . . . 2531
- Жинин О. В.* Вариационный метод решения нелинейного уравнения теплопроводности . . . . . 2535
- Васильев В. П.* Кажущаяся и относительная кажущаяся молярная энергия Гиббса образования растора . . . . . 2538
- Борисов А. В., Цивенко В. И., Мясников И. А.* Деактивация синглетного кислорода на нанесенных тетрафенилпорфинах и их металлокомплексах . . . . . 2540
- Салова О. В., Мизаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М.* Гидрогенизация CO на ультрадисперсных порошках металлов группы железа. II. Сравнение каталитических свойств порошков никеля, полученных методами испарения – конденсации и электрического взрыва . . . . . 2543
- Намазов Н. Э., Розно А. Г., Громов В. В.* Критический ток высокотемпературной сверхпроводящей керамики Y – Ba – Cu – O, облученной электронами . . . . . 2545
- Дорофеев В. Э., Мазур А. К.* Молекулярная динамика полимеров с внутренними фиксациями. Выбор моделей и методов . . . . . 2548
- Федоров Б. М.* Экстремальная зависимость пористости дисперсных тел от температуры вблизи фазового перехода . . . . . 2552
- Жориков П. П., Ждан П. А.* Изучение ионной имплантации смеси газов в поверхностные слои Si(100) и SiO<sub>2</sub>/Si(100) методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии . . . . . 2555
- Жэриков П. П., Соколов А. В., Панеш А. М.* Исследование методами фотоэлектронной спектроскопии состояний адсорбированного кислорода на островковых пленках медь – серебро . . . . . 2558
- Ходяков А. А., Джафаров М. Х., Куриленко Л. Н., Саулин Е. И., Дьяков В. А.* Выращивание монокристаллов трибората лития LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> и их термические свойства . . . . . 2561
- Ногов Р., Мацууда А.* Взаимодействие между растворенным веществом и растворителем в концентрированных водных растворах галогенидов металлов . . . . . 2564
- Ташлицкий В. Н., Шишкин А. А., Атякшева Л. Ф., Полторак О. М.* pH-Зависимость термостабильности β-галактозидазы . . . . . 2568

<i>Зьбтеков Ю. А.</i> Зависимость коэффициента емкости от состава бинарного элюента	2573
<i>Татевский В. М.</i> Квантово-механическая формула строения молекулы и классификация атомов и групп атомов в молекулах	2576
<i>Селеменов В. Ф., Котова Д. Л., Корсман Н. Я., Орос Г. Ю.</i> Влияние степени сшивки и вида противоиона на гидратацию сульфокатионита КУ-2	2579
<i>Хименко М. Т., Карпушина С. А.</i> Структурные факторы Кирквуда и Вискельманна в бинарных жидких системах, содержащих сложный эфир	2583

### Хроника

Памяти Н. Н. Шапетько (1935–1991)	2587
-----------------------------------	------

### ВЫПУСК 10

#### Материалы V Всесоюзного симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии Общие вопросы и теория жидкостной хроматографии

<i>Яшин Я. И.</i> Новейшие достижения и перспективы высокоэффективной жидкостной хроматографии	2593
<i>Калитин А. И.</i> Динамика размывания хроматографического пика в случае произвольных нелинейных изотерм сорбции	2602
<i>Лебедев Ю. Я.</i> Экстремальные зависимости характеристик зоны вещества от параметров хроматографической системы	2607
<i>Андреев В. П., Хидекель М. И.</i> Математическая модель капиллярной хроматографии на открытых колонках	2614
<i>Андреев В. П., Хидекель М. И.</i> О влиянии стенок канала при проточном фракционировании макромолекул на время разделения	2620
<i>Андреев В. П., Казакова Л. Б.</i> Ступенчатое программирование поперечной скорости при гидродинамическом проточном фракционировании высокомолекулярных соединений	2627
<i>Агеев А. Н., Яшин Я. И.</i> Закономерности удерживания эфиров <i>o</i> -фталевой кислоты в жидкостной хроматографии	2634
<i>Муляшов С. А., Сировский Ф. С., Гречишкина О. С.</i> Связь хроматографических характеристик удерживания ароматических карбоновых кислот и некоторых их производных со строением молекул	2635
<i>Сердан А. А., Богословский С. Ю., Нестеренко П. Н.</i> Зависимость удерживания некоторых лекарственных препаратов на дифильном сорбенте от pH и ионной силы элюента	2638
<i>Бэ Ен Ил, Ламин С. Н., Никитин Ю. С.</i> Удерживание ароматических углеводородов в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии в присутствии полярных модификаторов подвижной фазы	2644
<i>Рыбин В. К., Григорова Л. В., Макаров Н. В.</i> Оптимизация условий обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии белков	2649
<i>Аборнев С. И., Сидельников В. П.</i> Оптимизация экспериментальных условий при проведении сверхкритической флюидной хроматографии на микронасадочной колонке с пламенно-ионизационным детектором	2655
<i>Агеев А. Н., Мигунов И. М., Орлов В. И., Радченко А. Ю., Яшин Я. И.</i> Новые жидкостные хроматографы ДОКБА	2660

#### Сорбенты и колонки для жидкостной хроматографии

<i>Трушин С. А., Мальцев В. Г., Кевер Е. Е., Виноградова Л. В., Беленький Б. Г.</i> Хроматографические свойства сорбентов для обращенно-фазовой хроматографии белков	2663
<i>Нестеренко П. Н., Кротов В. В., Староверов С. М.</i> Хроматографические свойства силикагеля с привитым хиномом	2671
<i>Шарыгин Л. М., Галкин В. М., Моисеев В. Е., Пономарев В. Г., Даванков В. А., Курганов А. А., Пономарева Т. М.</i> Сорбент на основе диоксида циркония для жидкостной хроматографии	2677

<i>Новиков А. Г., Богомолова Н. Г., Николаев С. В., Постнов В. Н., Крашенюк А. И.</i> Хроматографические и сорбционные свойства кремнезема, модифицированного β-фенилэтилтрихлорсиланом	2683
<i>Угелов Б. А., Лесене И., Абдразманова И. К., Марушка А., Ткаченко Р. Р., Кильдибеков Н. А.</i> Хелатные сорбенты на основе 8-оксихинолина для лигандообменной хроматографии	2687
<i>Сабуров В. В., Муйдинов М. Р., Гурьянов С. А., Катаев А. Д., Туркин С. И., Зубов В. П.</i> Перфторполимерсодержащие кремнеземные сорбенты и их применение в обращенно-фазовой хроматографии биологически-активных веществ	2692
<i>Королева С. К., Борисова В. Н., Азназарова С. Л.</i> Оптимизация получения сорбентов на основе кремнеземов, модифицированных поливинилпирролидоном	2699
<i>Хозлова Т. Д., Никитин Ю. С., Дегистова А. Л., Гаркавенко Л. Г.</i> Исследование химии поверхности модифицированных кремнеземов с помощью адсорбции красителей	2705
<i>Градил И., Швец Ф., Белякова Л. Д., Аратскова А. А., Орлов В. И., Яшин Я. И.</i> Пористые метакрилатные полимеры с аминогруппами как анионообменники в ионной хроматографии	2709
<i>Назапетян Л. А., Мотика Л. И., Швец Ф., Градил И., Коробков И. В., Хусаинов М. Р., Кузнецов В. П.</i> Иммуносорбенты на основе целлюлозы для выделения и очистки биополимеров	2713
<i>Нестеров В. В., Мальцев В. Г., Красиков В. Д., Бельский Б. Г.</i> Новые хроматографические колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии синтетических полимеров и биополимеров	2717

#### Применения жидкостной хроматографии Исследование полимеров

<i>Клишских А. Ф., Кузавв А. И., Соколов М. И.</i> Самосогласованная процедура для калибровки гель-хроматографа при определении молекулярных характеристик полимеров	2724
<i>Подосенова Н. Г., Лебедев Ю. Я.</i> О корректности применения ситовой хроматографии к анализу молекулярно-массового распределения полимеров	2729
<i>Петракова Е. А., Окунева А. Г., Балкова Е. В.</i> Определение монофункциональных примесей в линейных алифатических поликарбонатах методом тонкослойной хроматографии в критических условиях	2736
<i>Федоров Е. К.</i> Применение градиентной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии и эксклюзионной хроматографии для исследования распределения по составу статистических сополимеров 4-винилпирридина и N-винилпирролидона	2739
<i>Мизальский А. И., Тетенко Н. А., Мирошникова И. И., Куралова Т. Ю.</i> Анализ трехфункционального метилфенилсилоксанового олигомера в режимах эксклюзионной и адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии	2745
<i>Мизальский А. И., Новиков Д. Д., Тетенко Н. А., Мирошникова И. И.</i> Исследование однородности фракционного состава олигоорганосилоксанов путем синхронного селективного детектирования в режиме эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии	2750
<i>Федосеевский В. В., Тихонов В. С., Ларионов О. Г.</i> Гель-проникающая и высокоэффективная жидкостная хроматография реакционноспособных олигофенил(диметил)силоксанов	2754
<i>Тихонова Т. З., Петракова Е. А.</i> Три режима тонкослойной хроматографии для простых и сложных олигоэфиров	2759
<i>Шискарева Е. П., Каргашева Г. Г.</i> Сочетание гель-проникающей хроматографии и светорассеяния как метод оценки разветвленности полимеров	2763
<i>Конкина Л. Н., Таганов Н. Г., Ермакова В. Д., Морозов В. А.</i> Применение хроматографии с комбинированным детектированием для исследования распределения азота в нитратах целлюлозы	2768

#### Химия и нефтехимия

<i>Стазина Л. Д., Томсон Г. А., Прозорова И. В., Манакова Р. А., Савиных Ю. В.</i> Жидкостная хроматография в исследовании нефти	2771
<i>Коржев Ю. В., Головки А. К.</i> Применение жидкостной хроматографии в исследовании состава нефтяных биаренов	2775

<i>Иванов В. И., Мозжелина Т. К., Головки А. К.</i> Жидкостно-хроматографическое разделение нефтяных триаренов на различных сорбентах . . . . .	2781
<i>Мин Р. С., Бейко О. А.</i> Изучение процесса экстракции сернистых и ароматических компонентов нефти с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . . .	2787
<i>Серебрянникова О. В., Мозжелина Т. К., Шульга А. М.</i> Применение жидкостной хроматографии для выделения и разделения геопорфиринов . . . . .	2792
<i>Круглов Э. А., Ушакова Э. И.</i> Разделение бензолкарбоновых кислот методом жидкостной хроматографии . . . . .	2799
<i>Круглов Э. А., Ушакова Э. И.</i> Исследование цветообразующих примесей в продуктах производства ионола . . . . .	2804
<i>Демьянов П. И., Хименес М. П., Петросян В. С.</i> Определение фенолов в виде дабсильтатов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . . .	2808
<i>Дуговая И. С., Чумиль В. Д.</i> Жидкостная хроматография в анализе аминоксоединений, применяемых в производстве полимеров . . . . .	2816
<i>Градил И., Орлов В. И., Аратскова А. А., Семеней В. Я., Яшин Я. И.</i> Ион-парная хроматография металлов на метакрилатных полимерах . . . . .	2823
<i>Сербинович В. В., Мединец В. И., Антонович В. П., Рыбалка В. Б.</i> Моделирование оптимизации процессов разделения циркония и гафния методом экстракционной хроматографии . . . . .	2828
<i>Горчаков В. Д., Даурова Е. А., Авдюшкина Т. В., Сакодынский К. И.</i> Хроматографическое выделение пищевых красителей из продуктов переработки винограда . . . . .	2833

#### Биология и медицина

<i>Иванов А. Е., Вульфсон А. Н., Якимов С. А., Zubov В. П., Арутюнян А. М.</i> Использование широкопористых силикагелей с N-бутилполнакриламидной «стационарной фазой» для высокоэффективной жидкостной хроматографии белков . . . . .	2836
<i>Ключниченко В. Е., Вульфсон А. Н., Мальцев К. В., Беляев С. В.</i> Эксклюзивная высокоэффективная жидкостная хроматография в анализе продуктов биотехнологического производства рекомбинантного инсулина человека . . . . .	2840
<i>Соловьева Л. Я., Антипова Т. О., Ищенко А. М., Карabanова В. А.</i> Применение ионно-гидрофобных сорбентов для выделения компонентов комплемента С3, С4, С5 из нормальной сыворотки крови человека . . . . .	2843
<i>Штукина Т. В., Ищенко А. М., Болдырев А. Г., Антипова Т. О., Маргюшин С. В., Трофимов А. В., Синева С. А.</i> Выделение С1-ингибитора комплемента . . . . .	2849
<i>Котлова Н. Г., Кулиш М. А., Рубцов К. С.</i> Использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для очистки субъединицы II цитохромоксидазы . . . . .	2854
<i>Жолосов Ю. В., Коляшкин В. М., Смоленский В. И., Трифионов В. Д., Мчедlishvili Б. В.</i> Препаративная хроматография инфекционного ринотрахеита суспензии вируса . . . . .	2857
<i>Волков С. К., Гродницкая Е. И.</i> Количественный анализ вибластина в <i>Catharanthus roseus</i> . . . . .	2860
<i>Ганенко Т. В., Горшков А. Г., Луцкий В. И., Барам Г. И., Семенов А. А.</i> Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с двухволновой фотометрической детекцией для анализа тритерпеновых гликозидов в растительном экстракте . . . . .	2863
<i>Червухина И. В., Курляндский Б. А., Касаткина Т. А.</i> Изучение метаболических превращений активных хлортриазиновых красителей в организме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . . .	2868
<i>Жалкова Т. И., Кузнецова Э. Э.</i> Контроль эффективности лекарственной терапии методом высокоэффективной жидкостной хроматографии при лечении хирургической инфекции . . . . .	2872

<i>Гаспилович Е. А., Королькова Н. В., Валькова Г. А.</i> Влияние растворителя на пути дезактивации электронных возбужденных состояний флуоренона	2884
---	------

**Химическая термодинамика и термохимия**

<i>Первушин О. К.</i> Некоторые вопросы термодинамики открытых систем с химической реакцией	2894
<i>Власов В. С., Розен А. М.</i> Новая методика определения коэффициентов активности электролитов по экстракционным данным	2900
<i>Васильев В. П., Козловский Е. В., Хоченкова Т. Б., Фролов В. Ю.</i> Термодинамика реакций образования ацетатных комплексов меди в водном растворе	2905
<i>Подопригора В. И., Баян А. К.</i> Термораспад гексакарбониллов молибдена и вольфрама на хrome	2910
<i>Мирандов У., Бадалов А., Хикматов М., Назаров К., Маруфи В. К.</i> Термодинамические характеристики борогидридов лантана и неодима	2914
<i>Богомолов А. Ю., Першин А. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н.</i> Комплексообразование хлористого водорода с хлорорганическими соединениями	2920
<i>Баскакова В. Е., Баскаков В. Я.</i> Термодинамика за критической области	2925

**Физическая химия растворов**

<i>Шапиро Ю. М.</i> Сольватоконплексы фурановых альдегидов в нейтральных, кислых и основных средах	2934
<i>Смирнов П. Р., Кузнецов В. В., Тростин В. Н.</i> Рентгеноструктурное исследование системы $H_2SO_4 : 25H_2O$ при 298,15 К	2939
<i>Рязанов М. А.</i> О выборе стандартного состояния при изучении комплексообразования в растворах электролитов	2945

**Строение вещества и квантовая химия**

<i>Чичко А. И., Рафальский И. В.</i> О новой классификации систем металл — водород на основе электронных характеристик	2950
<i>Иванова М. Е., Шагисултанова Г. А.</i> Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений платины (II) с основаниями Шиффа	2957
<i>Шульга Ю. М., Иобст К., Савченко Л., Зуева А. Ф., Ефимов О. Н.</i> Спектры характеристических потерь энергии электронов термоструктурированного полиакрилонитрила	2965
<i>Глушкова А. В.</i> Теория возмущений с модельным нулевым приближением для молекул	2970
<i>Местечкин М. М., Гутыря Л. С.</i> О простых закономерностях в квантовой химии	2977
<i>Розен А. М., Никифоров А. С., Карташева Н. А., Неумов Н. В., Марков В. С., Юшманов В. Е., Шкарин П. Ю.</i> Исследование комплексообразования нитратов уранила и тория методом ЯМР высокого разрешения	2983
<i>Годунов И. А., Бадави М., Татевский В. М.</i> Спектры и конформационный анализ молекул ацетальдегида, циклопропанкарбальдегида, бензальдегида и акролеина в основном ( $S_0$ ) и возбужденных синглетном ( $S_1$ ) и триплетном ( $T_1$ ) электронных состояниях	2994

**Физическая химия поверхностных явлений**

<i>Лышко Т. П., Глущенко Л. В., Холмн Ю. В., Зайцев В. Н., Бугаевский А. А., Донская Н. Д.</i> Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности	2998
<i>Липковская Н. А., Кольчинский А. Г., Чуйко А. А.</i> Определение редокс-потенциала соединения, иммобилизованного на сорбенте	3005
<i>Бардина Н. А., Калашникова Е. В., Ковалева Н. В., Никитин Ю. С., Шонин Н. К.</i> Адсорбционные свойства активных углей из карбидов ZnC и $Mo_2C$ и ацетиленовой сажи, модифицированной пироуглеродом	3014
<i>Бардина Н. А., Ковалева Н. В., Никитин Ю. С., Протокина И. С.</i> Исследование адсорбционных свойств полимерных адсорбентов газохроматографическим методом. I. Адсорбционные свойства полисорба-5	3018
	3447

*Балакин В. М., Медведева Е. В., Выдрин А. Ф.* Гидратация спитых полимерных пиридиниевых солей . . . . . 3023

**Физическая химия процессов разделения.  
Хроматография**

*Черноплекова В. А., Ковалева Н. В., Григорьев Е. И., Трахтенберг Л. И., Щербакова Э. С.* Газохроматографическое исследование межмолекулярных взаимодействий краун-эфиров с молекулами органических соединений 3028

**Фотохимия и магнетохимия**

*Кашулина Т. Г., Печенюк С. И., Попова Р. А., Голубцова О. А.* Влияние свойств твердой фазы на процесс фотовосстановления платиновых металлов в суспензиях  $TiO_2$  . . . . . 3033

**Биофизическая химия**

*Юргов Е. В., Голубков А. С.* Кинетика мембранной экстракции лизина во множественной эмульсии . . . . . 3039

**Прочие вопросы физической химии**

*Маргулис М. А., Дмитриева А. Ф.* Об эффекте схлопывания кавитационных пузырьков в жидкости 3048

*Маргулис М. А., Лось Г. П., Зимовьев О. И.* Иницирование ультразвуковыми волнами длительной колебательной реакции олигомеризации диалогенсиланов 3054

*Маргулис М. А., Лось Г. П., Башкатова А. А., Бейлин А. Г., Скороходов И. И., Зимовьев О. И.* Исследование процесса эмульгирования натрия в акустических полях 3061

*Варенцов Е. А., Хрусталева Ю. А., Храпаль В. М., Семенов Н. Ф.* Электрический микрорельеф поверхности сколов органических молекулярных кристаллов 3068

*Петровский Г. Т., Сергеева Е. А., Дьяченко П. П., Калинин В. В., Шевчук О. Д., Волюшкин В. М., Маркова С. А.* Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Nd^{3+}$  в системе  $GaCl_3 - SOCl_2$  при возбуждении продуктами ядерных реакций . . . . . 3075

**Краткие сообщения**

*Борин Л. Л., Клейменова Т. И.* Термодинамика сорбции  $CdCl_2$  анионитом АВ-17×8 в хлор-форме 3080

*Васина Е. А., Панов А. С.* Взаимодействие монооксида бериллия с тугоплавкими металлами 3083

*Никонов М. В., Шилова В. П.* Действие ультразвука на трибутилфосфат и фосфорную кислоту 3085

*Каравеев С. Н.* О характеристике термодинамического процесса 3089

*Мамченко А. В.* Описание сорбции из двухкомпонентных растворов в рамках метода полного содержания 3091

*Алексеев Б. В., Кольцов Н. И.* Фактор эффективности пластинчатого зерна катализатора для реакций со степенной кинетикой 3094

*Баев А. К., Киселевич В. П., Подопригора В. И.* Кинетика термораспада гексакарбонила хрома на марганце 3097

*Харькин В. С., Гончаров В. С., Лященко А. К., Лилеев А. С.* Диэлектрическая релаксация в водных растворах перекиси водорода 3099

*Базин Ю. А., Сидоров О. Ю., Валишев М. Г.* Парциальные энтальпии растворения железа в расплаве  $Al-Fe$  3103

*Скоморозов В. И., Дрегаллин А. Ф.* Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и вязкости жидкостей 3106

*Яшкин В. И.* Коэффициент активности и модель коллективного движения 3109

*Резницкий Л. А.* Оценка энтальпий образования никелатов  $La_{1-x}Sr_xNiO_{4-x}$  3111

*Черлович Г. Л., Смирнов В. И., Фридман А. Я.* Термохимия растворения и сольватации фенола и его оксипроизводных в органических растворителях 3113



<i>Гришь С. В., Давыдов Р. М.</i> Кинетика реакций супероксидного радикала в обращенных мицеллах	3115
<i>Ежов Ю. С.</i> Силовые поля тетраэдрических галогенидов и модель эффективных ядерных зарядов	3119
<i>Белова В. М., Розовский А. Я., Рубцова Е. А.</i> Кинетика активированного окисления кремния сухим кислородом	3122
<i>Мизаленко И. И., Майерлинг М., Лебедев Н. И., Ягдовский В. Д.</i> Адсорбция диоксида углерода на пленках серебра и никеля, покрытых кислородом	3126
<i>Чистозвалов В. Н., Шимулис В. И., Вернов А. В.</i> Фазовые переходы четыреххлористого углерода, адсорбированного на графитированной термической саже	3129
<i>Левкин А. В., Басманов В. В., Цивадзе А. Ю.</i> Разделение изотопов кальция методом химического изотопного обмена в экстракционных системах с дициклогексано-18-краун-6	3133
<i>Кертман С. В., Балакин В. М., Выдрина Т. С., Кертман Г. М., Тимирязева Г. М.</i> Термохимическое исследование сорбции переходных металлов полиамфолитами АНКФ-80-7п и АНКФВ-80-7п	3136
<i>Скрипов В. П.</i> Влияние $\lambda$ -перехода в жидком гелии на линию плавления	3138
<i>Лукашенко Г. М., Гончарук Л. В., Буденная Л. Д., Дубровин И. В.</i> Термодинамические свойства твердых растворов теллуридов цинка и ртути	3141
<i>Белый А. А., Овчинников А. А., Тимашев С. Ф.</i> О кинетике образования твердых растворов	3144
<i>Перельгин И. С., Шагозин С. А.</i> Квантово-химическое исследование взаимодействий молекулы пиридина с ионами	3149
<i>Багорова Т. Х., Анцупова Т. П.</i> Определение термодинамических констант диссоциации алкалоидов чемерицы Лобеля в смешанных растворителях	3153
<i>Ковба В. М., Тололь И. А.</i> Система электронных состояний моногалогенидов ртути	3156

#### Методы и техника физико-химических исследований

<i>Лавут Э. Г., Человская Н. В.</i> Возможности водяного бомбового калориметра с малонерционными термометром	3161
--	------

#### ВЫПУСК 12

<i>Дыдышко П. И.</i> Термоэлектрокинетическое явление в капиллярных анизотермических системах	3169
---	------

#### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Огородова Л. П., Киселева И. А.</i> Калориметрическое изучение минерала хюлита $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$	3189
<i>Гаравин В. Ю.</i> Некоторые аспекты влияния температуры на тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия	3194
<i>Серовский Л. А.</i> Трехпараметрическая модификация уравнения Ван-дер-Ваальса. II. Бинодаль, спинодаль	3199
<i>Тимофеев Б. И., Юлдашева В. М., Плющева С. В.</i> Стандартная энтальпия образования хлорида молибдена (V)	3205
<i>Палатник Л. С.</i> Топоаналитические методы анализа многокомпонентных гетерогенных систем	3208

#### Химическая кинетика и катализ

<i>Лукашенко В. Н.</i> Анализ обратной задачи химической кинетики на примере неизотермического процесса	3216
---	------

#### Физическая химия растворов

<i>Баранов А. Н., Кузнецов В. В., Рубцов Э. Р., Яковлев Ю. П., Гусейнов А. А.</i> Кинетика кристаллизации твердых растворов $\text{Ga}_{x-1}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ из жидкой фазы	3226
--	------

3449

- Березин М. Б., Вьюгин А. И., Крестов Г. А.* Политермическое изучение процессов растворения и сольватации гематопорфирина и его комплексов с цинком . . . . . 3236

### Строение вещества и квантовая химия

- Гаспилович Е. А., Коноплев Г. Г., Королькова Н. В., Валькова Г. А.* Интеркомбинационная конверсия и орбитальная симметрия возбужденных электронных состояний  $pd^2$ - и  $pd^1$ -типов карбонилсодержащих соединений 3240
- Гатевский В. М.* Квантово-механическое обоснование и интерпретация классической формулы химического строения молекулы и химической связи 3246
- Годунов И. А., Алексеев В. Н., Абраменков А. В., Татевский В. М.* Бициклопропил потенциальная функция внутреннего вращения молекулы и термодинамические свойства . . . . . 3254

### Физическая химия поверхностных явлений

- Юрлов С. А., Смирнов А. Л., Вольдман Г. М., Давиденко О. А.* Закономерности сорбции титана поликонденсационными анионитами из сульфатных растворов 3260
- Крылова И. В.* Экзоэмиссия при фазовых превращениях в сверхпроводнике  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в условиях, имитирующих эксплуатационные 3266
- Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Коротченко М. В., Саунин Е. И., Пуряева Т. П., Саков Д. М., Плавник Г. М.* Влияние дисперсности частиц механически разрушенных кристаллов LiF на электронное состояние их поверхности 3273
- Киселев В. В., Лукин В. В.* Применение модели сжимающейся сферы к описанию процесса окислительно-восстановительной обработки гидрида  $ZrNiH_{2.8}$  3280

### Физическая химия процессов разделения. Хроматография

- Гимашев С. Ф.* О процессах мембранного газоразделения, индуцированных электрическим током . . . . . 3286

### Коллоидная химия и электрохимия

- Загнитько А. В., Ролдугин В. И., Никулин Е. А.* Влияние электрического поля на диффузионную зарядку высокодисперсных аэрозолей электронами 3292

### Биофизическая химия

- Воронина О. Л., Тарасова Е. А., Телепнева В. И., Чухрай Е. С., Полторац О. М.* Новый подход к изучению ассоциации – диссоциации глутаматдегидрогеназы из печени быка 3298
- Чухрай Е. С., Веселова М. Н., Полторац О. М., Наккар С., Леонтьев В. К., Алексина О. А.* Физико-химические свойства щелочной фосфатазы в природных адсорбционных слоях на поверхности гидроксипатита зубной эмали 3304

### Прочие вопросы физической химии

- Максименко Н. А., Маргулис М. А.* Реакции радикалов при сонолизе воды. III. Вычисление начальных химико-акустических выходов в атмосфере кислорода 3310
- Кузнецова И. П., Лаврова Ю. В.* О стабильности и прочности структуры частиц эмульсий перфторуглеродов 3317
- Усманов С. М., Сивергин Ю. М.* Спектры времен релаксации некоторых производных карбонатметакрилатов 3323
- Федоров Б. М.* О способах представления дифференциальных функций распределения свойств дисперсных систем и вносимых при этом погрешностях 3332
- Коваленко В. Л., Шимкус Я. К.* Неравновесное седиментационное детектирование фракций частиц в потоке методом интегральной доплеровской анемометрии . . . . . 3340

<i>Рюмцев Е. И., Ковшик А. П., Раджаб И. У., Безбородов Б. С.</i> Диэлектрические релаксационные явления в монокристаллах . . . . .	3350
---	------

**Материалы V Всесоюзного симпозиума  
по молекулярной жидкостной хроматографии**

<i>Лукьянова М. С., Куриленко В. М.</i> Зависимость биодоступности сибазона от дисперсности субстанции . . . . .	3356
<i>Лайпанов А. Х., Сланский В. Э.</i> Хроматографическое разделение местноанестезирующих препаратов, имеющих токсикологическое значение . . . . .	3359
<i>Макаренко М. В., Лапко А. Г.</i> Выделение <sup>125</sup> I-меченного аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . . .	3364
<i>Барам Г. И., Маринайте И. И., Надобнов С. В.</i> Групповое определение хлорфенолов в желчи рыб как тест на загрязнение водоема стоками предприятий целлюлозной промышленности . . . . .	3369

**Краткие сообщения**

<i>Нелев В. И., Беглов В. И.</i> Параметр беспорядка и теплоемкость монокристалла . . . . .	3375
<i>Альпер Г. А., Никифоров М. Ю., Пешеходов П. Б., Крестов Г. А.</i> Избыточная теплоемкость бинарных ассоциированных смесей . . . . .	3378
<i>Гагина И. А., Коротченко М. В., Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Соколова Н. П., Топоров Ю. П.</i> Изучение механохимической прививки полистирола к поверхности LiF методом инфракрасной спектроскопии . . . . .	3381
<i>Запольский В. В., Колосницын В. С., Леплягин Г. В.</i> Ионный транспорт в твердых полимерных электролитах полидиметакрилат олигооксиптилена — LiClO <sub>4</sub> . . . . .	3385
<i>Дзвигец Ю., Архипова Т. А., Азруцкая И. А., Изначак М.</i> Реакции окисления 4-замещенных производных 2,6-ди-трет-бутилфенола . . . . .	3387
<i>Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И., Ноздрев В. Ф.</i> Влияние давления на акустические и теплофизические свойства водных растворов маннозы . . . . .	3392
<i>Ягов В. В.</i> Отрицательная адсорбция коионов на фрактальной поверхности . . . . .	3396
<i>Нижегородов Н. И., Зволлинский В. П.</i> Влияние жесткости и копланарности на параметры флуоресценции в изо-л-электронных молекулах с партерфениловой основой . . . . .	3399
<i>Кольцов Н. И., Алексеев Б. В.</i> О нижней оценке времени релаксации каталитических реакций . . . . .	3402

**Дискуссия**

<i>Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б.</i> К вопросу об электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов . . . . .	3405
---	------

**Хроника**

<i>Белякова Л. Д., Рогин В. А.</i> X Всесоюзная конференция по газовой хроматографии . . . . .	3409
Авторский указатель к тому 65 за 1991 г. . . . .	3410
Содержание к тому 65 за 1991 г. . . . .	3421

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Дыдышко П. И.</i> Термоэлектродинамическое явление в капиллярных анизотермических системах . . . . .	3169
---	------

### Химическая термодинамика и термохимия

<i>Огородова Л. П., Киселева И. А.</i> Калориметрическое изучение минерала хлорита $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_4$ . . . . .	3189
<i>Гарамин В. Ю.</i> Некоторые аспекты влияния температуры на тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия . . . . .	3194
<i>Серовский Л. А.</i> Трехпараметрическая модификация уравнения Ван-дер-Ваальса. II. Бинодаль, спинодаль . . . . .	3199
<i>Тимофеев Б. И., Юлдашева В. М., Плющева С. В.</i> Стандартная энтальпия образования хлорида молибдена (V) . . . . .	3205
<i>Илалатник Л. С.</i> Топоаналитические методы анализа многокомпонентных гетерогенных систем . . . . .	3208

### Химическая кинетика и катализ

<i>Лукашенко В. Н.</i> Анализ обратной задачи химической кинетики на примере неизотермического процесса . . . . .	3216
---	------

### Физическая химия растворов

<i>Баранов А. Н., Кузнецов В. В., Рубцов Э. Р., Яковлев Ю. П., Гусейнов А. А.</i> Кинетика кристаллизации твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ из жидкой фазы . . . . .	3228
<i>Бережин М. Б., Вьюгин А. И., Крестов Г. А.</i> Политермическое изучение процессов растворения и сольватации гематопорфирина и его комплексов с цинком . . . . .	3236

### Строение вещества и квантовая химия

<i>Гаспилович Е. А., Коноплев Г. Г., Королькова Н. В., Валькова Г. А.</i> Интеркомбинационная конверсия и орбитальная симметрия возбужденных электронных состояний $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -типов карбонилсодержащих соединений . . . . .	3240
<i>Татевский В. М.</i> Квантово-механическое обоснование и интерпретация классической формулы химического строения молекулы и химической связи . . . . .	3246
<i>Годунов И. А., Алексеев В. Н., Абраменков А. В., Татевский В. М.</i> Бициклопропил: потенциальная функция внутреннего вращения молекулы и термодинамические свойства . . . . .	3254

### Физическая химия поверхностных явлений

<i>Юраев С. А., Смирнов А. Л., Вольдман Г. М., Давиденко О. А.</i> Закономерности сорбции титана поликонденсационными анионитами из сульфатных растворов . . . . .	3260
<i>Крылова И. В.</i> Экзоэмиссия при фазовых превращениях в сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в условиях, имитирующих эксплуатационные . . . . .	3266
<i>Динсон А. Г., Кузнецов В. А., Коротченко М. В., Саулин Е. И., Пуряева Т. П., Саков Д. М., Плавник Г. М.</i> Влияние дисперсности частиц механически разрушенных кристаллов LiF на электронное состояние их поверхности . . . . .	3273
<i>Киселев В. В., Лукин В. В.</i> Применение модели сжимающейся сферы к описанию процесса окислительно-восстановительной обработки гидрида $\text{ZrNiH}_{2,8}$ . . . . .	3280

### Физическая химия процессов разделения. Хроматография

<i>Гимашев С. Ф.</i> О процессах мембранного газоразделения, индуцированных электрическим током . . . . .	3286
---	------

## Коллоидная химия и электрохимия

- Загнитко А. В., Родугин В. И., Никулин Е. А.* Влияние электрического поля на диффузионную зарядку высокодисперсных аэрозолей электронами 3292

## Биофизическая химия

- Воронина О. Л., Тарасова Е. А., Телепнева В. И., Чухрай Е. С., Полторац О. М.* Новый подход к изучению ассоциации – диссоциации глутаматдегидрогеназы из печени быка 3298
- Чухрай Е. С., Веселова М. Н., Полторац О. М., Наккар С., Леонтьев В. К., Алексина О. А.* Физико-химические свойства щелочной фосфатазы в природных адсорбционных слоях на поверхности гидроксипатита зубной эмали 3304

## Прочие вопросы физической химии

- Максименко Н. А., Маргулис М. А.* Реакции радикалов при соволизе воды. III. Вычисление начальных химико-акустических выходов в атмосфере кислорода 3310
- Жузнецова И. Н., Лаврова Ю. В.* О стабильности и прочности структуры частиц эмульсий перфторуглеродов 3317
- Усманов С. М., Сивергин Ю. М.* Спектры времен релаксации некоторых производных карбонатметакрилатов 3323
- Федоров Б. М.* О способах представления дифференциальных функций распределения свойств дисперсных систем и вносимых при этом погрешностях 3332
- Копоненко В. Л., Шимкус Я. К.* Неравновесное седиментационное детектирование фракций частиц в потоке методом интегральной доплеровской анемометрии 3340
- Рюмцев Е. И., Ковшик А. П., Раджаб И. У., Безбородов Б. С.* Диэлектрические релаксационные явления в монокристаллах жидких кристаллов 3350

## Материалы V Всесоюзного симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии

- Лукьянова М. С., Куриленко В. М.* Зависимость биодоступности сибазона от дисперсности субстанции 3356
- Лайпанов А. Х., Сланский В. Э.* Хроматографическое разделение местно-анестезирующих препаратов, имеющих токсикологическое значение 3359
- Макаренко М. В., Лапко А. Г.* Выделение [<sup>125</sup>I]-меченного аденозин-3',5'-циклофосфат-2'-О-сукцинил-тирозинметилового эфира методом высокоэффективной жидкостной хроматографии 3364
- Барам Г. И., Маринайте И. И., Надобнов С. В.* Групповое определение хлорфенолов в желчи рыб как тест на загрязнение водоема стоками предприятий целлюлозной промышленности 3369

## Краткие сообщения

- Мелев В. И., Беглов В. И.* Параметр беспорядка и теплоемкость монокристалла 3375
- Аальпер Г. А., Никифоров М. Ю., Пешеходов П. Б., Крестов Г. А.* Избыточная теплоемкость бинарных ассоциированных смесей 3378
- Гагина И. А., Коротченко М. В., Лилсон А. Г., Кузнецов В. А., Соколова Н. П., Топоров Ю. П.* Изучение механохимической прививки полистирола к поверхности LiF методом инфракрасной спектроскопии 3381
- Запольский В. В., Колосницкий В. С., Леплягин Г. В.* Ионный транспорт в твердых полимерных электролитах полидиметакрилат олигооксиптилена – LiClO<sub>4</sub> 3385
- Дзегец Ю., Архипова Т. А., Авруцкая И. А., Игначек М.* Реакции окисления 4Н-замещенных производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 3387
- Юдин Ю. М., Максимочкин Г. И., Ноздрев В. Ф.* Влияние давления на акустические и теплофизические свойства водных растворов маннозы 3392
- Игев В. В.* Отрицательная адсорбция коионов на фрактальной поверхности 3396

<i>Нижегородов Н. И., Зволинский В. П.</i> Влияние жесткости и копланарности на параметры флуоресценции в изо-π-электронных молекулах с партерфениловой основой . . . . .	3390
<i>Кольцов Н. И., Алексеев Б. В.</i> О нижней оценке времени релаксации каталитических реакций . . . . .	3402

#### Дискуссии

<i>Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б.</i> К вопросу об электронной составляющей энтропии плавления ковалентных кристаллов . . . . .	3405
---	------

#### Хроника

<i>Белякова Л. Д., Рогин В. А.</i> X Всесоюзная конференция по газовой хроматографии . . . . .	3409
Авторский указатель к тому 65 за 1991 г. . . . .	3410
Содержание к тому 65 за 1991 г. . . . .	3421

Опечатки, замеченные в томе 65 за 1991 г.

В № 3 на стр. 635 в табл. 1 обнаружены следующие опечатки:

Строчка	Строка	Напечатано	Должно быть
2	28	-166,5	-94,1
6	28	-106,3	-215,3
6	22	325,1	675,7
7	15	То	Ть

*Редакционная коллегия:*

**В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ,  
В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН,  
В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК,  
А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ,  
С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС**

*Главный редактор* **В. М. ГРЯЗНОВ**

*Заместители главного редактора*  
**И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН**

*Ответственный секретарь* **В. В. ГРОМОВ**

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

*Зав. редакцией* **Н. М. Беленкина**

*Технический редактор* **В. П. Набогова**

---

Сдано в набор 23.09.91	Подписано к печати 31.10.91	Формат бумаги 70×100 <sup>3/16</sup>		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 23,4	Усл. кр.-отт. 33,7 тыс.	Уч.-над. л. 27,2	Бум. л. 9.0
	Тираж 1426 экз.	Зак. 1977	Цена 4 р. 00 к.	

---

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова

Тел.: 227-00-14, доб. 29-28

2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 4