

Том 69, Номер 1

Январь 1995

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор  
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 69 № 1 1995 Январь

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

*Главный редактор*  
В.М. Грязнов

*Заместители главного редактора*  
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

*Ответственный секретарь*  
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),  
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),  
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,  
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,  
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,  
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

*Адрес редакции:* 103064, Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,  
тел. 916-61-37

Москва  
Международная академическая  
издательская компания "Наука"

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 1, 1995

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).  
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

## МАТЕРИАЛЫ XI СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

### ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

- Влияние растворителя на конформацию молекул углеводов:  
модель атом-атомных потенциалов и интегральные уравнения теории жидкостей  
*С. К. Талицких, П. Г. Халатур* 5
- Конформации молекул в растворе: анализ и учет неаддитивности  
невалентных внутримолекулярных взаимодействий  
*С. К. Талицких, П. Г. Халатур* 12
- Энергетика кооперативных конформационных переходов в полиэтиленовых цепях  
*Ю. К. Товбин, В. В. Гвоздев* 19
- Молекулярно-динамическое моделирование  
существенно нелинейных явлений в кристалле полиэтилена  
*Н. К. Балабаев, О. В. Гендельман, М. А. Мазо, Л. И. Маневич* 24
- Молекулярная динамика линейного полимера в гидродинамическом потоке  
*Н. К. Балабаев, А. С. Лемак* 28
- Локализация колебательных мод на неоднородностях структуры  
в компьютерной модели аморфного аргона  
*В. А. Лучников, Н. Н. Медведев, Ю. И. Наберухин* 33
- Структурные особенности сеток водородных связей воды. 3D-модель  
*Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко* 38
- Компьютерное моделирование кинетики фазового перехода первого рода  
*О. Б. Лыкова* 44
- Экспериментальное и компьютерное исследование агрегации молекул  
в системе кристалл-жидкий кристалл  
*Р. И. Минц, Д. Б. Берг* 48

### КРИСТАЛЛЫ

- Зарождение новой фазы и гистерезис при полиморфных переходах  
*Н. Н. Петропавлов* 52
- Линейные и нелинейные возбуждения в кристалле полиэтилена  
*О. В. Гендельман, Л. И. Маневич* 57
- Ультразвуковое исследование упругих характеристик  
и термодинамических функций текстур некоторых гетероциклических соединений  
*В. Ф. Тесленко, Л. А. Тесленко* 62

### ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

- Топология фазовой диаграммы и трикритическое поведение  
сметического жидкого кристалла типа А  
*Вл. К. Першин* 65
- Энергетический спектр точечных и линейных дефектов  
цилиндрического типа в нематиках. Двухпараметрическая задача  
*Т. В. Кушнарёва, С. В. Кушнарёв, В. К. Першин* 81
- Молекулярная структура изомерных 2-арилденпроизводных *n*-ментанонов  
и *n*-(4-ментен)она и их способность к "закручиванию" нематической фазы  
*Л. А. Кутуля, С. Н. Ярмоленко, В. В. Ващенко, Л. В. Чепелева, Л. Д. Паценкер, О. А. Пономарев* 88
- Синтез, структура и молекулярные параметры соединений – дискогенов  
из ряда полизамещенной ароматики  
*О. Б. Аكوпова, Л. В. Жукова, Л. С. Шабьшев* 96

Возможности прогноза плотности и фазовых переходов мезогенных веществ <i>А. В. Белик, В. А. Потемкин, Ю. Н. Гревцева</i>	101
Расчет атомных радиусов с поправкой на электростатические взаимодействия <i>В. А. Потемкин, Е. В. Барташевич, А. В. Белик</i>	106
Особенности вынужденного импульсного рассеяния света в переохлажденном глицерине <i>С. В. Лищук, Н. П. Маломуж</i>	110

### **АДСОРБЦИЯ**

Молекулярные аспекты решеточных моделей жидких и адсорбционных систем <i>Ю. К. Товбин</i>	118
Полислойная адсорбция и капиллярная конденсация в щелевидной поре <i>Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова</i>	127
Модель ионно-встроенного орбитально-стехиометрического кластера для расчета взаимодействия поверхности твердых тел с молекулами газовой фазы <i>А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев</i>	132
Расчеты взаимодействия молекул H <sub>2</sub> O и NH <sub>3</sub> с поверхностью модифицированных алюмосиликатов и кристалла ZnO <i>А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев</i>	138

### **КОНФОРМАЦИЯ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ**

Приближенная квантово-механическая теория потенциальных функций внутреннего вращения молекул <i>И. А. Годунов, В. М. Татевский</i>	141
Исследование путей интерконверсии в эпоксихааридах <i>В. М. Андрианов, С. Г. Кириллова, Р. Г. Жбанков</i>	148
Роль внутримолекулярных взаимодействий в конформационном поведении молекул <i>Ю. Г. Папулов, В. М. Смоляков, М. Г. Виноградова, Н. Ю. Кузина, Н. В. Кузнецова</i>	152
Влияние невалентных взаимодействий на термодинамические свойства: теоретико-графовый подход <i>В. М. Смоляков, М. Г. Виноградова, Ю. Г. Папулов, М. Н. Поляков, Т. И. Чернова, И. В. Талызин, М. Н. Салтыкова</i>	162

### **БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ**

Новый подход к изучению кода промоторно-полимеразного узнавания <i>С. Г. Камзолова</i>	166
Электростатические эффекты в реакции переноса электрона между оксиммиоглобином и феррицитохромом с <i>Г. Б. Постникова</i>	170
Изучение термостабильности человеческого сывороточного альбумина в неводном окружении методом дифференциальной сканирующей калориметрии <i>Д. В. Захарычев, М. Д. Борисов, Б. Н. Соломонов</i>	175
Иерархия динамических моделей ДНК <i>Л. В. Якушев</i>	180

### **СПЕКТРОСКОПИЯ**

Определение квазиупругого коэффициента межмолекулярного взаимодействия в ассоциатах карбоновых кислот <i>Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер</i>	186
---	-----

### **РАСЧЕТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах <i>А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запорожкова</i>	189
--	-----

Сдано в набор 01.08.94 г.	Подписано к печати 09.11.94 г.	Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Уч.-изд. л. 25.0
	Тираж 819 экз.	Бум. л. 12.0
		Зак. 1767

## МАТЕРИАЛЫ XI СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

### ПРЕДИСЛОВИЕ

XI Семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул проходил в Пущино-на-Оке. В истории традиционных симпозиумов и семинаров по этой тематике городу Пущино принадлежит особая роль: здесь состоялись два из восьми симпозиумов (1976 и 1986 гг.), четыре из 11 семинаров (1979, 1981, 1983 и 1993 гг.). Ранее эти мероприятия проводились на базе Пущинского Института биофизики АН СССР; теперь организатором стал выделившийся из него Институт биофизики клетки РАН. Рабочую группу, как и в прежние годы, возглавлял Н.Н. Петропавлов.

XI Семинар состоялся 26 - 28 октября 1993 г. Он собрал более 100 иногородних участников. Было представлено 18 устных докладов, 30 сообщений на трех заседаниях круглого стола и 34 стендовых сообщения. Около половины этих работ вошли в настоящий выпуск "Журнала физической химии".

Таким образом, коллектив ученых, объединенных интересом к проблемам межмолекулярных взаимодействий, молекулярных конформаций и к смежным вопросам, продолжает активно функционировать. Напомним, что эта деятельность осуществляется под эгидой Секции кристаллохимии Научного Совета РАН по кинетике и строению. На XI Семинаре выступил зам. председателя этой Секции чл.-корр. РАН Ю.Т. Стручков; в качестве вице-президента Международного союза кристаллографов он сделал сообщение на тему "Кристаллография в мире и в бывшем Советском Союзе".

Особой удачей XI Семинара стали заседания круглого стола, в их числе – заседание, посвященное компьютерному моделированию. Широкое внедрение этого метода исследований в физиче-

скую химию – знаменательная черта современной науки. Многообразные применения компьютерного моделирования представлены в первом разделе публикуемых материалов.

В кругу специалистов по межмолекулярным взаимодействиям в конденсированных фазах наблюдается периодическое смещение интереса от структурных аспектов исследования кристаллов к жидкостям, жидким кристаллам и другим неупорядоченным состояниям вещества и затем обратно – к упорядоченному во всех трех измерениях кристаллу. Дело в том, что наиболее полные и точные сведения о природе межмолекулярных взаимодействий и их влиянии на статическую структуру вещества и на его динамику мы получаем, опираясь на информацию о кристаллах, структура которых поддается точному и объективному экспериментальному исследованию. Однако затем открывается заманчивая возможность применить полученные результаты к менее упорядоченным системам, в которых и реализуются в основном различные формы динамического поведения вещества, в том числе химические реакции и молекулярные биологические процессы. Если же продвижение в изучении существенно неупорядоченных систем наталкивается на значительные трудности, исследователи снова обращаются к кристаллу, чтобы найти в нем необходимые подсказки.

Вероятно, фаза этого колебательного процесса, на которую пришелся XI Семинар, была такой, что раздел "Кристаллы" оказался не слишком богат (в материалах X Семинара он был значительно более представительным); к тому же имеющиеся в нем работы посвящены не структурным данным, а динамике и свойствам кристаллического вещества, соответственно гораздо обширнее материал, содержащийся в разделе

“Жидкие кристаллы и жидкости”, причем здесь сочетаются теоретические, расчетные и экспериментальные исследования.

Приятно отметить, что достаточно солидно представлены исследования адсорбционных систем (в последние годы наблюдалась тенденция уменьшения удельного веса работ по адсорбции в наших семинарах). Традиционно сильны разделы, посвященные конформации и динамике молекул, экспериментальным спектроскопическим исследованиям. Поскольку Семинар проходил в Пу-

щино, закономерно появление в его программе обширных и содержательных работ, посвященных белкам и ДНК.

Выпуск завершается статьей, посвященной методическим аспектам расчета энергии межмолекулярных взаимодействий; это статья А.О. Литинского с сотр., которая перекликается с близкими по содержанию работами, помещенными в разделе “Адсорбция”.

*Зам. председателя Секции кристаллохимии  
Научного совета РАН по химической кинетике  
и строению, профессор П.М. Зоркий*

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 541.12.011

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНФОРМАЦИЮ МОЛЕКУЛ  
УГЛЕВОДОРОДОВ: МОДЕЛЬ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ  
И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

© 1995 г. С. К. Талицких, П. Г. Халатур

Тверской государственной университет

Изложена схема расчета конформаций молекул в растворе с использованием потенциалов средней силы взаимодействия атомов, основанная на статистической теории молекулярных жидкостей Чандлера и Андерсена. Рассмотрены конформационные характеристики молекул *n*-бутана и *n*-пентана при различной плотности окружающего их неполярного растворителя. Зафиксирован сдвиг конформационного равновесия по сравнению с газовой фазой в сторону более компактных поворотных изомеров. Показано, что среда увеличивает конформационную подвижность растворенных молекул. Представлена эффективная методика численного решения интегральных RISM-уравнений теории жидкости для бикомпонентных систем.

С формальной точки зрения молекулярные растворы представляют собой жидкие многокомпонентные смеси переменного состава. Поэтому задача их описания на основе молекулярных данных во многом аналогична той, которая возникает в физике жидкостей. Однако, в отличие от однокомпонентной жидкости, здесь приходится рассматривать взаимодействия нескольких типов (в бинарной системе, образованной двумя компонентами А и В, возможны взаимодействия А-А, В-В и А-В).

Взаимодействие между растворенным веществом А и растворителем В может быть причиной многих эффектов, в числе которых – изменение конформационных характеристик молекул, процессы денатурации (ренатурации) глобулярных белков, стабилизация различных функционально активных состояний полинуклеотидов, понижение или возрастание скоростей химических реакций. Понимание подобных явлений на микроскопическом уровне так или иначе связано с описанием сольватирующего влияния растворителя на конформацию молекул.

Для учета эффектов сольватации используются различные феноменологические модели (см., например, обзоры [1, 2]), которые способны воспроизводить лишь те или иные общие тенденции. Наиболее детальные сведения дает компьютерное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики. К сожалению, из-за высокой трудоемкости непосредственное компьютерное моделирование растворов вряд ли получит достаточно широкое распространение в обозримом будущем. Поэтому представляет интерес развитие более простых методик, имеющих в то же время микроскопическую основу. Одним из

вариантов решения такой задачи является совместное использование метода молекулярной механики (ММ) и статистической теории жидкости. Идея подобного комбинированного подхода состоит в том, что расчеты конформационных характеристик ведутся обычным методом ММ для отдельной молекулы, но “вакуумные” атом-атомные потенциалы  $U(r)$  заменяются на эффективные потенциалы средней силы  $\psi(r)$ , которые учитывают влияние среды. Тем самым растворитель, окружающий молекулу, исключается из явного рассмотрения.

В принципе, эффективные потенциалы могут быть найдены по заданным атом-атомным потенциалам, характеризующим взаимодействия в изолированной молекуле А, и парным корреляционным функциям растворителя  $G(r)$ , взятым из эксперимента. Впервые такой полуэмпирический вариант теории был применен Праттом и Чандлером [3] при анализе явлений гидратации (вода рассматривалась как одноцентровая система с известной функцией  $G(r)$  для взаимодействий  $O\dots O$ ). Однако опытное определение  $G(r)$  трудоемко и часто не обеспечивает приемлемой точности. Поэтому предпочтительно вычислять функции  $G(r)$ , решая соответствующие интегральные уравнения, которые в последние годы весьма успешно применяются при изучении конденсированных систем [4]. В данной работе представлена схема расчета конформаций молекул в растворе с использованием потенциалов средней силы; в качестве иллюстрации рассмотрены конформационные характеристики молекул *n*-бутана и *n*-пентана при различной плотности окружающего их растворителя. Кроме того, изложена методика

решения интегральных RISM-уравнений для би-компонентных систем.

Рассмотрим бесконечно разбавленный раствор, в котором  $m$ -атомная молекула растворенного вещества А окружена  $n$ -атомными молекулами растворителя В. Атомы сорта А будем далее обозначать латинскими индексами ( $p, q = 1, 2, \dots, m$ ), а сорта В – греческими индексами ( $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, n$ ). Для данной пары частиц  $p$  и  $q$  потенциал средней силы записывается в следующем виде [4]:

$$\Psi_{pq}(r) = -kT \ln G_{pq}(r). \quad (1)$$

Здесь  $G_{pq}(r)$  – парциальная функция радиального распределения плотности атомов, зависящая от расстояния  $r = |\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|$  и связанная с соответствующей полной корреляционной функцией

$$H_{pq}(r) = G_{pq}(r) - 1. \quad (2)$$

Таким образом, задача состоит в определении корреляционных функций  $H_{pq}(r)$ , которые должны быть выражены через соответствующие “вакуумные” атом-атомные потенциалы  $U_{pq}$ ,  $U_{\alpha\alpha}$  и  $U_{\alpha\beta}$ .

Обратимся прежде всего к простейшей системе одноатомных частиц и запишем интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) [4]

$$H(r) = C(r) + \rho \int C(|t|) H(|r-t|) dt. \quad (3)$$

Здесь  $C(r)$  – прямая корреляционная функция,  $\rho = N/V$  – среднечисленная плотность частиц в объеме  $V$ . Уравнение (3) удобно представить в сокращенной форме:

$$H(r) = C(r) + \rho C(r) * H(r), \quad (4)$$

где символ \* использован для обозначения свертки двух функций –  $C(r)$  и  $H(r)$ . Если речь идет о гомогенной жидкости, состоящей из одинаковых  $n$ -атомных молекул, то одноцентровое уравнение ОЦ заменяется системой связанных RISM-уравнений [5]

$$H = W * C * W + \rho W * C * H. \quad (5)$$

Здесь  $H$  и  $C$  – квадратные симметрические матрицы  $n$ -го порядка с элементами  $H_{\alpha\beta}(r)$  и  $C_{\alpha\beta}(r)$ , относящимися к паре атомов  $\alpha$  и  $\beta$ , а  $\rho$  – диагональная матрица, элементы главной диагонали которой являются парциальными плотностями  $\rho_\alpha, \rho_\beta, \dots, \rho_n$ . Матрица внутримолекулярных корреляций  $W$  задает химическую структуру молекулы и имеет элементы

$$W_{\alpha\beta}(r) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) \delta(r - r_{\alpha\beta}) / 4\pi r_{\alpha\beta}^2, \quad (6)$$

где  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера,  $\delta(r - r_{\alpha\beta})$  – дельта-функция Дирака,  $r_{\alpha\beta}$  – расстояние между атомами  $\alpha$  и  $\beta$  данной молекулы.

Для бесконечно разбавленного раствора, в котором фиксированы лишь плотности атомов

компонента В, имеем следующую иерархию RISM-уравнений [6]:

$$H_{BB} = W_B * C_{BB} * W_B + \rho W_B * C_{BB} * H_{BB}, \quad (7)$$

$$H_{AB} = W_A * C_{AB} * W_B + \rho W_A * C_{AB} * W_{BB}, \quad (8)$$

$$H_{AA} = W_A * C_{AA} * W_A + \rho W_A * C_{AB} * H_{BA}. \quad (9)$$

Индексы А и В относятся к молекулам растворенного вещества и растворителя. При вычислении потенциала средней силы взаимодействия отдельных атомов в растворе  $W_A = 1$ .

Для решения уравнений (7) - (9) следует перейти к обратному  $k$ -пространству, выполнив сунунопреобразование Фурье:

$$\hat{H}_{\alpha\beta}(k) = (4\pi/k) \int_0^\infty r H_{\alpha\beta}(r) \sin(kr) dr, \quad (10)$$

$$\hat{C}_{\alpha\beta}(k) = (4\pi/k) \int_0^\infty r C_{\alpha\beta}(r) \sin(kr) dr, \quad (11)$$

$$\hat{W}_{\alpha\beta}(k) = \sin(kr_{\alpha\beta}) / kr_{\alpha\beta}. \quad (12)$$

В  $k$ -пространстве свертки функций заменяются их произведениями, а соотношения (7) - (9) принимают вид

$$\hat{H}_{BB} = \hat{W}_B \hat{C}_{BB} \hat{W}_B + \rho \hat{W}_B \hat{C}_{BB} \hat{H}_{BB}, \quad (13)$$

$$\hat{H}_{AB} = \hat{C}_{AB} \hat{W}_B + \rho \hat{C}_{AB} \hat{H}_{BB}, \quad (14)$$

$$\hat{H}_{AA} = \hat{C}_{AA} + \rho \hat{C}_{AB} \hat{H}_{BA}. \quad (15)$$

В развернутой форме эти соотношения устанавливают связь между отдельными матричными элементами при заданном значении  $k = |\mathbf{k}|$ :

$$\hat{H}_{\alpha\beta} = \sum_{\delta}^n \sum_{\gamma}^n \hat{W}_{\alpha\gamma} \hat{C}_{\gamma\delta} \hat{W}_{\delta\beta} + \rho \sum_{\delta}^n \sum_{\gamma}^n \hat{W}_{\alpha\gamma} \hat{C}_{\gamma\delta} \hat{H}_{\delta\beta}, \quad (16)$$

$$\hat{H}_{p\beta} = \sum_{\alpha}^n \hat{C}_{p\alpha} \hat{W}_{\alpha\beta} + \rho \sum_{\alpha}^n \hat{C}_{p\alpha} \hat{H}_{\alpha\beta}, \quad (17)$$

$$\hat{H}_{pq} = \hat{C}_{pq} + \rho \sum_{\alpha}^n \hat{C}_{p\alpha} \hat{H}_{\alpha q}. \quad (18)$$

Для получения замкнутой системы уравнений необходимо воспользоваться каким-либо условием замыкания [4], отвечающим, например, приближению Перкуса–Йевики (ПЙ)

$$C(r) = \{1 - \exp[U(r)/kT]\} [H(r) + 1] \quad (19)$$

или гиперцепному приближению

$$C(r) = H(r) - \ln[H(r) + 1] - U(r)/kT. \quad (20)$$

Таким образом, преобразовав функцию  $C(r)$  из (19) или (20) по формуле (11) и подставив в (13) - (15), приходим к трем замкнутым системам



нелинейных уравнений, последовательное решение которых дает после обратного преобразования Фурье искомые наборы полных корреляционных функций  $\{H_{\alpha\beta}\}$ ,  $\{H_{\rho\beta}\}$  и  $\{H_{\rho q}\}$ . Соответствующие прямые корреляционные функции при необходимости восстанавливаются из (19) или (20). Схема численного решения системы RISM-уравнений дана в Приложении.

После того, как все необходимые функции  $\Psi_{pq}(r)$  вычислены, суммарный внутримолекулярный потенциал молекулы, находящейся в данной конформации, определяется из соотношения

$$\Psi(\mathbf{r}_A) = \sum_{p < q} \Psi_{pq}(r). \quad (21)$$

Нами была исследована детализированная модель углеводородов, в которой явно учтены все атомы С и Н. Длины связей и валентные углы имели значения:  $l_{CC} = 0.153$  нм,  $l_{CH} = 0.109$  нм,  $\Theta_{CCC} = 112^\circ$ ,  $\Theta_{CCH} = \Theta_{HCH} = 109.5^\circ$ . Для описания атом-атомных внутри- и межмолекулярных взаимодействий были использованы потенциалы типа "6-12" с параметризацией Карплуса [7]. Во внутримолекулярных взаимодействиях участвовали все атомы, разделенные тремя и более химическими связями. Электростатическим вкладом в потенциальную энергию пренебрегали из-за малости парциальных зарядов на атомах. Торсионный потенциал связи С-С имел обычный вид

$$V_T(\varphi) = (V^\circ/2)[1 - \cos(3\varphi)]. \quad (22)$$

Здесь высота барьера  $V^\circ = 13.39$  кДж/моль [1],  $\varphi$  – угол внутреннего вращения вокруг связи С-С (отсчет  $\varphi$  и  $V_T(\varphi)$  ведется относительно развернутой *транс*-конформации). Соответствующее число потенциалов  $V_T(\varphi)$  добавлялось к величине  $\Psi(\mathbf{r}_A)$  в формуле (21), где координаты атомов  $\mathbf{r}_A = (r_1, \dots, r_m)$  рассматривались как функции углов  $\varphi$ .

В качестве растворителя выступали молекулы метана. Температура фиксировалась при  $T = 413$  К; плотность среды  $\rho$  служила параметром расчета. Для определения потенциалов средней силы  $\psi(r)$  решались уравнения (7) - (9) с использованием замыкания ПИ (19). В результате были найдены три типа функций  $\Psi_{pq}(r)$  для внутримолекулярных взаимодействий С...С, Н...Н и С...Н.

На рис. 1 показана потенциальная кривая  $V(\varphi) = \Psi(\varphi) - \Psi(0) + V_T(\varphi)$ , описывающая заторможенное внутреннее вращение вокруг центральной связи С-С в *n*-бутане. Видно, что влияние растворителя начинает заметно сказываться уже при плотностях выше  $0.08$  г/см<sup>3</sup>. С ростом плотности происходит уменьшение энергии *гош*-конформации (при  $\varphi \approx \pm 120^\circ$ ) и понижение высоты барьера *цис*-конформации (при  $\varphi = 180^\circ$ ). Разумеется, в обсуждаемом случае вследствие наличия собственного торсионного потенциала (22) и

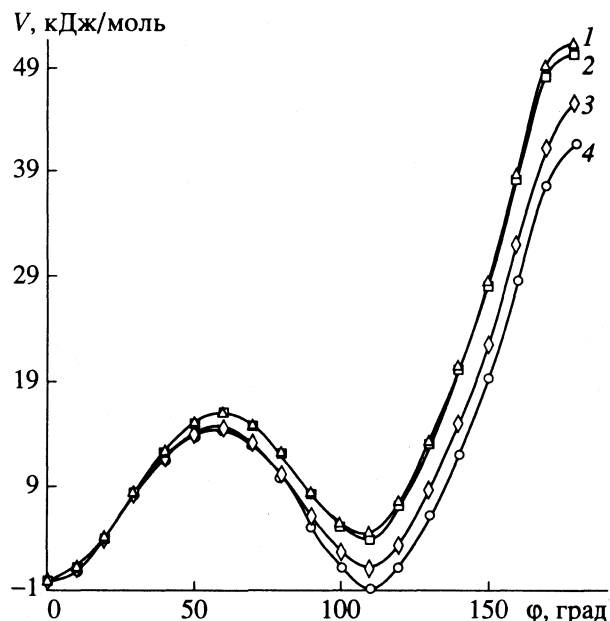


Рис. 1. Потенциальные кривые внутреннего вращения для молекулы *n*-бутана в вакууме (1) и в метане при плотности  $\rho = 0.04$  (2),  $0.16$  (3) и  $0.24$  г/см<sup>3</sup> (4). Расчет выполнен с учетом собственного тормозящего потенциала молекулы бутана и всех деталей его химического строения. Нулевое значение энергии соответствует развернутой *транс*-конформации.

сильных внутримолекулярных отталкивательных взаимодействий *цис*-форма остается всегда самой невыгодной. При  $\rho = 0.24$  г/см<sup>3</sup> энергии *транс*- и *гош*-конформаций практически сравниваются. Поскольку при рассмотренной температуре рост плотности  $\rho$  сопровождается в изученной системе повышением давления, то появляются основания для сопоставления с экспериментальными данными по воздействию высоких давлений на молекулярную конформацию. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показывает [8], что сжатие системы стабилизирует *гош*-конформер *n*-бутана. Так, при  $P = 1$  атм разница энергий между *гош*- и *транс*-формами составляет  $2.26$  кДж/моль, а при  $P = 300$  атм она уменьшается до  $1.97$  кДж/моль. Следовательно, при уплотнении системы компактные конформации стабилизируются, что свидетельствует о роли упаковочных эффектов, которые смещают конформационное равновесие в сторону структур с меньшим свободным объемом. Наш расчет не противоречит этим выводам.

Исследование разбавленных растворов *n*-бутана проводилось также с помощью непосредственного компьютерного моделирования методами Монте-Карло [8 - 13] и молекулярной динамики [14 - 16]. Хотя использованная в указанных работах модель отличалась от принятой нами (согласно [8 - 16], группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  рассматривались

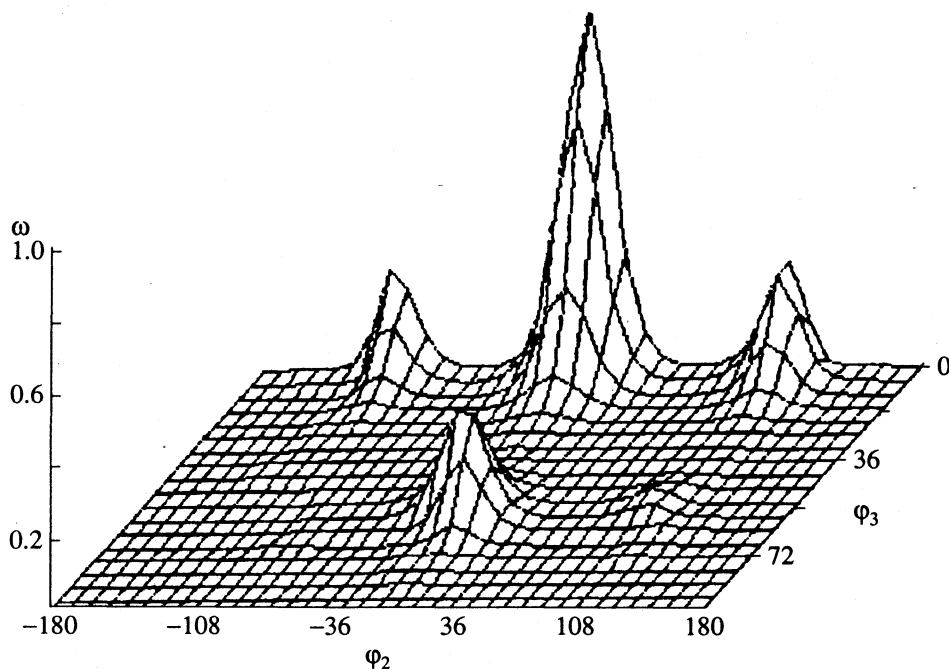


Рис. 2. Поверхность, характеризующая относительную заселенность конформеров изолированной молекулы *n*-пентана. Отсчет энергии ведется по отношению к *транс*-изомеру (все торсионные углы  $\varphi = 0$ ).

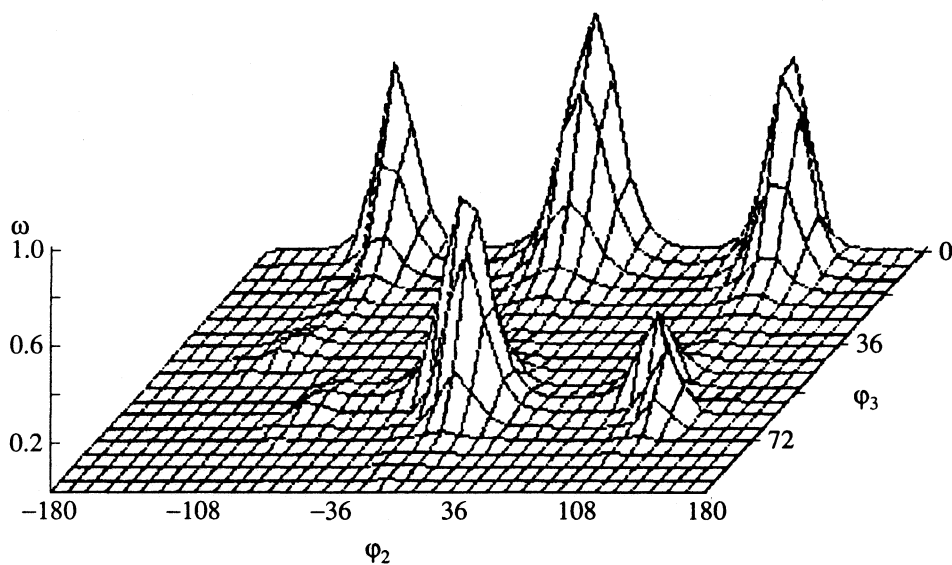


Рис. 3. Поверхность, характеризующая относительную заселенность конформеров молекулы *n*-пентана, окруженной метаном при плотности  $\rho = 0.16 \text{ г/см}^3$  и  $T = 413 \text{ К}$ . Отсчет энергии ведется по отношению к *транс*-изомеру (все торсионные углы  $\varphi = 0$ ).

как сферические “псевдоатомы”), тем не менее возможно сопоставление результатов на качественном уровне. В целом, наблюдаемые нами эффекты согласуются с данными машинных экспериментов. Так, при моделировании растворов *n*-бутана в неполярном растворителе (четырёххлористом углероде) зафиксирован отчетливый сдвиг конформационного равновесия по сравнению с газовой фазой в сторону свернутых *гош*- и

*цис*-изомеров [14]. Более слабое проявление этого эффекта отмечено для той же системы в работе [9]. Значительное стабилизирующее действие на компактные конформации *n*-бутана оказывает полярная водная среда [10, 13].

Конформация *n*-пентана зависит от двух углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ , характеризующих вращение вокруг центральных связей С–С. На рис. 2 и 3 показаны по-

верхности  $\omega(\varphi_2, \varphi_3) = \exp(-V/kT)$ , где  $V = \Psi(\varphi_2, \varphi_3) - \Psi(0, 0) + V_T(\varphi_2) + V_T(\varphi_3)$ ; расчеты велись для молекулы в вакууме ( $\rho = 0$ ) и в растворе ( $\rho = 0.16$  г/см<sup>3</sup>). Конечные углы поворотов полагались фиксированными при  $\varphi_1 = \varphi_4 = 0$ . Устойчивые состояния для  $tg^\pm$  и  $g^\pm t$  ( $t, g$  – *транс*- и *гаиш*-формы) в области  $\varphi_2 = 0$ ,  $\varphi_3 \approx \pm 110^\circ$  и  $\varphi_2 \approx \pm 110^\circ$ ,  $\varphi_3 = 0$  – аналогичны наблюдаемым для *n*-бутана. Во всех случаях самой выгодной является *транс*-форма. Выделяются также конформации типа  $g^\pm g^\pm$  и  $g^\pm g^\mp$ , отвечающие одновременным поворотам вокруг обеих связей. Говоря о влиянии растворителя, можно заключить, что его роль состоит в стабилизации различных *гаиш*-конформаций и уменьшении разделяющих их потенциальных барьеров. Иными словами, наблюдаемые трансформации рельефа потенциальной поверхности свидетельствуют, что под воздействием растворителя молекула становится более конформационно лабильной. Разумеется, такой вывод относится лишь к конкретной исследованной системе и не претендует на какие-либо обобщения. Тем не менее, заметим, что повышение конформационной лабильности было зарегистрировано и для других молекул в растворе [17, 18].

Наконец, сделаем краткое замечание относительно приближений, заложенных в расчет. По-видимому, основным упрощением реальной картины является пренебрежение зависимостью атом-атомных корреляционных функций и, следовательно, потенциалов  $\psi(r)$  от химической структуры растворенной молекулы и ее конформации (в уравнениях (8) и (9) структурная матрица  $W_A$  была опущена). Подробному анализу этого далеко не тривиального фактора посвящена наша отдельная публикация [19]. Вторым источником ошибок может быть использование “вакуумных” потенциалов  $U(r)$ , параметры которых калиброваны по свойствам индивидуальных молекул, а не конденсированных систем.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Решение системы RISM-уравнений

Прежде всего следует определить итерационную функцию. Выбор в этом качестве  $H(r)$  или  $C(r)$  неудовлетворителен, поскольку  $H(r)$  испытывает резкие изменения в районе минимума потенциала, а  $C(r)$  – в области  $r \sim 0$ . По ряду причин целесообразно ввести следующую итерационную функцию:

$$Y(r) = \mathbf{H}(r) - C(r), \quad (23)$$

где  $\mathbf{H}(r) = rH(r)$  и  $C(r) = rC(r)$ .

Теперь зададим в прямом и обратном пространствах сетки:  $r_i = i\Delta r$  и  $k_j = j\Delta k$ , где  $i, j = 1, 2, \dots, L$ ,  $\Delta r = r_{\max}/L$  и  $\Delta k = \pi/r_{\max}$ . Дискретному представлению функций  $U, C, H, Y$  (область определения ко-

торых ограничена интервалом  $[0, r_{\max}]$ ) на этих сетках отвечают массивы из  $L$  элементов  $U(i), C(i), H(i)$  и т.д.

Вычислительная процедура состоит из трех последовательно выполняемых этапов. На первом этапе для растворителя (среды) проводится итерационный поиск массивов  $Y_{\alpha\beta}$ , число которых с учетом симметрии  $Y_{\alpha\beta} = Y_{\beta\alpha}$  равно  $(n^2 + n)/2$ . При этом должны быть известны матричные элементы  $W_{\alpha\beta}$  (химическая структура растворителя), плотность  $\rho$  и “вакуумные” атом-атомные потенциалы  $U_{\alpha\beta}$ . Полученная информация служит на втором этапе для итерационного расчета функций  $Y_{p\beta}$ , характеризующих смешанные корреляции атомов растворителя и растворенного вещества ( $\beta = 1, 2, \dots, n$ ;  $p = 1, 2, \dots, m$ ). Наконец, третий этап сводится к тривиальному расчету по формуле (18) и обратному преобразованию Фурье.

Первый этап вычислительной процедуры состоит из следующих действий.

1. На нулевом шаге итерации ( $s = 0$ ) задается начальное приближение  $Y_{\alpha\beta}^0$ , прямое преобразование Фурье  $\hat{Y}_{\alpha\beta}^0$  и некоторая достаточно большая величина  $\delta^0$  ( $\sim 10^3$ ), где верхний индекс означает номер  $u$  итерации.

2. С использованием массивов  $Y_{\alpha\beta}^s$  и  $U_{\alpha\beta}$  определяются прямые корреляционные функции по одному из уравнений замыкания:

$$C_{\alpha\beta}(i) = \{ \exp[-U_{\alpha\beta}(i)/kT] - 1 \} [Y_{\alpha\beta}^s(i) + r_i], \quad (24)$$

$$C_{\alpha\beta}(i) = r_i \exp[Y_{\alpha\beta}^s(i)/r_i - U_{\alpha\beta}(i)/kT] - Y_{\alpha\beta}^s(i) - r_i. \quad (25)$$

3. Выполняется прямое дискретное преобразование Фурье:

$$\hat{C}_{\alpha\beta}(j) = 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{L-1} C_{\alpha\beta}(i) \sin(\pi ij/L). \quad (26)$$

4. Подстановка  $\hat{C}_{\alpha\beta}$  в (13) после переупорядочения членов приводит для каждого  $k_j$  к соотношению

$$[\hat{K} - \rho \hat{W} \hat{C}] \hat{H} = \hat{W} \hat{K} \hat{C} \hat{W}, \quad (27)$$

где  $\hat{K}$  – диагональная матрица  $n$ -го порядка, все ненулевые элементы которой равны  $k_j$ ,  $\hat{C} = \hat{K} \hat{C}$  и  $\hat{H} = \hat{K} \hat{H}$ . Очевидно, что соотношение (27) представляет собой  $n$  систем линейных уравнений вида

$$\mathbf{A} \hat{H}_\beta = \mathbf{b}_\beta \quad (\beta = 1, \dots, n) \quad (28)$$

с квадратной матрицей  $\mathbb{A} = \hat{\mathbb{K}} - \rho \hat{\mathbb{W}} \hat{\mathbb{C}}$  и вектором правых частей  $\mathbf{b}_\beta = [\hat{\mathbb{W}} \hat{\mathbb{K}} \hat{\mathbb{C}} \hat{\mathbb{W}}]_\beta$ , который является  $\beta$ -столбцом искомой матрицы  $\hat{\mathbb{W}} \hat{\mathbb{K}} \hat{\mathbb{C}} \hat{\mathbb{W}}$ . Однократное решение (28) дает  $\beta$ -столбец  $\hat{\mathbb{H}}_\beta$  искомой матрицы  $\hat{\mathbb{H}}$  для текущего значения  $k_j$ . Решение  $nL$  систем (28) позволяет найти все массивы  $\hat{H}_{\alpha\beta}$ .

5. Вводится параметр  $\xi = 1$ .

6. Рассчитывается невязка двух наборов массивов  $Y_{\alpha\beta}^s$  и  $Z_{\alpha\beta}$ :

$$\Delta = (1/\xi n^2) \times \left\{ \sum_{\alpha}^n \sum_{\beta}^n \sum_i^L [(Y_{\alpha\beta}^s(i) - Z_{\alpha\beta}(i))/i]^2 \right\}^{1/2}, \quad (29)$$

где  $Z_{\alpha\beta}$  – результат обратного дискретного преобразования Фурье

$$Z_{\alpha\beta}(i) = (\Delta k/2\pi^2) \sum_{j=1}^{L-1} \hat{Z}_{\alpha\beta}(j) \sin(\pi ij/L), \quad (30)$$

$$i = 1, 2, \dots, L-1$$

вспомогательных массивов  $Z_{\alpha\beta}$

$$\hat{Z}_{\alpha\beta}(j) = \hat{Y}_{\alpha\beta}^s(j) + \xi \{ [\hat{\mathbb{H}}_{\alpha\beta}(j) - \hat{\mathbb{C}}_{\alpha\beta}(j)] - \hat{Y}_{\alpha\beta}^s(j) \}, \quad (31)$$

которые являются линейной комбинацией приближений  $\hat{Y}_{\alpha\beta}^s$  и  $\hat{Y}_{\alpha\beta}^{s+1} = \hat{\mathbb{H}}_{\alpha\beta} - \hat{\mathbb{C}}_{\alpha\beta}$  на двух последовательных итерациях  $s$  и  $s+1$ .

7. При нарушении монотонности сходимости итерационного процесса (т.е. при  $\Delta > \delta^s$ ) величина  $\Delta$  из (29) рассматривается как целевая функция  $\Delta = \Delta(\xi)$ ; ее минимизация относительно переменной  $\xi$  на интервале  $[0, 1]$  дает координаты экстремума  $(\xi, \Delta)_{\min}$ . Найденное значение  $\xi$  определяет  $Z_{\alpha\beta}$  и  $\hat{Z}_{\alpha\beta}$  согласно (30) - (31).

8. Проводится увеличение счетчика числа итераций  $s$  и пересылка текущих значений:

$$s = s + 1, \delta^s = \Delta, Y_{\alpha\beta}^s = Z_{\alpha\beta}, \hat{Y}_{\alpha\beta}^s = \hat{Z}_{\alpha\beta}.$$

9. Если  $\delta^s > \varepsilon$  (где  $\varepsilon$  – достаточно малая величина, являющаяся критерием завершения), то ход вычислений возвращается к пункту 2.

Итоговые значения  $Y_{\alpha\beta}$  позволяют однозначно установить функции  $H_{\alpha\beta}$  и  $C_{\alpha\beta}$  с использованием соотношений (23) - (25).

Второй этап процедуры организован следующим образом.

1. На нулевом шаге итерации ( $s = 0$ ) задается начальное приближение  $Y_{\alpha\beta}^0$ , прямое преобразование Фурье  $\hat{Y}_{\alpha\beta}^0$  и величина  $\delta^0 (\sim 10^3)$ .

2. Для данного атома  $p = 1, 2, \dots, m$  с использованием  $Y_{p\beta}^s$  и потенциалов взаимодействия  $U_{p\beta}$ , описывающих взаимодействия типа  $p \dots \beta$ , проводится расчет  $n$  корреляционных функций  $C_{p\beta}$  по формулам, аналогичным (24) или (25).

3. Выполняется прямое дискретное преобразование Фурье  $C_{p\beta} \rightarrow \hat{C}_{p\beta}$ .

4. Подстановка  $\hat{C}_{p\beta}$ , а также  $\hat{\mathbb{H}}_{\alpha\beta}$  и  $\hat{\mathbb{W}}_{\alpha\beta}$ , известных после выполнения предшествующего этапа вычислений, в (14) или (17) дает

$$\hat{\mathbb{H}}_{p\beta}(j) = \sum_{\alpha}^n [\hat{C}_{p\alpha}(j) \hat{\mathbb{W}}_{\alpha\beta}(j) + \rho \hat{C}_{p\alpha}(j) \hat{\mathbb{H}}_{\alpha\beta}(j) / k_j]. \quad (32)$$

5. Вводится параметр  $\xi = 1$ .

6. Рассчитывается невязка

$$\Delta = (1/\xi n) \left\{ \sum_{\beta}^n \sum_i^L [(Y_{p\beta}^s(i) - Z_{p\beta}(i))/i]^2 \right\}^{1/2}, \quad (33)$$

где  $Z_{p\beta}(i)$  – результат обратного преобразования Фурье линейной комбинации

$$\hat{Z}_{p\beta}(j) = \hat{Y}_{p\beta}^s(j) + \xi \{ [\hat{\mathbb{H}}_{p\beta}(j) - \hat{\mathbb{C}}_{p\beta}(j)] - \hat{Y}_{p\beta}^s(j) \}. \quad (34)$$

7. Если  $\Delta > \delta^s$ , то  $\xi$  определяется путем одномерной минимизации целевой функции (33) на интервале от 0 до 1.

Величина  $\xi$  устанавливает  $Z_{p\beta}$  и  $\hat{Z}_{p\beta}$ .

8. После увеличения  $s$  на единицу проводится пересылка текущих значений:

$$\delta^s = \Delta, Y_{p\beta}^s = Z_{p\beta}, \hat{Y}_{p\beta}^s = \hat{Z}_{p\beta}.$$

9. При  $\delta^s > \varepsilon$  ход вычислений возвращается к пункту 2.

Итогом выполнения второго этапа являются  $n$  массивов  $Y_{p\beta}$ , исходя из которых могут быть найдены необходимые далее массивы  $H_{p\beta}$ , относящиеся к данному атому  $p$ .

Заключительный этап излагаемой схемы состоит из расчета по формуле

$$\hat{Y}_{pq}(j) = \sum_{\beta}^n [\hat{\mathbb{H}}_{p\beta}(j) - \hat{Y}_{p\beta}(j)] \rho \hat{\mathbb{H}}_{\beta q}(j) / k_j \quad (35)$$

и последующего обратного преобразования Фурье, что приводит к требуемому результату  $Y_{pq}(i)$

для рассматриваемой пары атомов  $p$  и  $q$ . В зависимости от использованного условия замыкания (19) или (20) для потенциала средней силы имеем

$$\Psi_{pq}(i) = U_{pq}(i) - kT \ln[Y_{pq}(i)/r_i + 1], \quad (36)$$

$$\Psi_{pq}(i) = U_{pq}(i) - kTY_{pq}(i)/r_i. \quad (37)$$

Отметим, что при низких плотностях и больших  $r$ , когда  $Y(r)/r \ll 1$  и  $\ln[Y(r)/r + 1] \approx Y(r)/r$ , оба приближения (36) и (37) совпадают.

Рассмотренный алгоритм решения иерархии RISM-уравнений был реализован нами в виде машинной программы VVRISM, записанной на языке ФОРТРАН. В программе предусмотрены возможность учета симметрии молекул, что позволяет исследовать достаточно большие системы ( $n \leq 20$ ) без привлечения внешней памяти ЭВМ. Начальным приближением  $Y^\circ$  служит точное решение Вертхейма для одноцентровой системы жестких сфер с дополнительной эмпирической корректировкой применительно к потенциалу Леннард-Джонса [20]. Используемая модель силового поля в общем случае включает потенциал типа "6-12"

$$U_{\alpha\beta}^{LJ}(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (38)$$

и электростатический потенциал

$$U_{\alpha\beta}^e(r) = Q_\alpha Q_\beta / r\epsilon_0(r) \quad (39)$$

с зависящей от расстояния  $r$  диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0(r)$  (в (39):  $Q$  – парциальные заряды на атомах).

Прямое и обратное преобразование Фурье осуществляются с помощью процедуры FFTS быстрого синус-преобразования (при  $L = 2^k$ , где  $k$  – целое число). Решение системы уравнений (28) получается последовательным применением двух процедур DECOMP и SOLVE [21], первая из которых проводит треугольную факторизацию матрицы  $\mathbb{A}$  методом гауссова исключения с частичным выбором ведущего элемента, а вторая определяет искомым вектор  $\hat{\mathbb{H}}_\beta$  по заданному вектору правых частей  $\mathbf{b}_\beta$ . Для одномерной минимизации функций (28) и (33) служит процедура FMIN [21], реализующая комбинированный поиск методом золотого сечения и последовательной параболической интерполяции. Обычно в расчетах принимается:  $\epsilon = 10^{-6}$  и  $L = 512$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 286 с.
2. Ravishanker G., Beveridge D.L. // *Theor. Chem. Biol. Syst.* 1986. P. 423.
3. Pratt L.R., Chandler D. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. № 7. P. 3683.
4. *Progress in Liquid Physics* / Ed. by C.A. Croxton, Chichester, N.Y.; Brisbane; Toronto: Interscience Publication, 1987. 592 p.
5. Chandler D., Andersen H.C. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
6. Pratt L.R., Chandler D. // *Ibid.* 1980. V. 73. № 7. P. 3430.
7. Brooks B.R., Brucoleri R.E., Olafson B.D. et al. // *J. Comput. Chem.* 1983. V. 4. № 2. P. 187.
8. Jorgensen W.L. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 26. P. 5304.
9. Bigot B., Jorgensen W.L. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. № 4. P. 1944.
10. Rosenberg R.O., Mikkilineni R., Berne B.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 7647.
11. Jorgensen W.L. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 5757.
12. Jorgensen W.L., Gao J., Ravimohan C. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 3470.
13. Jorgensen W.L., Buckner J.K. // *Ibid.* 1987. V. 91. № 24. P. 6083.
14. Robertus D.W., Berne B.J., Chandler D. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 6. P. 3395.
15. Pratt L.R., Rosenberg R.O., Berne B.J., Chandler D. // *Ibid.* 1980. V. 73. № 2. P. 1002.
16. Fleischman S.H., Brooks C.L. // *Ibid.* 1987. V. 87. № 5. P. 3029.
17. Pettitt B.M., Karplus M. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 121. № 3. P. 194.
18. Pettitt B.M., Karplus M., Rossky P.J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 23. P. 6335.
19. Талицких С.К., Халатур П.Г. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 12.
20. Gillan M.J. // *Molec. Phys.* 1979. V. 38. № 6. P. 1781.
21. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 541.12.011

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ:  
АНАЛИЗ И УЧЕТ НЕАДДИТИВНОСТИ НЕВАЛЕНТНЫХ  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 1995 г. С. К. Талицких, П. Г. Халатур

*Тверской государственной университет*

Выполнен последовательный анализ концепции, предполагающей использование потенциалов средней силы  $\psi(r)$  для расчета конформаций молекул в разбавленном растворе без явного рассмотрения растворителя. Функции  $\psi(r)$  получены в результате численного решения иерархии интегральных RISM-уравнений для ряда простых молекулярных моделей. Показано, что в растворе вследствие наложения внутри- и межмолекулярных корреляций возникает отклонение от аддитивности во взаимодействии химически не связанных атомов. Сформулирован способ учета таких эффектов. Установлено, что неаддитивность перенормированных средой внутримолекулярных взаимодействий определяется преимущественно локальным валентным окружением, относительное влияние которого убывает с ростом плотности системы.

Предсказание конформационных характеристик органических и биоорганических молекул в растворе является важной теоретической задачей. Стандартные методы конформационного анализа – молекулярная механика, полуэмпирические квантово-механические расчеты – основаны на определении устойчивых энергетических состояний изолированной молекулы. Однако в растворе конденсированная среда изменяет (“перенормирует”) взаимодействия атомов, причем количественная мера такой перенормировки обусловлена конкретной ситуацией – природой растворителя, его плотностью, температурой. В настоящее время для учета влияния растворителя (эффектов сольватации) широко используются различные феноменологические модели, например, континуальная теория Онсагера, модель “окаймляющих сфер” Ли и Ричардса, модель сольватной оболочки Гибсона, Шераги и Хопфингера, метод Синаноглу для оценки свободной энергии образования полости в растворе и др. Подробный обзор этих и некоторых других аналогичных теорий можно найти в монографии [1] и в работе [2]. Хотя подобные модели способствовали пониманию ряда закономерностей, их феноменологическая основа оставляет чувство неудовлетворения. С позиций последовательного микроскопического описания им не уступают элементарные аддитивные схемы (типа шкалы “гидрофобности” Тенфорда [1, 2]), калиброванные по экспериментальным данным.

Наиболее детальные сведения дает численное моделирование растворов методами Монте-Карло и молекулярной динамики (имеются обзоры на эту тему [3, 4]). Следует, однако, подчеркнуть,

что использование прямых компьютерных “экспериментов” для изучения разбавленных растворов сопряжено со значительными затратами машинного времени. Это объясняется тем, что моделью в этом случае служит единственная молекула растворенного вещества в окружении десятков или сотен молекул растворителя, которые требуют вычислительных усилий, но вместе с тем не участвуют в усреднении наблюдаемых характеристик. Поэтому получать достоверные результаты здесь гораздо сложнее, чем для однокомпонентных жидкостей, когда средние величины определяются по всем идентичным молекулам системы. С этой точки зрения неудивительна скудность информации в данной области. В обозримом будущем компьютерная имитация вряд ли станет инструментом массового применения. Такой подход обеспечивает наибольший эффект при рассмотрении типовых (реперных) систем, допускающих высокий уровень обобщения. В то же время распространенная практика массовых конформационных расчетов требует разработки достаточно простых и надежных способов учета роли растворителя. В этой связи актуальной задачей является создание методик, расширяющих возможности традиционной схемы молекулярной механики при сохранении ее основных принципов и достоинств.

По-видимому, оптимальным путем достижения поставленной цели следует считать совместное использование стандартных приемов конформационного анализа и методов статистической теории жидкости. Общая идея такого комбинированного подхода достаточно проста: предлагается заменить исходные вакуумные по-

тенциалы  $u(r)$ , описывающие внутримолекулярные взаимодействия атомов, на эффективные потенциалы, перенормированные окружающим растворителем, т.е. на потенциалы средней силы  $\psi(r)$ , которые могут быть получены при решении интегральных уравнений теории жидкости. На первый взгляд кажется, что практическая реализация изложенной схемы не вызывает проблем. В действительности же здесь возникает ряд серьезных промежуточных вопросов. Во-первых, не ясно, можно ли использовать функции  $\psi(r)$ , полученные из вакуумных потенциалов  $u(r)$ , для описания внутримолекулярных взаимодействий. Проиллюстрируем сказанное простым примером. Допустим, в четырехатомной молекуле  $A_1-A_2-A_3-A_4$  необходимо учитывать невалентные взаимодействия типа "1-4", т.е. атомов  $A_1$  и  $A_4$ . Если бы речь шла об изолированной молекуле, то в классическом конформационном расчете соответствующая потенциальная энергия определялась бы лишь природой данных атомов и расстоянием между ними  $r$ . В растворе ситуация иная. Растворитель, естественно, меняет характеристики вакуумного взаимодействия: как следствие потенциал  $u(r)$  должен быть заменен на потенциал  $\psi(r)$ . Кроме того, результат такой перенормировки будет, вообще говоря, различным для отдельно взятых ("разорванных") атомов и тех же атомов, но входящих в молекулу. В обсуждаемом примере это объясняется вмешательством в парное взаимодействие  $A_1...A_4$  соседних ("третьих") атомов  $A_2$  и  $A_3$ , которые, постоянно находясь вблизи от рассматриваемых частиц, возмущают формируемые ими сольватные оболочки. Следовательно, внутримолекулярный потенциал  $\psi(r)$  в общем случае складывается из взаимодействия "разорванных" частиц, окруженных растворителем, и некоторой добавки, обусловленной опосредованным влиянием (через растворитель) соседствующей третьей частицы, входящей в ту же молекулу. Понятно, что если такое возмущение велико, то основные принципы молекулярной механики (предположения об аддитивности взаимодействий и переносимости потенциалов) перестают выполняться, ибо тогда функции  $\psi(r)$  оказываются зависящими не только от природы взаимодействующих атомов и растворителя, но и от структуры каждой конкретной молекулы. Выяснение роли подобных эффектов – одна из главных задач теории.

Прежде всего, необходимо дать формальное определение потенциала средней силы  $\psi(r)$ . Если через  $g(r)$  обозначить парную корреляционную функцию сферических частиц А, окруженных растворителем В, то при бесконечном разбавлении

$$\psi(r) = -kT \ln[g(r)]. \quad (1)$$

Эта функция является мерой обратимой работы, которую необходимо затратить на сближение

пары частиц А из бесконечности ( $r = \infty$ ) на данное расстояние  $r$ . При постоянном объеме потенциал  $\psi(r)$  отвечает изменению свободной энергии Гельмгольца такого процесса.

Эффективный потенциал  $\psi(r)$  удобно представить в виде

$$\psi(r) = u(r) + \Delta\psi(r), \quad (2)$$

где  $\Delta\psi(r)$  – некоторая поправка к парному вакуумному потенциалу  $u(r)$ , которая обусловлена присутствием растворителя, перенормирующего взаимодействие данных частиц по сравнению с их взаимодействием в вакууме. Иными словами, запись (2) предполагает, что  $u(r)$  можно рассматривать как "прямой" парный потенциал, а функцию  $\Delta\psi(r)$  – как добавку, которая характеризует опосредованное ("непрямое") взаимодействие частиц А, возникающее из-за влияния третьей частицы (растворителя В) при усреднении по всем возможным ее положениям в пространстве. Очевидно, что функция  $\Delta\psi(r)$  вбирает в себя все структурные эффекты и температурную зависимость. С функцией  $\Delta\psi(r)$  связано важное понятие о так называемой "кавитационной" корреляционной функции  $Y(r)$ , которая по аналогии с (1) дается выражением

$$\Delta\psi(r) = -kT \ln[Y(r)] \quad (3)$$

и определяет возникновение в среде полости ("дырки") радиуса  $r$ . Аналогия между функциями  $g(r)$  и  $Y(r)$  позволяет использовать применительно к многочастичной кавитационной функции аналог суперпозиционного приближения Кирквуда [5]. В общем случае  $n$ -частичная функция  $Y^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  дается выражением [6]

$$Y^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{\alpha < \beta}^n Y_{\alpha\beta}(r). \quad (4)$$

Сопоставление (3) и (4) показывает, что для группы из  $n$  "дырок" результирующее "непрямое" взаимодействие записывается в попарно-аддитивном виде

$$\Delta\psi^{(n)}(r) = \sum_{\alpha < \beta} \Delta\psi_{\alpha\beta}(r), \quad (5)$$

где  $\Delta\psi_{\alpha\beta}(r)$  – вклад данной пары  $\alpha, \beta$ .

Обратимся теперь к молекулярным растворам. Молекулу А, состоящую из  $n$  атомов, в некоторой конфигурации  $\mathbf{r}_A = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  можно рассматривать как группу частиц (атомов) с фиксированными расстояниями  $r_{\alpha\beta}$  между различными парами  $\alpha, \beta$ . Каждый атом участвует в образовании полостей в окружающей среде, а итоговый процесс характеризуется  $n$ -частичной кавитационной функцией  $Y^{(n)}(\mathbf{r}_A)$ . Пратт и Чандлер [6, 7]

предположили, что подобно несвязанным атомам эта функция является мультипликативной

$$Y^{(n)}(r_A) = \prod_{\alpha < \beta}^n Y_{\alpha\beta}(r). \quad (6)$$

Запись (6) отвечает суперпозиционному приближению Пратта–Чандлера (ПЧ). При достаточно больших межатомных расстояниях, когда кавитационные полости не перекрываются, выражение (6) эквивалентно обычному суперпозиционному приближению Кирквуда. Однако в молекуле связанные атомы расположены близко друг от друга, и соответствующие полости сильно перекрываются. Указанное обстоятельство служит причиной, по которой мультипликативная формула (6) требует обоснования.

Введем ряд удобных для дальнейшего использования терминов и обозначений. Рассмотрим жидкую среду, образованную гомоядерными двухатомными молекулами (димерами) А–А, в которой частицы (атомы) А зафиксированы на расстоянии  $l$  друг от друга. Приведенную среднечисленную плотность системы обозначим  $\rho^* = \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V$ , где  $\sigma$  – эффективный диаметр частицы А. Допустим также, что в объеме  $V$  помимо  $N$  димеров А–А присутствуют две свободных частицы А того же сорта, что и атомы димера. Будем называть такие одноатомные молекулы мономерами. При  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  и  $\rho^* = \text{const}$  плотность мономеров стремится к нулю, что отвечает бесконечно разбавленному раствору. В системе имеется три типа одноцентровых взаимодействий частиц А: мономер–мономер, мономер–димер и димер–димер. Сосредоточим внимание на первом и третьем типах. Понятно, что из-за влияния среды молекулы в растворе будут взаимодействовать иначе, чем в вакууме. Для обозначения интересных нас взаимодействий воспользуемся символом из двух индексов “ $mn$ ”, где первый индекс  $m$  определяет вид молекул, вступающих во взаимодействие, а второй индекс  $n$  характеризует состав молекул среды. В этих обозначениях символ “10” отвечает вакуумному взаимодействию мономеров, символ “11” относится к однокомпонентной системе мономеров, символ “12” – к мономерам в среде димеров, символ “22” – к атомам димеров, окруженным такими же молекулами, и т.д. Названные типы взаимодействий описываются потенциалами средней силы  $\Psi_{10}$ ,  $\Psi_{11}$ ,  $\Psi_{12}$ ,  $\Psi_{22}$  соответственно. Разумеется, потенциал  $\Psi_{10}$  тождественно совпадает с вакуумным потенциалом  $u(r)$ .

Определим теперь такое понятие, как “ $n$ -ый порядок” суперпозиционного приближения Пратта–Чандлера. Расшифруем смысл этого понятия. Пусть речь идет о рассмотренном выше бесконечно разбавленном растворе мономеров в димерах. Тогда нулевому порядку приближения бу-

дет отвечать предположение о совпадении характеристик взаимодействия типа “12” и “22”, т.е. предположение о том, что “разорванные” атомы в растворе взаимодействуют точно так же, как и атомы, принадлежащие димерам. Иными словами, в этом случае при описании взаимодействия атомов различных димеров игнорируется возмущающее влияние ближайших связанных атомов (“третьих” частиц из “первого химического окружения”). В терминах потенциалов  $\psi$  сказанное означает, что  $\Psi_{12}(r) = \Psi_{22}(r)$  во всей области  $r$ . Напомним, что потенциалы  $\Psi_{12}$  и  $\Psi_{22}$  складываются из “прямого” взаимодействия атомов  $u(r)$  и добавки  $\Delta\psi(r)$ , которая обусловлена средой. В первом порядке ПЧ-приближения необходимо учесть влияние ближайших химически связанных атомов. Для этого введем соответствующую первую поправку

$$\Psi_{22}(r) = \Psi_{12}(r) + \Delta_1(r). \quad (7)$$

Величина  $\Delta_1(r)$  характеризует опосредованное растворителем влияние атома первого химического окружения. В системе димеров включение единственной поправки  $\Delta_1(r)$  оказывается достаточным для получения строгого результата. Для разбавленного раствора мономеров в тримерах А–А–А нулевому порядку ПЧ-приближения отвечает совпадение потенциала  $\Psi_{13}(r)$  мономер-мономерного взаимодействия и потенциала  $\Psi_{33}(r)$ , относящегося к концевым атомам двух различных молекул А–А–А. Иными словами, предполагается, что во взаимодействие тримеров не вмещиваются атомы как первого, так и второго химического окружения. Учет этого влияния может быть представлен во втором порядке ПЧ-приближения

$$\Psi_{33}(r) = \Psi_{13}(r) + \Delta_1(r) + \Delta_2(r), \quad (8)$$

где  $\Delta_1(r)$  и  $\Delta_2(r)$  – поправки первого и второго порядков, характеризующие роль первого и второго химического окружения. По аналогии для системы  $n$ -меров ( $n - 1$ )-ый порядок приближения определяется следующим образом:

$$\Psi_{nn}(r) = \Psi_{1n}(r) + \Delta_1(r) + \Delta_2(r) + \dots + \Delta_{n-1}(r). \quad (9)$$

Заметим, что нулевому приближению ( $\Delta_1 = \Delta_2 = \dots = \Delta_{n-1} = 0$ ) соответствует мультипликативная формула (6) для  $n$ -частичной кавитационной функции  $Y^{(n)}(r_A)$ .

Наша дальнейшая задача будет состоять в анализе введенных поправок  $\Delta(r)$  в зависимости от плотности системы и молекулярных параметров. Основная цель такого рассмотрения – проверка возможности описания внутримолекулярных взаимодействий в растворе потенциалами средней силы “разорванных” атомов. Поясним смысл планируемого анализа. Допустим, что в системе конформационно подвижных цепочечных  $n$ -меров  $A_1-A_2-\dots-A_n$  во взаимодействие вступают конце-



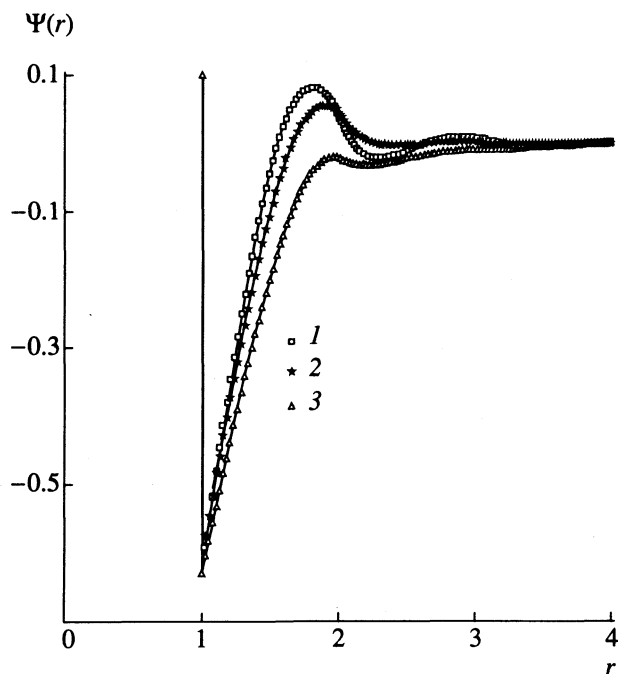


Рис. 1. Потенциалы средней силы, описывающие эффективное взаимодействие двух твердых сферических частиц в среде мономеров (1), димеров (2) и тримеров (3) при плотности частиц среды  $\rho^* = 0.41$ . Расчет выполнен в нулевом приближении Пратта-Чандлера. Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$  (диаметр частиц), потенциалы  $\psi$  – в единицах  $kT$ .

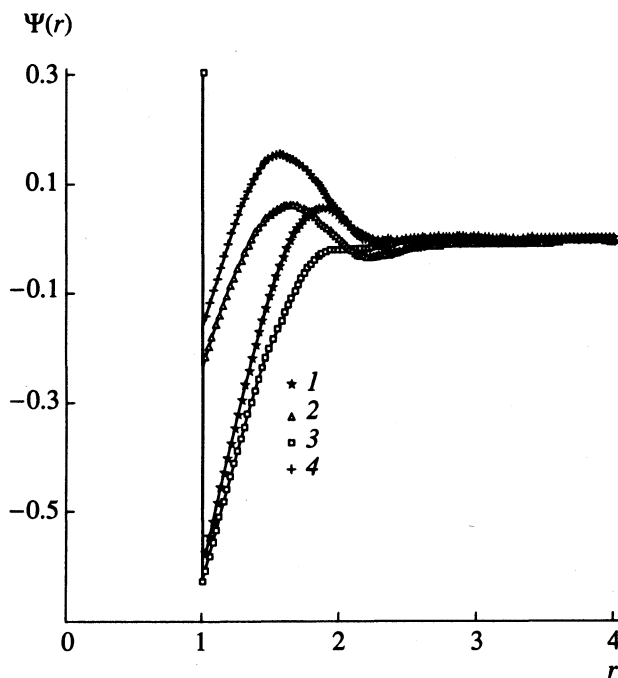


Рис. 2. Потенциалы средней силы взаимодействия частиц в среде, образованной димерами (нулевое  $\psi_{12}$  (1) и первое  $\psi_{22}$  (2) приближения Пратта-Чандлера) и тримерами (нулевое  $\psi_{13}$  (3) и второе  $\psi_{33}$  (4) ПЧ-приближение) при плотности среды  $\rho^* = 0.41$ . Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$ , потенциалы  $\psi$  – в единицах  $kT$ .

вые атомы  $A_1$  и  $A_n$  одной и той же молекулы. При достаточно больших  $n$  такое внутримолекулярное взаимодействие по формальным признакам эквивалентно взаимодействию концов двух различных молекул ( $A_1 \dots A_1, A_n \dots A_n, A_1 \dots A_n$ ). Поэтому достаточно рассмотреть величины “межмолекулярных” поправок  $\Delta(r)$ . Их малость по сравнению с величиной  $\psi_{1n}(r)$  может служить обоснованием для формул типа (5) и (6).

В данной работе мы ограничимся обсуждением результатов, полученных для простейших моделей, в которых все атомы считались твердыми сферами с единичным диаметром  $\sigma$ . Необходимые корреляционные функции были рассчитаны путем численного решения системы интегральных RISM-уравнений [8, 9]

$$\left. \begin{aligned} H_{BB} &= W_B * C_{BB} * W_B + \rho W_B * C_{BB} * H_{BB}, \\ H_{AB} &= W_A * C_{AB} * W_B + \rho W_A * C_{AB} * W_{BB}, \\ H_{AA} &= W_A * C_{AA} * W_A + \rho W_A * C_{AB} * H_{BA}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Здесь символ \* обозначает интегральную свертку, индекс А относится к молекулам растворенного вещества, а индекс В – к молекулам растворителя при плотности  $\rho$ ;  $H, C, W$  – матрицы, составленные из полных  $h_{\alpha\beta}(r)$ , прямых  $c_{\alpha\beta}(r)$  и внутримолекулярных

кулярных  $w_{\alpha\beta}(r)$  корреляционных функций, для которых справедливо

$$\left. \begin{aligned} h_{\alpha\beta}(r) &= -1 \quad \text{при } r < \sigma, \\ c_{\alpha\beta}(r) &= 0 \quad \text{при } r > \sigma, \\ w_{\alpha\beta}(r) &= (1 - \delta_{\alpha\beta})\delta(r - r_{\alpha\beta})/4\pi r_{\alpha\beta}^2, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $r_{\alpha\beta}$  – внутримолекулярное расстояние между атомами  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера,  $\delta(r)$  – функция Дирака. Решение (10) относительно  $h_{\alpha\beta}(r)$  и  $c_{\alpha\beta}(r)$  с учетом условий (11) велось методом итераций по ранее описанному алгоритму [10]. Зная эти функции, имеем  $g_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) + 1$ . Параметрами расчета служили приведенная плотность  $\rho^* = \rho\sigma^3$  и длина межатомной связи  $l$ . Угол между соседними связями в молекуле при  $n > 2$  был равен  $90^\circ$ .

Найденные потенциалы средней силы  $\psi(r)$ , а также поправки  $\Delta_1(r)$  и  $\Delta_2(r)$  показаны на рис. 1 - 6. Отметим некоторые особенности функций  $\psi(r)$ . Потенциалы взаимодействия мономеров  $\psi_{1n}(r)$  имеют привычный вид: осциллируют при достаточно больших плотностях, отражая тем самым локальную упорядоченность системы. Естественно, амплитуды осцилляций увеличиваются с ростом плотности. Общий вид кривых слабо зависит от размеров молекул окружения и длин

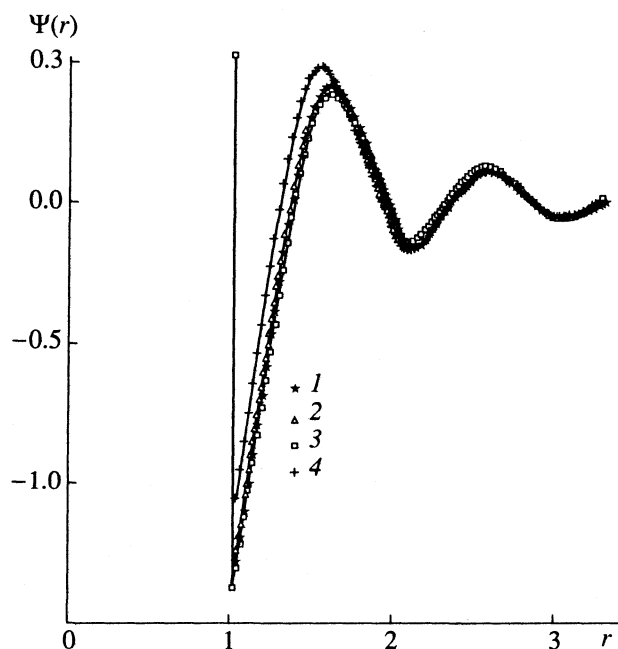


Рис. 3. Потенциалы средней силы взаимодействия частиц в среде, образованной димерами (нулевое  $\Psi_{12}$  (1) и первое  $\Psi_{22}$  (2) приближения Пратта-Чандлера) и тримерами (нулевое  $\Psi_{13}$  (3) и второе  $\Psi_{33}$  (4) ПЧ-приближение) при плотности среды  $\rho^* = 0.82$ . Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$ , потенциалы  $\Psi$  – в единицах  $kT$ .

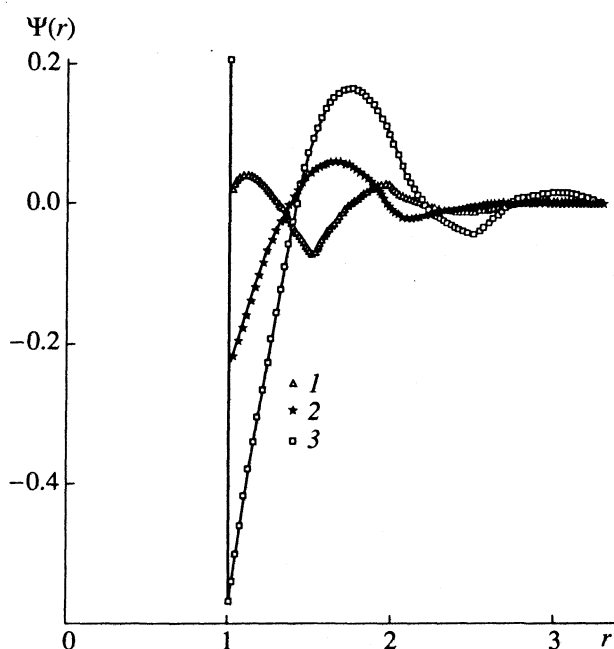


Рис. 4. Потенциалы средней силы  $\Psi_{22}$ , описывающие эффективное взаимодействие двух выделенных димеров, в окружении таких же молекул при плотности среды  $\rho^* = 0.41$  и длинах связей  $l = 0.5\sigma$  (1),  $\sigma$  (2) и  $1.5\sigma$  (3). Расстояние между точкой контакта частиц ( $r = 1$ ) и положением излома на кривых отвечает длине “химической” связи. Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$ , потенциалы  $\Psi$  – в единицах  $kT$ .

межатомных связей  $l$ . Однако в количественном отношении проявляются заметные отличия, если сравнивать данные при одних и тех же  $\rho^*$ , но различных  $l$ . Отчасти это объясняется различиями в свободном объеме. Действительно, величина  $\rho^*$  зависит не от молекулярной структуры, а лишь от числа частиц в единице объема. Свободный же объем в системе определяется среди прочего и межатомной связью. Например, два “разорванных” атома имеют объем  $\pi\sigma^3/3$ . В димере с длиной связи  $l > 1$  этот объем остается таким же. Но при  $l < \sigma$  некоторая доля объема исключается из-за перекрытия связанных атомов. Легко показать, что при соединении двух “разорванных” атомов в димер исключенный объем молекулы понижается на величину

$$2\pi(\sigma/2)^3[2/3 - 1/\sigma + (2l/\sigma)^3/24]. \quad (12)$$

С учетом сказанного понятно, что в изученных системах при  $l = \sigma$  и  $l = \sigma/2$  имеется различный свободный объем. Поскольку при  $l = \sigma/2$  его доля выше, то соответствующие потенциалы  $\Psi(r)$  не обладают столь выраженными осцилляциями при равных значениях  $\rho^*$ .

Потенциалы димеров  $\Psi_{22}(r)$  на расстоянии  $r = \sigma + l$  обнаруживают изломы, отражающие влияние внутримолекулярных корреляций. На кривых  $\Psi_{12}(r)$  также имеются изломы, но они про-

являются очень слабо. С ростом длины межатомной связи амплитуды осцилляций  $\Psi_{22}(r)$  увеличиваются (рис. 4). С другой стороны, по мере возрастания  $l$  наблюдается заметное уменьшение вклада внутримолекулярных корреляций во взаимодействие атомов двух димеров для всей области расстояний (см. рис. 6). Ясно, что случай  $l \gg \sigma$  отвечает взаимодействию несвязанных частиц, на которые химическое окружение не оказывает влияния (т.е. все  $\Delta \approx 0$ ). С математической точки зрения предел  $l \rightarrow \infty$  соответствует единичной диагональной матрице  $W$ , которую можно исключить из RISM-уравнений. Напротив, в пределе  $l \rightarrow 0$  поправки  $\Delta_1(r)$  имеют максимальное значение, поскольку в этом случае два атома димера занимают одно и то же место в пространстве, а вносимое ими суммарное возмущение в окружающую среду является таким же, как у отдельного атома. Анализ относительной величины поправки  $\Delta_1(r)$  и  $\Delta_2(r)$  показывает, что более значимую роль играет  $\Delta_1(r)$ . Поэтому можно утверждать, что ближайшее валентное окружение данного атома будет основной причиной, обуславливающей различия взаимодействий разорванных и химически связанных атомов.

Конечно, большинство представленных выше результатов – интуитивно предсказуемо. Нетривиальный факт – поведение функций  $\Psi(r)$  и  $\Delta(r)$  в

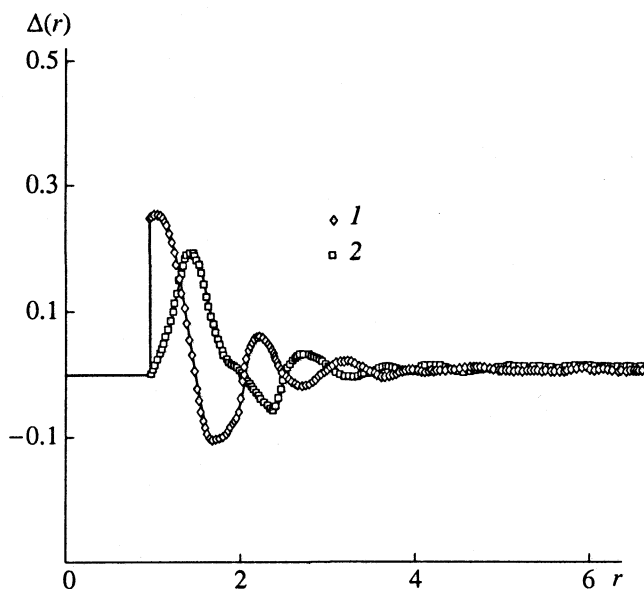


Рис. 5. Зависимости от расстояния первой  $\Delta_1$  (1) и второй  $\Delta_2$  (2) поправок к нулевому приближению Пратта-Чандлера для системы димеров и тримеров при плотности среды  $\rho^* = 0.41$ . Поправки определены как  $\Delta_1 = \psi_{22} - \psi_{12}$  и  $\Delta_2 = \psi_{33} - \psi_{13} - \Delta_1$ . Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$ , поправки  $\Delta$  – в единицах  $kT$ .

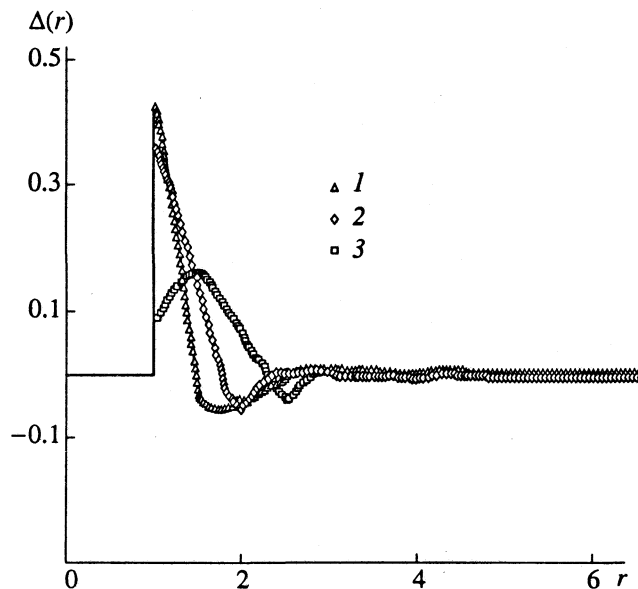


Рис. 6. Первые поправки  $\Delta_1$  к нулевому приближению Пратта-Чандлера для системы димеров с длинами связей  $l = 0.5\sigma$  (1),  $\sigma$  (2) и  $1.5\sigma$  (3). Точки излома на кривых соответствуют положениям связанных частиц. Плотность системы  $\rho^* = 0.41$ . Расстояние  $r$  выражено в единицах  $\sigma$ , поправки  $\Delta$  – в единицах  $kT$ .

зависимости от плотности системы. Если сопоставить потенциалы  $\psi_{1n}(r)$  и  $\psi_{nn}(r)$  и соответствующие поправки  $\Delta(r)$  при различных значениях  $\rho$ , то оказывается, что относительная разница во взаимодействии “разорванных” и связанных атомов не увеличивается с ростом  $\rho$ , как этого, казалось бы, следовало ожидать, а напротив, ослабевает. Действительно, поскольку остаток  $\psi_{nn}(r) - \psi_{1n}(r)$  определяет индуцированное средой влияние химического окружения, можно было бы ожидать повышения роли среды в более плотных системах. Однако, сравнивая рис. 2 и рис. 3, видим, что при высокой плотности  $\psi_{1n}(r) \approx \psi_{nn}(r)$  для  $n = 2$  и 3, т.е. нулевое приближение Пратта-Чандлера (6) выполняется с хорошей точностью. Следует отметить, что к такому же выводу приводит аналитическое рассмотрение [11], выполненное для димеров. Согласно [11], оценочной мерой применимости нулевого порядка ПЧ-приближения и, следовательно, принципа аддитивности взаимодействий является близость к единице безразмерного критерия  $\sigma\rho l^2$ , который устанавливает соотношение между эффективным диаметром частиц среды  $\sigma$ , их плотностью  $\rho$  и межатомным расстоянием  $l$  в растворенной молекуле.

Таким образом, обосновывая концептуальный подход к микроскопическому описанию влияния растворителя на конформацию молекул, мы считаем, что для получения адекватных результатов в общем случае необходимо выйти за рамки традиционных представлений молекулярной механи-

ки. Соответствующая расчетная методика, учитывающая перенормировку средой внутримолекулярных взаимодействий, должна строиться в терминах потенциалов средней силы химически связанных групп атомов (молекулярных фрагментов), а не отдельных атомов. Поскольку эффекты неаддитивности определяются преимущественно локальным валентным окружением, при решении большинства прикладных задач, по-видимому, достаточно рассматривать перенормированные растворителем взаимодействия двухатомных фрагментов. Что же касается простой аддитивной схемы, отвечающей нулевому приближению, то ее использование может быть оправдано лишь при проведении грубых расчетов и только для плотных систем. В этом случае потенциальная энергия молекулы с недеформируемыми валентными связями и углами складывается из вакуумных и опосредованных растворителем внутримолекулярных взаимодействий атомов, которые разделены тремя и более химическими связями (взаимодействия типа “1-4”, “1-5” и т.д.), а также собственных (торсионных) потенциалов  $V_\tau(\varphi)$ , учитывающих заторможенное внутреннее вращение,

$$U(r_\lambda) = \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\alpha < \beta} \Delta\psi_{\alpha\beta}(r) + \sum_{(\varphi)} V_\tau(\varphi). \quad (13)$$

Разумеется, приближенное соотношение (13) требует проверки на конкретных примерах. Корректировка формулы (13) может быть выполнена

за счет включения поправок  $\sum \sum \Delta_{i\alpha\beta}(r)$ , каждая из которых характеризует влияние  $i$ -го химического окружения данной пары атомов  $\alpha$  и  $\beta$ . Тем самым определяется путь последовательного уточнения результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 286 с.
2. Ravishanker G., Beveridge D.L. // *Theor. Chem. Biol. Syst.* 1986. P. 423.
3. Шейхет И.И., Симкин Б.Я. // *Журн. структур. химии.* 1987. Т. 28. № 6. С. 104.
4. Khalatur P.G., Pletneva S.G., Marchenko G.N. // *Russ. Chem. Rev.* 1986. V. 55. № 4. P. 357.
5. Kirkwood J.G., Boggs E.M. // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. № 6. P. 394.
6. Chandler D., Pratt L.R. // *Ibid.* 1976. V. 65. № 8. P. 2925.
7. Pratt L.R. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1985. V. 36. P. 433.
8. Chandler D., Andersen H.C. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
9. Pratt L.R., Chandler D. // *Ibid.* 1980. V. 73. № 7. P. 3430.
10. Халатур П.Г., Талицких С.К., Крупко А.В. // *Расчетные методы исследования в химии.* Тверь: Изд. ТвГУ, 1990. С. 90 - 104.
11. Талицких С.К. Численное моделирование сложных молекулярных систем на основе интегральных уравнений теории жидкости: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь: ТвГУ, 1993. 214 с.

**ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ**

УДК 541.64:539.199

**ЭНЕРГЕТИКА КООПЕРАТИВНЫХ КОНФОРМАЦИОННЫХ  
ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЯХ**

© 1995 г. Ю. К. Товбин, В. В. Гвоздев

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

Исследована энергетика конформационных переходов в молекулах полиэтилена, осуществляющихся одновременным кооперативным движением атомов основной цепи. Установлено, что вид энергетических кривых для минимального движущегося сегмента, состоящего из четырех атомов, зависит от расположений двух соседних звеньев с каждой стороны. Найдено четыре типа энергетических кривых условно названных: “купол”, “яма”, “купол и яма”, “разрывная”. Установлено, что главный вклад в энергетiku дает потенциал внутреннего вращения, вклад от леннард-джонсоновского взаимодействия (от третьих и четвертых соседей) не превышает для полиэтилена 2%. Показано, что учет кооперативности движения сегментов полиэтилена приводит к существенному увеличению его энергии: от 2 - 3 ккал/моль для свободного вращения групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана до 4 - 12 ккал/моль для кооперативного вращения.

С проблемой описания конформационных переходов в макромолекулах приходится сталкиваться во всех вопросах исследования динамики их движения [1]. Равновесные состояния полимерных цепей и значения их характеристик успешно описываются моделью Волькенштейна [2 - 4], в основе которой лежит положение о заторможенном внутреннем вращении каждого мономера цепи относительно остального остова и о том, что можно ограничиться рассмотрением дискретного набора состояний, отвечающих окрестностям минимумов потенциальной энергии. Такая модель оперирует только величинами энергий указанных минимумов. Для задач динамики полимерных цепей эта модель не позволяет дать ответа на многие вопросы и, в первую очередь, не может объяснить механизм внутримолекулярной подвижности цепей. Наиболее просто такой механизм можно представить как движение некоторого сегмента (кинетической единицы) вокруг соос расположенных звеньев цепи.

Простейшая ситуация внутримолекулярного движения описывается трехзвенной кинетической единицей Шацкого [5]. Для описания движения сегмента требуется знание высоты активационного барьера, которая при соосном расположении концевых звеньев, удерживающих вращение сегмента, совпадает с аналогичным барьером в простых молекулах, содержащих такие же движущиеся группы атомов. При несоосном расположении концевых звеньев требуются более длинные кинетические единицы. В этом случае движение сегмента связано с изменением величины углов внутреннего вращения всех связей, поэтому требуется знание полной зависимости потенциальной энергии от угла вращения, а не толь-

ко ее минимальных и максимальных значений. Как отмечено в работе [6], что если рассматривать цепи с постоянными длинами связей между ближайшими атомами основной цепи и валентными углами между ближайшими связями, то наименьшая кинетическая единица содержит пять связей, т.е. имеет четыре движущихся атома. Данный механизм был изучен в работе [7]. В нем рассматривался шестизвенный сегмент: четыре движущихся атома и три неподвижных (концевых) атома с одной стороны и один неподвижный атом с другой стороны. Положение неподвижных атомов существенно влияет на возможность движения сегмента. Внутримолекулярные переходы оказываются затрудненными или невозможными вообще. Однако, как отмечено в [8], анализ в работе [7] проведен не до конца последовательно. Условия постоянства длин связей и валентных углов записываются как:

$$(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2 = d^2, \quad (\mathbf{R}_{i+2} - \mathbf{R}_i)^2 = Bd^2, \quad (1)$$

где  $\mathbf{R}_i$  – радиус-вектор атома углерода полиэтиленовой макромолекулы;  $d$  – длина связи,  $B$  – числовой коэффициент (для полиэтилена  $8/3$ ). Число степеней свободы атомов цепи  $M = 3N_a - N_c$ , где  $N_a$  – число кооперативно движущихся атомов сегмента,  $N_c$  – число связей. Первые соотношения (1) дают  $N_a + 1$  связь, а вторые –  $N_a + 2$  связей. Отсюда следует, что  $M = N_a - 3$ , т.е. одной степени свободы отвечает  $N_a = 4$ , что согласуется с выводом [6], однако условия, налагаемые соотношениями (1) приводят к тому, что для описания движения этих атомов следует фиксировать по два атома с каждой стороны, т.е. должен рассматриваться семизвенный сегмент (восемь атомов). Авторы

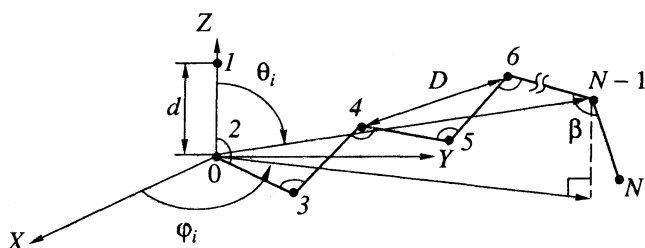


Рис. 1. Фрагмент сегмента полиэтилена, состоящего из  $N$  групп  $\text{CH}_2$  ( $i = 1, 2, \dots, N$  – номера групп  $\text{CH}_2$ ).

работы [7], как отмечалось выше, использовали иную процедуру фиксации концевых атомов и в результате получали систему девяти нелинейных уравнений типа (1) на неизвестные координаты движущихся атомов 4, 5, 6, 7. (Для первого соотношения (1) значение  $i = 4, 5, 6, 7$ , для второго –  $i = 3, 4, 5, 6, 7$ ). Для того чтобы система имела решение, фиксировались произвольно одновременно три координаты атома 4, без учета уравнений жесткости связи 3–4 и расстояния 2–4. Такая процедура является некорректной, поскольку положение атома 4 жестко определяется уравнениями (1), что не было учтено.

В данной работе исследуется энергетика кооперативных конформационных переходов (семи-звенного сегмента) в цепи полиэтилена.

**Описание модели.** Исходя из общепринятой методики моделирования полимерных цепей с симметричными боковыми привесками [9, 10], сегмент молекулы полиэтилена, состоящий из восьми атомов углерода и шестнадцати атомов водорода, рассматривался как сегмент, состоящий из восьми сферически симметричных частиц  $\text{CH}_2$  ( $N = 8$ ), т.е. атомы водорода и углерода не разделялись, а учитывались как единое целое. Для координат таких частиц можно записать систему нелинейных уравнений (1) с учетом фиксированной длины связи  $d$  и фиксированным валентным углом  $\beta$ , что соответствует расстоянию между любыми двумя атомами на соседних связях  $D$  (см. рис. 1).

Энергию рассматриваемого сегмента запишем в следующем виде:

$$E = U_{\text{вр}} + U_{\text{лдж}}, \quad U_{\text{вр}} = 0.5U_0 \sum_{i=3}^7 (1 - \cos 3\varphi_i), \quad (2)$$

$$U_{\text{лдж}} = 4\epsilon_0 \left[ (r^*/|r_{ij}|)^{12} - (r^*/|r_{ij}|)^6 \right],$$

где  $U_{\text{вр}}$  – вклад от потенциала внутреннего вращения,  $U_{\text{лдж}}$  – вклад от потенциала Леннард-Джонса, индекс  $i$  нумерует частицы (атомы) цепи,  $i = 3 - 6$  – движущиеся атомы,  $i = 1, 2$  и  $7, 8$  неподвижные атомы. Вклад леннард-джонсоновского взаимодействия учитывается для третьих и четвертых

соседей [9, 10]. Зависимость двугранного угла  $\varphi_i$  через радиус-векторы частиц  $\mathbf{R}_i$  выражается следующим образом:

$$\cos(\varphi_i) = (\mathbf{M}_{i-1}\mathbf{M}_i) / (|\mathbf{M}_{i-1}||\mathbf{M}_i|),$$

$$\mathbf{M}_i = \mathbf{r}_{ii+1} \times \mathbf{r}_{ii-1},$$

$$|\mathbf{M}_i| = (X_{M_i}^2 + Y_{M_i}^2 + Z_{M_i}^2)^{1/2}, \quad \mathbf{r}_{i-1i} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1},$$

где  $(X_{M_i}, Y_{M_i}, Z_{M_i})$  – набор декартовых координат вектора  $\mathbf{M}_i$ , являющегося векторным произведением  $\mathbf{r}_{ii+1}$  и  $\mathbf{r}_{ii-1}$ . Параметры, входящие в соотношения (2):  $U_0 = 3$  ккал/моль (для полиэтилена [2]) – высота барьера тормозящего потенциала,  $\epsilon_0 = 0.1195$  ккал/моль [10] – энергетический множитель,  $r^* = 3.8 \text{ \AA}$  [10] – левая граница окрестности минимума потенциала Леннард-Джонса для расчета взаимодействий между частицами  $\text{CH}_2$  в сегменте полиэтилена,  $|r_{ij}| = [(X_j - X_i)^2 + (Y_j - Y_i)^2 + (Z_j - Z_i)^2]^{1/2}$  – расстояние между частицами с номером  $i$  и  $j$  (для третьих и четвертых соседей) в  $\text{ \AA}$ ,  $3.8 \text{ \AA} < |r_{ij}| < 8 \text{ \AA}$ , для  $|r_{ij}| \geq 8 \text{ \AA}$  величина  $U_{\text{лдж}} = 0$  [10].

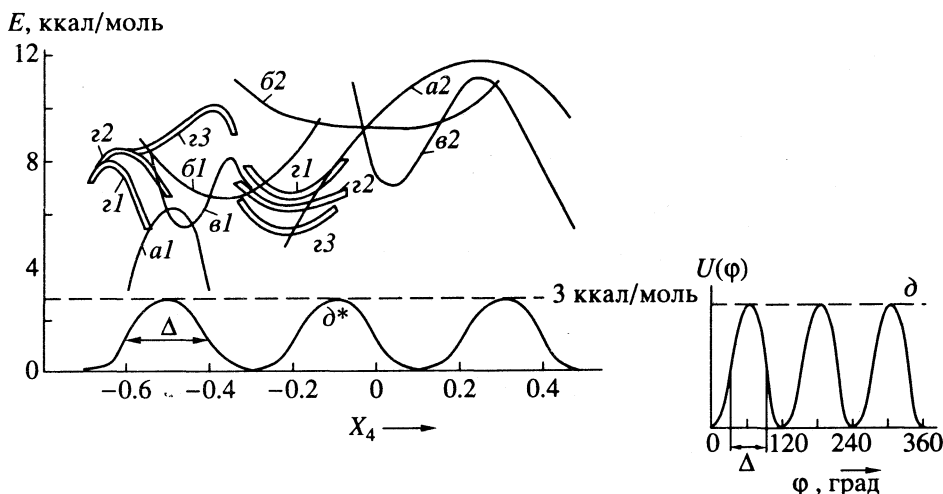
Для расчета энергии системы необходимо определить реализуемые положения движущихся частиц (групп  $\text{CH}_2$ ). Система уравнений (1) может быть переписана как  $(|\mathbf{R}_i|^2 = X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2)$ :

$$|\mathbf{R}_1|^2 + |\mathbf{R}_3|^2 - 2(X_1X_3 + Y_1Y_3 + Z_1Z_3) = D^*,$$

$$|\mathbf{R}_i|^2 + |\mathbf{R}_{i+1}|^2 - 2(X_iX_{i+1} + Y_iY_{i+1} + Z_iZ_{i+1}) = d^*, \quad (3)$$

$$|\mathbf{R}_i|^2 + |\mathbf{R}_{i+2}|^2 - 2(X_iX_{i+2} + Y_iY_{i+2} + Z_iZ_{i+2}) = D^*.$$

Здесь первое уравнение записано для  $i = 1$ , остальные для  $2 \leq i \leq N - 2$ ;  $D^*$  и  $d^*$  – безразмерные величины, получающиеся из выражений  $D^* = Bd^2/A^2$ ,  $d^* = d^2/A^2$ ,  $A$  – единица длины,  $\text{ \AA}$ . Таким образом, для фиксированных звеньев (1, 2) и  $(N - 1, N)$  с заранее заданными координатами частиц 1, 2,  $N - 1, N$  (рис. 1) имеем систему  $2N - 5$  нелинейных уравнений (3), в которой неизвестными являются  $(N - 4) \times 3$  координаты атомов  $(X_i, Y_i, Z_i)$ , т.е. для того чтобы существовало решение, необходимо доопределить  $N - 7$  координат. Для рассматриваемого случая  $N = 8$  – одну координату, например,  $X_4$ . Тогда для описания одной степени свободы кооперативного движения сегмента необходимо решить систему (3) размерности 11. Если исключить координаты атомов  $i = 3$  и  $i = 6$ , то размерность системы можно понизить до 5. Для этого, группируя уравнения, связывающие координаты частиц 1–3, 2–3, 3–4, 3–5 и вычитая уравнение,



**Рис. 2.** Характерные виды энергетических кривых: *a* – “купол”:  $R_{27} = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $\theta_7 = 72^\circ$ ,  $\varphi_7 = -18^\circ$ ,  $\theta_8 = 90^\circ$ ,  $\varphi_8 = -126^\circ$  (*a1*),  $-144^\circ$  (*a2*); *б* – “яма”:  $R_{27} = 2.11 \text{ \AA}$ ,  $\theta_7 = 108^\circ$ ,  $\varphi_7 = -36^\circ$ ,  $\theta_8 = 54^\circ$ ,  $\varphi_8 = -144^\circ$  (*б1*),  $72^\circ$  (*б2*); *в* – “купол и яма”:  $R_{27} = 2.70 \text{ \AA}$ ,  $\theta_7 = 162^\circ$ ,  $\varphi_7 = 54^\circ$ ,  $\theta_8 = 54^\circ$ ,  $\varphi_8 = -90^\circ$  (*в1*),  $-108^\circ$  (*в2*); *з* – “разрыв”:  $R_{27} = 3.50 \text{ \AA}$ ,  $\theta_7 = 54^\circ$ ,  $\varphi_7 = -178^\circ$ ,  $\theta_8 = 18^\circ$ ,  $\varphi_8 = -162^\circ$  (*з1*),  $-126^\circ$  (*з2*),  $-144^\circ$  (*з3*);  $\delta$  – зависимость потенциальной энергии  $U$  от угла внутреннего вращения  $\varphi$  групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана [7];  $\delta^*$  – кривая  $\delta$  в декартовых координатах.

связывающее координаты 3–5 поочередно из остальных, указанных выше, получим:

$$\begin{aligned} X_3(X_5 - X_1) + Y_3(Y_5 - Y_1) + Z_3(Z_5 - Z_1) &= \\ &= (|R_5|^2 - |R_1|^2) / 2, \\ X_3(X_5 - X_2) + Y_3(Y_5 - Y_2) + Z_3(Z_5 - Z_2) &= \\ &= (|R_5|^2 - |R_2|^2 + d^* - D^*) / 2, \\ X_3(X_5 - X_4) + Y_3(Y_5 - Y_4) + Z_3(Z_5 - Z_4) &= \\ &= (|R_5|^2 - |R_4|^2 + d^* - D^*) / 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Решая систему линейных уравнений (4) относительно неизвестных  $X_3, Y_3, Z_3$  методом Крамера, получим следующий определитель системы:

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} X_5 - X_1 & Y_5 - Y_1 & Z_5 - Z_1 \\ X_5 - X_2 & Y_5 - Y_2 & Z_5 - Z_2 \\ X_5 - X_4 & Y_5 - Y_4 & Z_5 - Z_4 \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Заменяя в (5) поочередно первый, второй и затем третий столбцы столбцом правых частей (4), получим соответственно определители  $\Delta X_3, \Delta Y_3$  и  $\Delta Z_3$ . Тогда  $X_3 = \Delta X_3 / \Delta_3, Y_3 = \Delta Y_3 / \Delta_3, Z_3 = \Delta Z_3 / \Delta_3$ . Аналогично можно найти координаты  $X_6, Y_6, Z_6$ . В результате из системы (3) размерности 11 получается система (6) размерности 5:

$$\begin{aligned} |R_i|^2 + |R_{i+2}|^2 - 2(X_i X_{i+2} + Y_i Y_{i+2} + Z_i Z_{i+2}) &= D^*, \\ i &= 2, 3, 5, 6, \\ |R_4|^2 + |R_5|^2 - 2(X_4 X_5 + Y_4 Y_5 + Z_4 Z_5) &= d^*. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь неизвестными являются 5 координат:  $Y_4, Z_4, X_5, Y_5, Z_5$ . Координата  $X_4$  задается изначально в качестве внутренней степени свободы.

Для сегмента полиэтилена  $A = 3.51 \text{ \AA}$ , длина связи (C–C)  $d = 1.52 \text{ \AA}$ , валентный угол (CCC)  $\beta = 109.47^\circ$  [9], что соответствует расстоянию  $D = 2.48 \text{ \AA}$ . Система уравнений (3) решалась относительно неизвестных координат атомов ( $i = 3, 4, 5, 6$ ) стандартным методом Ньютона [11]. Частича  $i = 2$  (рис. 1) имеет координаты  $(0, 0, 0)$ , т.е. находится в начале координат, а частича  $i = 1$  имеет координаты  $(0, 0, d)$ . Поэтому для координат 4-го атома (частицы), учитывая постоянство валентного угла (расстояние 2–4 равно  $D$ ), в безразмерном виде получим  $(X_4^2 + Y_4^2 + Z_4^2) = D^* \approx 0.707^2$ , отсюда следует, что максимальное значение для какой-либо из декартовых координат 4-го атома  $X_4, Y_4$  или  $Z_4$  есть  $|0.707|$ . При решении системы (3) или (6) координата  $X_4$  изменялась от  $-0.7$  до  $0.7$  с шагом  $0.02$ . Допустимые решения рассматриваемых уравнений определяются взаимным расположением концевых звеньев; при фиксированном положении звена (1, 2) взаимное расположение концевых звеньев; определяется положением звена (7, 8). Число степеней свободы, задающих положение звена (7, 8), равна пяти: 1 – расстояние  $R_{27}$  между атомами 2 и 7,  $R_{27}$  изменяется от  $d = 1.52 \text{ \AA}$  (сегмент максимально сжат) до  $2.5D = 6.2 \text{ \AA}$  (сегмент максимально растянут); 2 – угол с осью  $Z$ ,  $\theta_7 = 0^\circ - 180^\circ$ ; 3 – угол в плоскости  $XOY$  с осью  $X$ ,  $\varphi_7 = -180^\circ - 180^\circ$ ; 4 – угол с осью  $Z$ ,  $\theta_8 = 0^\circ - 180^\circ$ ; угол в плоскости  $XOY$  с осью  $X$ ,  $\varphi_8 = -180^\circ - 180^\circ$ .

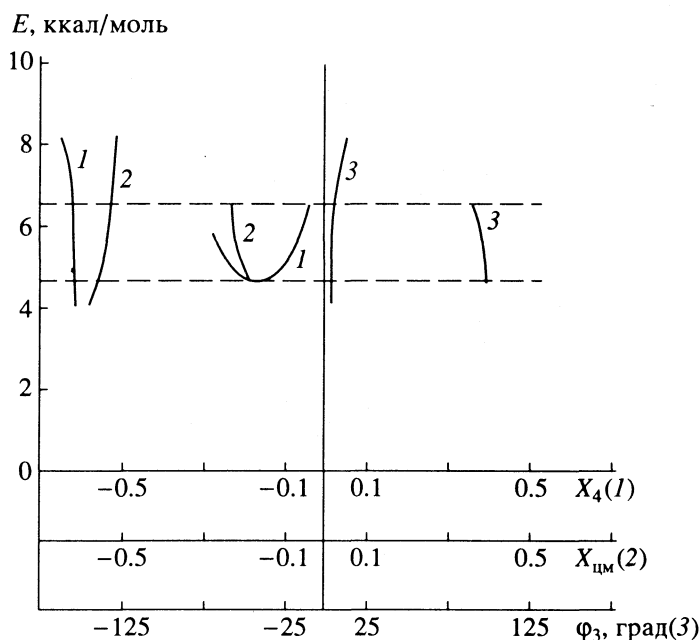


Рис. 3. Зависимости энергии восьмиатомного сегмента полиэтилена  $E$  от координаты внутренней степени свободы —  $X_4$  (1),  $X_{цм}$  (2),  $\varphi_3$  (3) для “разрыва”:  $R_{27} = 3.50 \text{ \AA}$ ,  $\theta_7 = 54^\circ$ ,  $\varphi_7 = -178^\circ$ ,  $\theta_8 = 0^\circ$ ,  $\varphi_8 = -178^\circ$ .

Предложенная модель позволяет рассчитать различные конформационные перестройки в сегменте полиэтилена, состоящего из восьми частиц  $\text{CH}_2$ . В результате расчетов можно выделить четыре характерных вида энергетических кривых, представленных на рис. 2. Первый тип кривых — “купол” (см. рис. 2, кривые  $a1$ ,  $a2$ ), относящийся к вершине (максимуму) потенциального барьера, кривые обрываются на концах области разрешенных кинематических состояний. Второй тип — “яма”, кривые  $b1$ ,  $b2$ , относящийся к минимуму потенциальной кривой. Третий тип — “купол и яма”, кривые  $v1$ ,  $v2$ , которые содержат локальные максимумы и минимумы потенциальных энергий. Первые три типа кривых относятся к односвязным областям разрешенных кинематических состояний движущихся атомов сегмента ( $i = 3 - 6$ ). На концах этих областей кривые обрываются. Четвертый тип кривых — это кривые, относящиеся к двум различным областям разрешенных кинематических состояний —  $z1$ ,  $z2$ ,  $z3$ . Между этими областями система находится не может (запрещенные состояния). На энергетической кривой запрещенная область соответствует разрыву.

На каждой из областей кривая может быть первого, второго или третьего типа, из указанных выше. Кривые второго и третьего типов имеют очевидный устойчивый минимум. В окрестности этих минимумов поведение системы подчиняется известным законам колеблющихся ротаторов [2]. Кривые первого типа имеют два локальных “угловых” минимума. Переходы через них связаны с преодолением барьера. Однако характер внут-

ренних вращений такого ротатора отличается от гармонического и, соответственно, меняется его спектр и все термодинамические характеристики. Такое же поведение системы реализуется у второго минимума кривой третьего типа. Если сопоставить кривые, изображенные на рис. 2, с хорошо известными зависимостями потенциалов внутреннего вращения простых молекул (см. рис. 2, кривые  $\delta$ ,  $\delta^*$  и рисунки гл. 2 и 3 монографии [2]), то рассчитанные кривые представляют собой как бы ее отдельные фрагменты. Положение этих фрагментов и их ширина определяются взаимной ориентацией концевых звеньев. Для лучшего восприятия кривая  $\delta$  изображена в виде кривой  $\delta^*$ , но не в полярных координатах, а в декартовых, знак  $\Delta$  показывает одинаковые области этих кривых. Однако такое сопоставление носит умозрительный характер и имеет смысл только в том отношении, что сравниваются потенциальные кривые, относящиеся к одной степени свободы. Потенциал внутреннего вращения простых молекул (табл. 3 и 4 монографии [2]) не превышает 4 ккал/моль, тогда как рассчитанные кривые находятся в области 4 - 12 ккал/моль. То есть одновременно дают вклады все внутренние двугранные углы между движущимися атомами. Следует отметить, что основной вклад в эти значения дают величины  $U_{вр}$ , вклад величин  $U_{лд}$  не превышает 1 - 2%.

Наличие “угловых” минимумов означает, что данное положение находится рядом с границей запрещенной области. Проход в нее, как и переход между разрешенными областями, возможен толь-



Области значений углов  $\theta_7$ ,  $\varphi_7$ ,  $\theta_8$ ,  $\varphi_8$  (град) для различных типов энергетических кривых при изменении расстояния  $R_{27}$

	“Купол”	“Яма”	“Купол и яма”	“Разрыв”
$R_{27} = 1.52 - 2.69 \text{ \AA}$				
$\theta_7$	36 - 72	90 - 126	162 - 180	126 - 144
$\varphi_7$	-18 - 72	-54 - 36	180 - 144 36 - 54	-126 - -90
$\theta_8$	72 - 108	18 - 54	108 - 144 36 - 54	36 - 72 126 - 144
$\varphi_8$	180 - -126	-162 - -144 -36 - 108	-108 - -72 0 - 90	18 - 54 -180 - -126
$R_{27} = 2.69 - 3.86 \text{ \AA}$				
$\theta_7$	54 - 108 0 - 18	18 - 54	72 - 90	108 - 162
$\varphi_7$	0 - 108 -180 - -18	-18 - 54 90 - 108	-72 - -18 0 - 54	36 - 90 -18 - 18
$\theta_8$	108 - 180 0 - 36	90 - 108 18 - 36	54 - 36	54 - 108 8 - 18
$\varphi_8$	-54 - -144 0 - 90	0 - 54 108 - 144	-72 - -18 36 - 72	18 - 72 -108 - -162

ко в случаях участия данного сегмента в кооперативном движении сегмента большего по размерам, чем рассматриваемый минимальный, либо предварительного изменения взаимной ориентации концевых (фиксированных) звеньев, участвующих в движениях других сегментов. В теоретических работах по анализу динамики и равновесного состояния сегментов полимерных цепей [1 - 4] более употребительными чем декартовые координаты атомов являются угловые переменные. На рис. 3 показаны энергетические кривые четвертого типа для различных аргументов: кривые 1 отвечают двум областям, когда в качестве аргумента используется координата  $X_4$ , кривые 2 – аргументом является положение центра масс  $X_{\text{цм}}$  движущихся атомов  $i = 3 - 6$  и кривые 3 – аргументом является угол  $\varphi_3$ . Очевидно, что разрывный характер энергетической кривой сохраняется и в зависимости от конкретных целей можно использовать любую систему отсчета аргумента. Как правило, область изменения положения центра

масс значительно меньше, чем область изменения декартовых или полярных координат какого-либо атома. В таблице приведены области значений углов  $\theta_7$ ,  $\varphi_7$ ,  $\theta_8$ ,  $\varphi_8$  для разных типов энергетических кривых, реализующихся при изменении расстояния  $R_{27}$  с шагом  $1.170 \text{ \AA}$  от  $1.52$  до  $3.86 \text{ \AA}$ . Энергетические зависимости от указанных выше пяти степеней свободы имеют сложный вид, поэтому представление их в виде таблицы носит иллюстративный характер, демонстрирующий сложную структуру области допустимых решений уравнений (3) или (6) в зависимости от положения концевых звеньев.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что кооперативные движения атомов определяются взаимной ориентацией концевых неподвижных звеньев и имеют сложный, вплоть до разрывного, характер. Рассмотренные особенности движения сегментов могут реализовываться не только в свободных цепях, но и в стеклообразных полимерных матрицах. Данные таблицы определяют тот базис, на основании которого должен проводиться анализ термодинамических и кинетических характеристик полимерных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-03-4205).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю.А., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
2. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
3. Бириштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1966. 391 с.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 472 с.
5. Schaizki T.F. // J. Pol. Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 496.
6. Готлиб Ю.Я., Салихов К.М. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2461.
7. Присс Л.С., Гамлицкий Ю.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 1316.
8. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3.
9. Rigby D., Roe R.-J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 87. P. 7285.
10. Takeuchi H., Okazaki K. // Ibid. 1990. V. 93. P. 2062.
11. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989. 432 с.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
 КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 539.199:539.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
 СУЩЕСТВЕННО НЕЛИНЕЙНЫХ ЯВЛЕНИЙ  
 В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1995 г. Н. К. Балабаев\*, О. В. Гендельман\*\*, М. А. Мазо\*\*, Л. И. Маневич\*\*

\*Российская академия наук, Институт математических проблем биологии, Пущино

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Предложена модель кристалла полиэтилена для проведения численных молекулярно-динамических экспериментов. При помощи этой модели выполнен анализ структурного дефекта типа доменной стенки – закручивание цепей на 180°. Показано, что разрушение дефекта может проходить путем быстрых переходов между относительно долгоживущими состояниями с разным количеством “дефектных” молекул и образованием точечных дефектов, форма которых соответствует теоретическим предсказаниям.

Малые колебания в кристалле полиэтилена (ПЭ) достаточно хорошо исследованы. В то же время нелинейные явления стали изучаться сравнительно недавно и уровень их понимания остается существенно более низким, прежде всего, из-за отсутствия соответствующего понятийного языка, который был бы сравним по эффективности со спектральным языком линейной теории. Учитывая принципиальные трудности, обусловленные нелинейностью, естественно ожидать значительного прогресса в этой области лишь при тесном взаимодействии аналитических методов и вычислительных экспериментов на модельных системах. Первые такие эксперименты (статические и молекулярно-динамические) были выполнены в отсутствие либо без учета аналитических предсказаний нелинейного поведения кристалла ПЭ [1, 2].

Проведенные в начале 80-х годов аналитические исследования были, по существу, феноменологическими, так как основывались, как правило, на одноцепном приближении [1] или с самого начала использовали континуальную теорию упругости [2]. Асимптотический подход в аналитической теории открывает возможность перебраться мост между точными постановками задач и подобными приближениями [3, 4]. Теоретические исследования указывают на особую роль статических и динамических структур, которые могут быть описаны решениями солитонного типа [4, 5]. Однако устойчивость таких состояний и детали их организации не могут быть изучены без прямого численного моделирования.

Для изучения нелинейных явлений нами разработана молекулярно-динамическая модель орторомбического кристалла ПЭ. Эта модель передает структурные свойства ПЭ и хорошо воспроизводит экспериментальную зависимость параметров

кристаллографической ячейки ПЭ от температуры. В работе обсуждаются результаты численных расчетов динамического поведения кооперативных дефектов, образующихся в начальный момент времени доменную стенку деформаций кручения молекул ПЭ на 180°.

*Описание модельной системы.* Рассматриваемая модель представляла собой регулярную кристаллическую структуру, сложенную из бесконечно длинных молекул полиэтилена. В расчетной ячейке, являющейся прямоугольным параллелепипедом со сторонами  $L_x = 2a$ ,  $L_y = 3b$  и  $L_z = 35c$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры кристаллографической орторомбической ячейки ПЭ, находились только 70-звенные фрагменты ( $n = 70$ ) двенадцати молекул ( $M = 12$ ). На систему налагались периодические граничные условия, так, что каждому атому  $\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$ ,  $i = 1, \dots, N$  ( $N = nM$ ) в расчетной ячейке отвечает бесконечное множество образов с координатами  $(x_i + k_x L_x, y_i + k_y L_y, z_i + k_z L_z)$ , где  $k_x, k_y, k_z$  – любые целые числа.

Группы  $\text{CH}_2$  в молекуле ПЭ моделировались объединенными атомами с массами  $m = 14$  а. е. м. Длины валентных связей  $l$  считались фиксированными:  $l = 0.153$  нм. Равновесные значения валентных углов  $\theta_0$  равнялись 113°, а их потенциальная функция имела вид:

$$U_3(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2.$$

Здесь  $K_\theta = 331.37$  кДж моль рад<sup>-2</sup> – силовая постоянная. Потенциалы двугранных углов, образованных тремя соседними связями, брались в виде

$$U_4(\phi) = \alpha \cos(\phi) + \beta \cos^3(\phi) + \gamma,$$

где  $\alpha = -18.4096$  кДж/моль,  $\beta = 26.78$  кДж/моль,  $\gamma = 8.3704$  кДж/моль. Здесь  $\phi = 0$  соответствует заслоненной, а  $\phi = 180^\circ$  развернутой конформациям. Все атомы, разделенные более чем двумя соседями или принадлежащие разным молекулам, взаимодействовали по закону

$$U_{nb}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R), & r \leq R, \\ 0, & r \geq R. \end{cases}$$

Здесь  $U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$  – потенциал Леннард-Джонса;  $R$  – радиус взаимодействия. В наших расчетах в качестве основных мы использовали значения  $\epsilon$  и  $\sigma$ , приведенные в работе [6]:  $\epsilon = 0.4937$  кДж/моль,  $\sigma = 0.38$  нм; значение  $R$  было взято равным  $1.9\sigma$ .

Динамическое поведение молекулярной системы описывалось в рамках классической механики. Уравнения движения при наличии геометрических ограничений на длины валентных связей принимают форму уравнений Лагранжа I рода:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \frac{\partial f_{\nu}}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

которые вместе с алгебраическими уравнениями для связей полностью определяют динамическое поведение системы, как только заданы координаты и скорости всех частиц в исходный момент времени. Здесь

$$U \equiv U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i U_3(\theta_i) + \sum_i U_4(\phi_i) + \sum_{i < j} U_{nb}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

– потенциальная энергия системы;  $\lambda_{\nu}$  – неизвестные множители Лагранжа.

Уравнения движения (1) интегрировались численно с использованием разработанного ранее подхода [7, 8]. Учет периодичности полимерных молекул по  $z$  достигался путем наложения дополнительной связи между первым и последним атомами рассматриваемого фрагмента из  $n$  звеньев, являющейся следствием валентной связи между  $n$ -м атомом и последующим образом первого атома:

$$(x_1 - x_n)^2 + (y_1 - y_n)^2 + (z_1 + L_z - z_n)^2 = l^2.$$

Введение подобной связи усложняет процедуру численного решения уравнений движения на шаге: вместо трехдиагональной матрицы линейной алгебраической системы для нахождения неизвестных множителей Лагранжа  $\lambda_{\nu}$  на каждой итерации для каждой из молекул получается линейная система с циклической ленточной матрицей коэффициентов. Для ее решения применялся

столь же эффективный алгоритм, как и для линейной системы с ленточной матрицей коэффициентов, требующий числа операций порядка размерности системы ( $\sim n$  в нашем случае).

*Релаксация размеров микрокристаллита.* Уравнения движения (1) имеют первые интегралы: в процессе эволюции системы сохраняются ее энергия и импульс. В начальный момент времени скорости всех частиц задавались случайными. Затем они корректировались таким образом, чтобы удовлетворить условиям геометрических связей, получить нулевой полный импульс системы и чтобы полная энергия системы равнялась заданной величине. Температура и давление в системе вычислялись как результат усреднения по расчетному участку траектории динамических величин  $T(t)$  и  $p(t)$  соответственно. Под мгновенной температурой  $T(t)$  понималась кинетическая энергия, в среднем приходящаяся на одну степень свободы:

$$T(t) = \frac{1}{2N-3} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{2}.$$

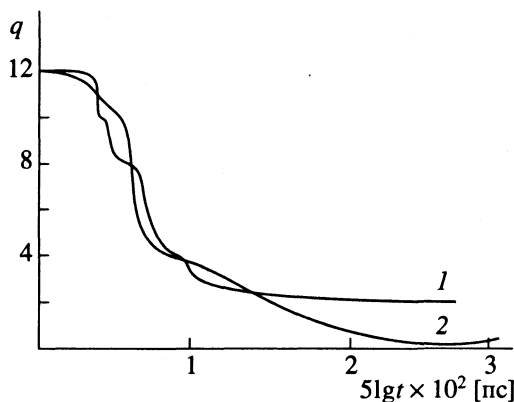
Компоненты давления  $p_x(t)$ ,  $p_y(t)$  и  $p_z(t)$  в момент времени  $t$  вычислялись одновременно с вычислением сил и скоростей частиц и включали как силовые, так и кинетические слагаемые [9]. При этом помимо ван-дер-ваальсовых составляющих учитывался вклад в давление и реакций геометрических связей и трехчастичных (валентные углы) и четырехчастичных (двугранные углы) взаимодействий.

Для определения параметров  $L_x, L_y, L_z$  расчетной ячейки и полной энергии  $E$  системы, отвечающих интересующим нас температуре и давлению, применялся известный алгоритм [10], учитывающий слабую связь с внешним термостатом. В этом случае в системе уравнений движения (1) появляются дополнительные члены, отвечающие за релаксацию температуры и компонент давления к заданным величинам:

$$\begin{aligned} \frac{dr_{i,\alpha}}{dt} &= v_{i,\alpha} + \frac{\chi_{\alpha}}{\tau_p} (p_{\alpha}(t) - p_{\alpha,ref}), \\ m_i \frac{dv_{i,\alpha}}{dt} &= - \frac{\partial U}{\partial r_{i,\alpha}} + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \frac{\partial f_{\nu}}{\partial r_{i,\alpha}} + \frac{1}{\tau_T} \left( \frac{T_{ref}}{T(t)} - 1 \right) v_{i,\alpha}, \\ i &= 1, \dots, N; \alpha = x, y, z \end{aligned}$$

и дополнительно добавляются уравнения для изменения размеров расчетной ячейки. Здесь  $\tau_T$  и  $\tau_p$  – характерные времена релаксации, а  $\chi_{\alpha}$  – изотермические сжимаемости.

Для приведенного выше базового набора параметров взаимодействия были найдены размеры расчетной ячейки, отвечающие нулевому внешнему давлению и различным температурам (см. таблицу). Полученные результаты согласуются с



Кинетика изменений числа цепочек  $q$ , имеющих крутильный дефект, для систем с  $\sigma = 0.39$  (1) и  $0.38$  нм (2).

имеющимися экспериментальными данными для ПЭ [11] и расчетами на других моделях [12, 13].

Предварительно нами была изучена зависимость равновесных характеристик системы от параметров потенциалов. В частности, были проведены расчеты для параметров взаимодействия и размеров кристаллографической ячейки из работы [14]. В этом случае давление оказалось анизотропным и при температуре 80 К равным:  $p_x = 2.45 \times 10^9$  Па (24.5 кбар),  $p_y = 1.68 \times 10^9$  Па (16.8 кбар),  $p_z = 3.29 \times 10^9$  Па (32.9 кбар). Релаксация размеров ячейки к равновесным значениям при нулевом давлении дала:  $a = 0.809$  нм,  $b = 0.511$  нм,  $c = 0.257$  нм,  $\rho = 0.88$  г/см<sup>3</sup>.

**Моделирование структурного дефекта.** Описание различных типов структурных дефектов в кристалле ПЭ было проведено в работах [4, 15]. В частности, дефекты типа доменных стенок соответствуют кооперативному закручиванию цепей в кристалле (все цепи деформируются одинаково и образуют стенку). Мы различаем две разновидности этого дефекта – синфазное закручивание цепей на  $180^\circ$  и антифазное на  $90^\circ$ . Как было показана

Равновесные значения параметров ячейки при разных температурах

T, К	a, нм	b, нм	c, нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
30	0.712	0.455	0.2553	1.132
50	0.713	0.456	0.2551	1.127
100	0.718	0.458	0.2548	1.117
150	0.725	0.460	0.2542	1.104
200	0.731	0.462	0.2541	1.091
300	0.750	0.462	0.2531	1.066
350	0.754	0.463	0.2528	1.059
400	0.769	0.462	0.2522	1.043

но в [4], эти дефекты описываются следующими соотношениями:

1) синфазный поворот

$$\Phi(z) = \arcsin\{\text{cth}^2 \tau z - 1\}/(\text{cth}^2 \tau z - \gamma^2)^{1/2},$$

где  $\Phi(z)$  – угол кручения всех цепей вдоль их осей как функция координаты  $z$ ;  $\tau = 0.012$  нм<sup>-1</sup>,  $\gamma^2 = 0.57$ ;

2) антифазный поворот

$$\Phi(z) = 2 \arctg[\exp(-\zeta z)].$$

Здесь  $\phi(z)$  угол кручения одной из пары цепей в кристаллографической ячейке, а вторая поворачивается на угол  $-\Phi(z)$ . В соответствии с выбранными параметрами потенциала  $\zeta = 1$  нм<sup>-1</sup>.

Точечные дефекты отличаются от двумерных по своей природе. Дело в том, что образование доменной стенки оказывается возможным в результате установления равновесия между конформационной и межмолекулярной силами. Для точечных же дефектов учет лишь этих взаимодействий оказывается недостаточным: существенна также и деформация валентных углов. Соотношения для таких дефектов в приближении неподвижных соседей записываются в виде [4]:

1) вакансия

$$\Phi(z) = \arcsin\{\text{cth}^2 \tau_1 z - 1\}/(\text{cth}^2 \tau_1 z - \gamma^2)^{1/2},$$

$$w(z) = \Phi(z)/\sin(\theta_0/2)/\pi;$$

2) бивакансия

$$w(z) = 4/\sin(\theta_0/2)\arctg[\exp(-\alpha z)]/\pi.$$

Здесь  $w(z)$  – продольное смещение цепи. Для выбранных параметров потенциала  $\alpha = 0.4$  нм<sup>-1</sup>,  $\tau_1 = 0.8$  нм<sup>-1</sup>.

Предложенная выше модель кристалла ПЭ позволяет изучать динамику структурных дефектов, условия их существования и устойчивости, их роль в процессах релаксации деформации. Эти вопросы будут рассмотрены в отдельной статье. Здесь же в качестве примера мы приведем лишь результаты расчетов для дефекта, соответствующего паре синфазных доменных стенок, каждая из которых являлась зеркальным образом другой. Приближенное аналитическое выражение для этого случая имело вид:

$$\Phi(z) = \arcsin [\sin \Phi_s(z - z_0) \cos \Phi_s(z + z_0) - \sin \Phi_s(z + z_0) \cos \Phi_s(z - z_0)],$$

где параметр  $z_0$  соответствует расстоянию между стенками. В наших расчетах принято  $z_0 = 2$  нм;  $\Phi_s(z)$  – функция, выписанная выше для случая синфазного поворота цепей.

Расчеты молекулярной динамики были проведены для двух модельных систем, отличающихся значением параметра  $\sigma$  потенциала Леннарда-Джонса: в одном случае  $\sigma = 0.39$  нм, а в дру-

гом  $\sigma = 0.38$  нм. Параметры дефекта, зависящие от потенциала межмолекулярного взаимодействия, были соответственно пересчитаны. Начальная температура системы была задана равной 30 К. В процессе временной эволюции изменялась структура системы и происходило повышение ее температуры (вплоть до 100 К), вызванное переходом части потенциальной энергии дефекта в кинетическую.

В результате моделирования были обнаружены некоторые явления, общие для обоих экспериментов. Во-первых, в обоих случаях заданный дефект обладал временем жизни, существенно большим, чем характерное время крутильных колебаний основной цепи, а затем распадался, что позволяет сделать предположение о его метастабильности. Во-вторых, в обоих случаях кристалл с дефектом оказался в колебательно-возбужденном состоянии с частотой, существенно меньшей обратного характерного времени крутильных колебаний, тогда как начальный профиль дефекта соответствовал статическому аналитическому решению [4].

Остановимся на особенностях процесса распада рассматриваемого дефекта. Для обоих экспериментов мы приводим графики, представляющие зависимость количества цепочек с закручиванием от времени, прошедшего от начала счета. Как можно видеть из рисунка, распад дефекта в обоих случаях (кривые 1 и 2 соответственно) происходит путем образования новых состояний с закручиванием части цепочек. Иногда система задерживается в таких состояниях на относительно большое время, что может свидетельствовать о наличии седлообразных точек на потенциальной поверхности.

Особенно интересно отметить, что в процессе разрушения дефекта в первом эксперименте можно было наблюдать закручивание отдельных цепочек, которое оказывалось весьма долгоживущим. Как оказалось, пространственная форма такого закручивания соответствует точечному дефекту вакансионного типа, описанному выше. Следует заметить, что формирование этого дефекта (также оказавшегося метастабильным) не диктовалось начальными условиями, а происходило самопроизвольно в процессе распада доменной стенки. Во втором эксперименте такие

дефекты не наблюдались (хотя в начальный период соответствующие доменные стенки вели себя практически одинаково и времена их жизни оказались близкими). Отмеченное наблюдение позволяет говорить о возможности флуктуационного механизма образования дефекта вакансионного типа.

Отметим также, что в отличие от других компьютерных экспериментов [14, 16], в наших расчетах речь идет о крутильных деформациях, не сопровождающихся конформационными переходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-4543 и 93-03-18086).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4017.
2. Pertsev N.A., Vladimirov V.I., Zembilgotov A.G. // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 265.
3. Гинзбург В.В., Маневич Л.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. С. 1148.
4. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рыбкина Н.Г. // Механика композитных материалов. 1991. № 2. С. 249.
5. Manevich L.I. // Coll. Pol. Sci. 1989. V. 80. P. 78.
6. Rigby D., Roe R.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2254.
7. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1096.
8. Khalatur P.G., Balabaev N.K., Pavlov A.S. // Mol. Phys. 1986. V. 59. № 4. P. 753.
9. Балабаев Н.К. // Математические методы для исследования полимеров / Под ред. И.М. Лифшица, А.М. Молчанова. Пушкино, 1982. С. 121.
10. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
11. Davis G.T., Eby R.K., Colson J.P. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 11. P. 4316.
12. Мазо М.А., Балабаев Н.К., Луневская Л.В. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 412.
13. Mazo M.A., Oleynik E.F., Balabaev N.K. et al. // Polymer Bulletin. 1984. № 12. P. 303.
14. Noid D.W., Sumpter B.G., Wunderlich B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 664.
15. Reneker D., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 3.
16. Noid D.W., Sumpter B.G., Wunderlich B. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4148.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 539.199:532.77:541.64

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА  
В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОТОКЕ

© 1995 г. Н. К. Балабаев, А. С. Лемак

Российская академия наук, Институт математических проблем биологии, Пущино

Для моделирования динамического поведения линейного полимера в гидродинамическом потоке предложен разработанный авторами метод столкновительной динамики. Обсуждены результаты вычислительных экспериментов для полимера в потоке с чистым растяжением. Показано, что полимерная цепь переходит из клубкового состояния в состояние развернутой цепи в узком интервале изменения интенсивности потока.

Макромолекула в растворе, подверженном гидродинамическому потоку, будет откликаться на действующие на нее гидродинамические силы изменением распределения принимаемых ею конформаций и их пространственных ориентаций. Именно эти индуцированные потоком конформационные изменения молекул приводят к аномальным макроскопическим эффектам. Известно, к примеру, что даже малые добавки полимеров в низкомолекулярные жидкости могут приводить к значительному (60% и более) снижению турбулентного трения [1]. В то же время детальная физическая картина влияния гидродинамического потока на поведение находящейся в нем макромолекулы все еще остается невыясненной.

На простых моделях полимерных цепей было установлено [2, 3], что в потоке с чистым растяжением при изменении интенсивности потока происходит переход цепи из клубкового состояния в состояние развернутой цепи. Причем переход происходит по типу фазового перехода первого рода. Из теоретического анализа также следовало, что при увеличении интенсивности потока переход происходит при большем критическом значении интенсивности, чем при ее уменьшении.

В данной работе рассматривается более реалистичная модель полимера, взаимодействующего с гидродинамическим потоком. В качестве такой модели взята линейная полимерная цепь, состоящая из взаимодействующих атомов, движение которых описывается классически. Звенья цепи считаются абсолютно жесткими. Помимо сил внутримолекулярного взаимодействия на атомы действуют случайные толчки со стороны растворителя. Это поддерживает заданную извне температуру и обеспечивает взаимодействие полимера с потоком. Скорости частиц растворителя имеют как неслучайные составляющие, равные скорости потока в соответствующих точках пространства, так и случайные, выбираемые из рас-

пределения Максвелла, отвечающего заданной температуре. Свойства гидродинамического потока задаются матрицей градиента скорости потока. Уравнения движения интегрируются численно на ЭВМ. Траектории движения атомов дают полную картину поведения полимерной цепи на посчитанном временном интервале и позволяют вычислить на нем любые ее структурные и релаксационные характеристики.

*Метод столкновительной динамики.* Традиционный метод молекулярной динамики воспроизводит явно движение как атома полимера, так и молекул растворителя. Моделирование разбавленных растворов, содержащих молекулы линейных полимеров из 100 и более звеньев, при таком подходе представляется малореалистичным даже на самых мощных из существующих ЭВМ, поскольку число молекул растворителя, которое необходимо включать в рассмотрение, резко растет с ростом числа звеньев  $n$ . Отдельные расчеты были проведены лишь для небольших цепочек ( $n \leq 20$ ) [4]. Рядом авторов были предприняты попытки учесть растворитель эффективно. Одной из таких попыток является и предлагаемый нами метод столкновительной динамики, являющийся модификацией известного метода Андерсена [5].

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из  $n$  атомов. Пусть  $\mathbf{r}_\alpha(t)$  и  $\mathbf{v}_\alpha(t)$  их радиус-векторы и скорости в момент времени  $t$  соответственно,  $m_\alpha$  – массы атомов,  $\alpha = 1, \dots, n$ . Будем предполагать также, что на некоторые пары атомов наложены геометрические связи, фиксирующие валентные длины, а взаимодействие не связанных между собой атомов задается потенциалом  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ . Взаимодействие со средой реализуется включением в уравнения движения дополнительной случайной силы. Эта сила представляет собой последовательность импульсных сил (ударов)  $\mathbf{F}_{s(i)}$ . Моменты времени  $t_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , в которые происходят удары, образуют пуассоновский

поток случайных событий, определяемый единственным параметром  $\lambda$  – частотой ударов. В каждый момент времени  $t_i$  происходит удар по одному случайно выбранному атому с номером  $s(i)$ . Эволюция системы тогда описывается дифференциальными уравнениями:

$$m_\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}_\alpha}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_\alpha} + \mathbf{R}_\alpha + \sum_i \delta_\alpha^{s(i)} \mathbf{F}_{s(i)} \delta(t - t_i), \quad (1)$$

$\alpha = 1, \dots, n.$

Здесь  $\mathbf{R}_\alpha$  – силы реакций связей, которые находятся из нелинейных алгебраических уравнений, описывающих геометрические ограничения;  $\delta_\alpha^s$  – символ Кронекера;  $\delta(t)$  – дельта-функция Дирака. Результатом действия удара является мгновенное изменение скоростей атомов системы. В методе столкновительной динамики сила удара  $\mathbf{F}_s$  выбирается таким образом, чтобы результат ее действия совпадал с результатом столкновения атома  $s$  с виртуальным атомом среды, имеющим массу  $m_0$  и случайную скорость  $\mathbf{v}_0$ . Скорость  $\mathbf{v}_0$  выбирается из распределения:

$$P(\mathbf{v}_0) = \left( \frac{2\pi k_B T_0}{m_0} \right)^{-3/2} \exp \left\{ - \frac{m_0 (\mathbf{v}_0 - \mathbf{w}(\mathbf{r}))^2}{2k_B T_0} \right\}, \quad (2)$$

где  $T_0$  – температура среды,  $\mathbf{w}(\mathbf{r})$  – гидродинамическая скорость среды в точке  $\mathbf{r}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Когда среда покоится (т.е.  $\mathbf{w}(\mathbf{r}) \equiv 0$ ), это распределение совпадает с равновесным распределением Максвелла.

Если на молекулу не наложены геометрические связи, то сила удара  $\mathbf{F}_s = f_s \mathbf{n}$  (где  $|\mathbf{n}| = 1$ ) легко находится из решения классической задачи об упругом столкновении двух частиц

$$f_s = \frac{2m_s}{1 + m_s/m_0} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_s) \cdot \mathbf{n}. \quad (3)$$

Направление удара  $\mathbf{n}$  в рассматриваемой постановке задачи остается неопределенным и выбирается из дополнительных предположений о столкновительном процессе. При отсутствии геометрических связей в результате удара меняется лишь скорость атома  $s$ . При их наличии в результате столкновения меняются скорости всех атомов. Сила удара  $f_s$  является линейной функцией скоростей  $\mathbf{v}_\alpha$  атомов в молекуле и скорости  $\mathbf{v}_0$  атома резервуара до столкновения:

$$f_s = \sum_\alpha (c_\alpha \mathbf{v}_\alpha) + (c_0 \mathbf{v}_0). \quad (4)$$

Коэффициенты  $c_\alpha$  зависят от координат атомов в молекуле в момент удара, номера сталкивающегося атома и направления удара. Для их нахождения необходимо решить систему линейных урав-

нений, порядок которой равен числу геометрических связей в молекуле. Процедура нахождения коэффициентов  $c_\alpha$  описана в работе [6].

*Оценка параметра  $\lambda$ .* Выбор величины  $\lambda$  имеет особое значение, поскольку от нее существенным образом зависит скорость обмена энергией между полимерной цепью и средой. Оценку флуктуаций энергии молекулярной системы, помещенной в столкновительную среду, проведем в случае отсутствия потока и наличия только потенциальных сил. Будем также полагать, что столкновения частиц среды с атомами рассматриваемой системы носят упругий характер. В этом случае из законов сохранения импульса и энергии не составляет труда вывести формулу для изменения энергии  $\Delta E_\alpha$  атома  $\alpha$ , подвергшегося столкновению:

$$\Delta E_\alpha = \frac{4m_0/m}{(1 + m_0/m)^2} \times \left[ \frac{m_0 \mathbf{v}_0^2}{2} - \frac{m \mathbf{v}_\alpha^2}{2} + (m - m_0) \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_\alpha \right]. \quad (5)$$

После усреднения по всем возможным скоростям частицы среды получим:

$$\langle \Delta E_\alpha \rangle_{\mathbf{v}_0} = \frac{4m_0/m}{(1 + m_0/m)^2} \left[ \frac{3}{2} k_B T_0 - \frac{m \mathbf{v}_\alpha^2}{2} \right]. \quad (6)$$

Если принять теперь, что частицы среды одинаково часто ударяют по всем атомам молекулярной системы, то для скорости изменения ее энергии получим:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{\tau_E} \left[ \frac{3}{2} n k_B T_0 - K(t) \right]. \quad (7)$$

Здесь  $K(t)$  – значение кинетической энергии молекулы,  $\frac{3}{2} n k_B T_0$  – среднее значение кинетической энергии системы в каноническом ансамбле. Для характерного времени релаксации полной энергии  $\tau_E \equiv \tau_E^c$  имеем:

$$\frac{1}{\tau_E^c} = \frac{\lambda}{n} \frac{4m_0/m}{(1 + m_0/m)^2}. \quad (8)$$

Если бы поведение молекулярной системы подчинялось уравнениям броуновской динамики [7], то средняя скорость изменения ее полной энергии описывалась бы уравнением того же вида, что и (7). В этом случае, однако, характерное время  $\tau_E \equiv \tau_E^b$  зависит от коэффициента трения  $\zeta$  атомов в среде:

$$1/\tau_E^b = 2\zeta/m. \quad (9)$$

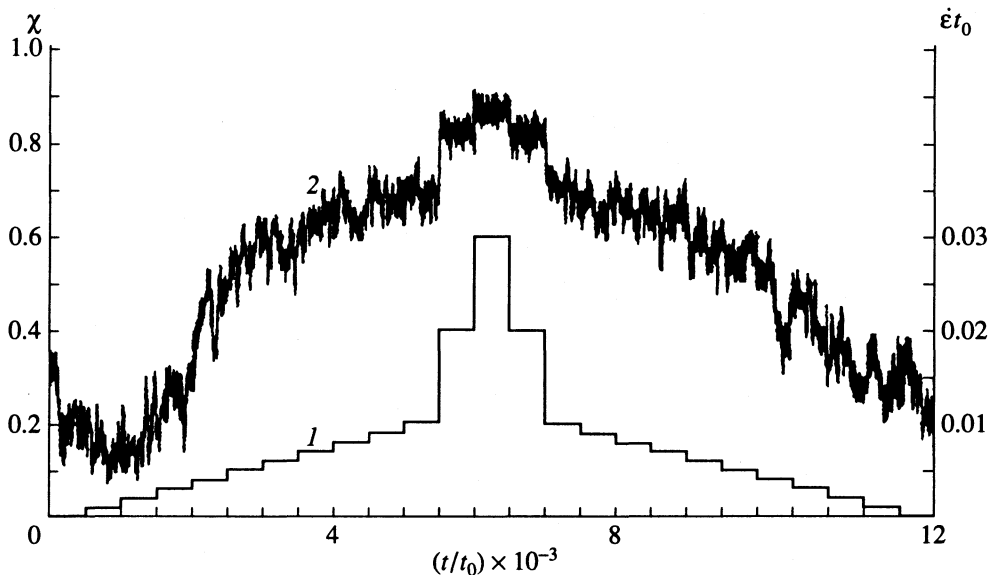


Рис. 1. Изменение степени вытянутости полимерной цепи  $\chi(t)$  от времени в потоке с чистым растяжением с переменной интенсивностью  $\dot{\epsilon}(t)$ : 1 – кусочно-постоянная функция  $\dot{\epsilon}(t)$ , 2 – зависимость  $\chi(t)$ .

Сравнивая (8) и (9) и полагая  $m_0 = m$ , для параметра  $\lambda$  получим оценку:

$$\lambda \sim 2n\zeta/m. \quad (10)$$

Для коэффициента трения звеньев цепи в растворителе в свою очередь может быть использована формула Стокса  $\zeta = 6\pi\eta l$ , связывающая его с вязкостью растворителя  $\eta$ , либо другие приближения.

Иной способ получить оценку для частоты столкновений  $\lambda$  основан на рассмотрении жидко-

сти из твердых сфер. В этом случае известно выражение числа столкновений для отдельной частицы как функции температуры и плотности жидкости [8]:

$$\lambda_0 = \frac{6}{d} \left( \frac{k_B T_0}{\pi m_0} \right)^{1/2} \frac{4\rho^* - 2(\rho^*)^2}{(1 - \rho^*)^3}, \quad (11)$$

где  $d$  – диаметр сферы,  $\rho^* = \frac{1}{6} \pi d^3 N/V$  – степень заполнения пространства сферами (здесь считается, что в объеме  $V$  находится  $N$  частиц). Взяв значение  $\lambda_0$  в качестве оценки для числа столкновений отдельного звена, можно предположить, что в случае моделирования клубковых состояний и состояний развернутых цепей  $\lambda \sim n\lambda_0$ . Глобулярные состояния полимерных цепей требуют отдельного рассмотрения.

*Деформация полимерной цепи в потоке с чистым растяжением.* Разработанный подход был применен нами для численного моделирования линейной полимерной цепи с фиксированными длинами валентных связей, состоящей из  $n = 101$  одинаковых атомов и помещенной в гидродинамический поток с чистым растяжением. Валентные связи (звенья) имели одинаковую длину  $l$ . Межатомные взаимодействия состояли из сил отталкивания и проявляли себя только при сближении атомов на близкие расстояния.

Обозначим через  $r_{ab} \equiv |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$  расстояние между атомами с номерами  $a$  и  $b$ . Потенциальная

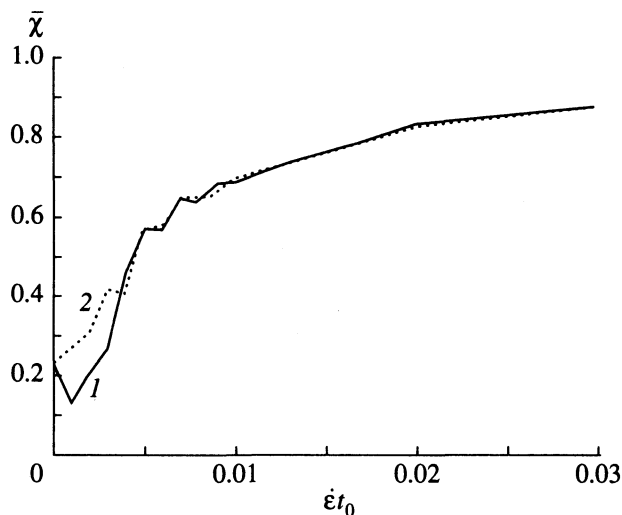
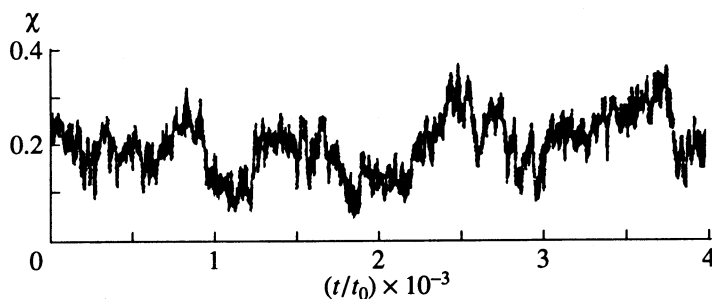


Рис. 2. Зависимости осредненных значений степени вытянутости  $\bar{\chi}$  от величины интенсивности потока  $\dot{\epsilon}$ . Кривые 1 и 2 – зависимости  $\bar{\chi}(\dot{\epsilon})$  на участках роста и спада  $\dot{\epsilon}$  соответственно.




 Рис. 3. Поведение функции  $\chi(t)$  в отсутствие потока ( $\dot{\epsilon} = 0$ ).

функция парных взаимодействий тогда записывается в виде:

$$u(r_{ab}) = \begin{cases} u_{\text{ЛД}}(r_{ab}) - u_{\text{ЛД}}(R) & \text{для } r_{ab} \leq R, \\ 0 & \text{для } r_{ab} \geq R, \end{cases} \quad (12)$$

где  $u_{\text{ЛД}}(r) = 4\epsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$  – потенциал Леннарда-Джонса;  $\sigma$  и  $\epsilon_0$  – параметры этого потенциала. В проведенных расчетах  $\sigma = l$ . Выбор значения радиуса взаимодействия  $R = \sigma^{2/6}$  в (12) обеспечивал учет только отталкивательной части потенциала Леннарда-Джонса. Потенциальная энергия всей системы получалась суммированием по всем парам несвязанных валентными связями атомов:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{b>a+1} u(r_{ab}). \quad (13)$$

Считалось, что гидродинамическая скорость среды в точке  $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$  задается выражением:

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \dot{\epsilon} A \mathbf{r}, \quad (14)$$

где матрица  $A$  определяет тип потока, а величина  $\dot{\epsilon}$  его интенсивность. В рассматриваемом случае потока с чистым растяжением

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

В процессе расчетов интенсивность потока менялась во времени.

В качестве независимой системы единиц были выбраны масса атома  $m$ , длина звена  $l$  и энергия  $\epsilon_0$  – значение минимума потенциала Леннарда-Джонса. Единицей времени в этом случае является величина  $t_0 = l(m/\epsilon_0)^{1/2}$ .

Взаимодействие полимерной молекулы со средой определяется заданием параметров столкновительной среды  $m_0$  (масса атома среды),  $T_0$  (температура среды) и  $\lambda$  (частота соударений частиц среды с молекулой). В проведенных вычислительных экспериментах были выбраны следующие значения параметров:  $m_0 = m$ ,  $T_0 = 2.5\epsilon_0/k_B$ ,  $\lambda = 131.4t_0^{-1}$ . Взятое нами значение  $\lambda$  было выбрано

на основе проведенного в предыдущем разделе анализа и отвечает физически реалистичной ситуации.

В проведенных численных расчетах интенсивность потока  $\dot{\epsilon}(t)$  была взята кусочно-постоянной функцией времени  $t$ . Она изменялась через промежутки времени  $\Delta t = 500t_0$ , вначале возрастаая от 0 до  $0.03t_0^{-1}$ , а затем симметричным образом падая до нуля (рис. 1). На том же рисунке приведено поведение степени вытянутости цепи  $\chi(t)$ , равной отношению расстояния между концами цепи  $h(t)$  к контурной длине цепи  $L = (n-1)l$ :  $\chi(t) = h(t)/L$ . Относительно резкое изменение  $\chi(t)$  наблюдается как на участке, где  $\dot{\epsilon}$  увеличивается, так и на участке, где  $\dot{\epsilon}$  уменьшается, при одном и том же значении  $\dot{\epsilon} = 0.004t_0^{-1}$ . Это указывает на существование критического значения интенсивности потока  $\dot{\epsilon}_{\text{кр}}$ , в окрестности которого происходит обратимый переход из клубкового состояния в состояние развернутой цепи.

В более выраженной форме это демонстрирует рис. 2, на котором изображена зависимость среднего значения вытянутости цепи  $\bar{\chi}$  как функции интенсивности потока  $\dot{\epsilon}$ . Усреднение проводилось для каждого значения  $\dot{\epsilon}$  по соответствующему участку траектории длиной  $250t_0$  после предварительной релаксации состояния цепи на таком же временном интервале. Кривые 1 и 2 соответствуют участкам роста и спада интенсивности потока соответственно. Несовпадение кривых при малых градиентах скорости потока вызвано, по-видимому, недостаточным временем усреднения наблюдаемых величин. То, что различия не превышают естественных флуктуаций, присущих величине  $\chi(t)$ , подтверждает рис. 3, на котором показана временная зависимость вытянутости цепи  $\chi(t)$  в покоящейся среде ( $\dot{\epsilon} \equiv 0$ ). Видно, что в этом случае  $\chi(t)$  совершает нерегулярные пульсации, имея различные средние значения на различных интервалах одинаковой протяженности  $\Delta t = 500t_0$ , изменяющиеся приблизительно от 0.15

до 0.25. Флуктуации такого же масштаба следует ожидать и в потоке небольшой интенсивности.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о плодотворности применения развитого подхода для изучения реалистичных моделей полимерных молекул в гидродинамическом потоке. Для полимерной цепи с взаимодействующими звеньями в потоке с чистым растяжением наблюдался резкий переход из клубкового состояния в состояние развернутой цепи. Различий в характере перехода и в значении критической интенсивности потока, при которой происходит переход, в зависимости от того, возрастала она или падала, не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-4611).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lumley J.L.* // *Appl. Mech. Revs.* 1967. V. 20. P. 1139.
2. *De Gennes P.G.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 5030.
3. *Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1989. Т. 31А. С. 1143.
4. *Luque J., Santamaria J., Freire J.J.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 584.
5. *Andersen H.C.* // *Ibid.* 1980. V. 72. P. 2384.
6. *Lemak A.S.* Collisional dynamics for molecules with constraints: Preprint. Pushchino: Research Computing Centre of the Russian Ac. of Sci., Pushchino, 1992. 24 p.
7. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
8. *Toxvaerd S.* // *Ibid.* 1984. V. 81. P. 5131.

## ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 532.74

### ЛОКАЛИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД НА НЕОДНОРОДНОСТЯХ СТРУКТУРЫ В КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ АМОРФНОГО АРГОНА

© 1995 г. В. А. Лучников\*\*, Н. Н. Медведев\*, Ю. И. Наберухин\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

\*\*Новосибирский государственный университет

Показано, что исследованные нами ранее структурные неоднородности в модели аморфного аргона (области “совершенной” и “несовершенной” структуры) отличаются и по динамическим характеристикам: автокорреляционным функциям скорости и спектрам колебательных состояний. Обнаружены низкочастотные колебательные моды, преимущественно локализованные в областях “несовершенной” структуры.

Традиционно ближний порядок считается отличительной чертой структуры конденсированного неупорядоченного состояния вещества, какими являются его жидкая и аморфная фазы. В последнее время, однако, в физике аморфного состояния появился ряд экспериментальных фактов, которые могут быть истолкованы как проявления среднемасштабных корреляций структуры, охватывающих области размером до нескольких десятков межчастичных расстояний. Так, в экспериментах по комбинационному рассеянию и неупругому рассеянию нейтронов было показано, что в спектре колебательных состояний большинства стекол имеется избыточная по сравнению с дебаевской плотность низкоэнергетических возбуждений, образующая так называемый бозонный пик [1 - 3]. В теоретических моделях, интерпретирующих этот пик, предполагается, что эти возбуждения локализованы на неоднородностях структуры нанометрового масштаба [4]. Компьютерный анализ нормальных колебаний аморфного образца из мягких сфер также обнаруживает некоторую локализацию низкочастотных мод на группах из десятков частиц [5]. Средний порядок, по-видимому, обуславливает и другое интересное явление – первый острый дифракционный пик, наблюдаемый в структурном факторе ряда стекол и ковалентно связанных жидкостей [6].

Структурные неоднородности в аморфной фазе, по-видимому, имеют общую природу и вызваны, с одной стороны, стремлением атомов объединиться в наиболее низкоэнергетичные локальные конфигурации и, с другой стороны, необходимостью реализовать минимум энергии для системы в целом. Эти две тенденции могут вступать в противоречие друг с другом, результатом которого является некоторая компромиссная структура. Известно, например, что для сфе-

рически симметричных атомов в трехмерном пространстве наиболее выгодной является укладка четырех атомов в виде правильного тетраэдра. Однако такими конфигурациями нельзя заполнить пространство без зазоров и наложений. Как следствие, плотнейшие кристаллические упаковки сферических частиц содержат, кроме тетраэдров, еще другие, более рыхлые конфигурации – октаэдры. Так, в частности, устроены плотнейшие типы упаковок – кубическая гранецентрированная и гексагональная, в которых цепи из тетраэдров расположены таким образом, что между ними возникают октаэдрические конфигурации атомов. При быстром замораживании жидкости кристаллическая структура не возникает, однако обе указанных тенденции должны иметь место.

Структурные неоднородности в области среднего порядка удобно исследовать при помощи геометрических методов Вороного–Делоне [7, 8]. В работе [9] изучена форма и взаимное расположение симплексов Делоне в моделях аморфного аргона. В ней для описания формы симплексов Делоне была введена величина  $S$ , характеризующая их “совершенство”, т.е. близость к идеальной форме тетраэдра или четвертинке октаэдра (квартоктаэдру). Чем больше значение характеристики  $S$ , тем сильнее форма симплекса Делоне отличается от формы этих идеальных кристаллических типов. Было показано, что симплексы Делоне, близкие по форме к правильным тетраэдрам и правильным квартоктаэдрам, имеют тенденцию объединяться вместе, образуя области “совершенной” структуры. Между этими областями укладка атомов “несовершенна”, т.е. форма тетраэдров, образованных четверками ближайших атомов, здесь далека от указанных

идеальных форм. Таким образом, даже в простейших системах имеет место структурная неоднородность, проявляющаяся в мотивах укладки отмеченных выше типов симплицальных конфигураций атомов.

В данной работе исследовано физическое содержание обнаруженных неоднородностей структуры и предпринята попытка выяснить, какие физические свойства они определяют.

## МОДЕЛЬ

Молекулярно-динамическая модель аморфного аргона (500 атомов в кубе с периодическими граничными условиями, потенциал Леннарда-Джонса с параметрами  $\sigma = 0.34$  нм,  $\epsilon = 119$  К) была получена из модели переохлажденной жидкости ( $T^* = 0.4$ ;  $\rho^* = 0.818$ ) путем релаксации в *NPT*-ансамбле при постоянной температуре  $T^* = 0.2$  и постоянном давлении  $p = 0$ . Эта модель обладает характерными для аморфной фазы свойствами: малым коэффициентом самодиффузии и четким дублетным расщеплением второго пика парной корреляционной функции. Более подробно модель описана в работе [9].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ИЗ ОБЛАСТЕЙ "СОВЕРШЕННОЙ" СТРУКТУРЫ

Симплексы Делоне удобны для описания структурных мотивов в некристаллических системах, тогда как для расчета физических характеристик мы должны работать с атомами, вычисляя их скорости или потенциальную энергию. Переход от симплексов совершенной формы к атомам, расположенным в областях совершенной структуры, неоднозначен. Каждый симплекс определяется четверкой атомов, а каждый атом участвует в среднем в 24 симплексах, среди которых могут быть как "совершенные", так и "несовершенные" по форме. Чтобы определить, находится ли данный атом в "совершенном" или в "несовершенном" окружении, мы предлагаем вычислять для него среднее значение меры "совершенности"  $S$  по всем включающим его симплексам Делоне. Будем обозначать эту характеристику  $S_a$

$$S_a = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N S_k. \quad (1)$$

Здесь  $N$  есть число симплексов Делоне, включающих данный атом,  $S_k$  – мера совершенности  $k$ -го симплекса. Чем меньше значение меры  $S_a$ , тем "совершенней" структурное окружение данного атома. Если бы все симплексы Делоне, содержащие данный атом, являлись идеальными тетраэдрами

или квартоктаэдрами, величина  $S_a$  была бы равна нулю. Малые значения  $S_a$  означают, что все симплексы из окружения атома близки по форме к идеальным или только малое их число имеет заметные искажения.

Для устранения влияния теплового шума, т.е. небольших случайных смещений частиц относительно их локальных положений равновесия, мы использовали для каждого атома значения характеристики  $S_a$ , усредненные по восьми отстоящим друг от друга на 0.4 пикосекунд конфигурациям модели на интервале, по которому производился расчет автокорреляционной функции скорости атомов. Такое усреднение характеристики  $S_a$  отсекает часть атомов, расположенных в "промежуточных" структурных окружениях, флуктуирующих между "совершенными" и "несовершенными" структурами.

## РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ НА СЕТКЕ ДЕЛОНЕ

Анализ пространственного расположения атомов с различным структурным окружением удобно проводить на сетке Делоне, которая является совокупностью вершин и ребер всех симплексов Делоне системы. Вершинами ее являются атомы, а ребра соединяют геометрических соседей, т.е. атомы, образующие один и тот же симплекс Делоне. Для изучения агрегатов из атомов с наиболее совершенным окружением удобно изображать на сетке Делоне только те вершины (атомы), для которых значение характеристики  $S_a$  меньше некоторой заданной величины. Аналогично, для рассмотрения областей с наименее совершенной структурой достаточно пометить (окрасить) только атомы со значением  $S_a$ , большим некоторого своего граничного значения.

На рис. 1а на сетке Делоне окрашено 20% частиц, имеющих наилучшее структурное окружение ( $S_a < 0.56$ ), а на рис. 1б – 20% атомов с наихудшим структурным окружением ( $S_a > 0.82$ ). Как видим, частицы с определенным типом структурного окружения не распределены равномерно по пространству. Имеется ярко выраженная тенденция группироваться друг возле друга как для атомов с совершенным окружением, так и для атомов с несовершенным окружением. Области локализации обоих типов атомов разделены в пространстве, но не представляют собой компактных сфероидальных кластеров или "блобов" [4]. Скорее – это разветвленные бесконечные цепи, сложным образом переплетенные друг с другом. В таких кластерах имеются довольно обширные "дыры", характерный размер которых

составляет 3 - 5 атомных диаметров. Эта величина определяет корреляционную длину структурных неоднородностей модели.

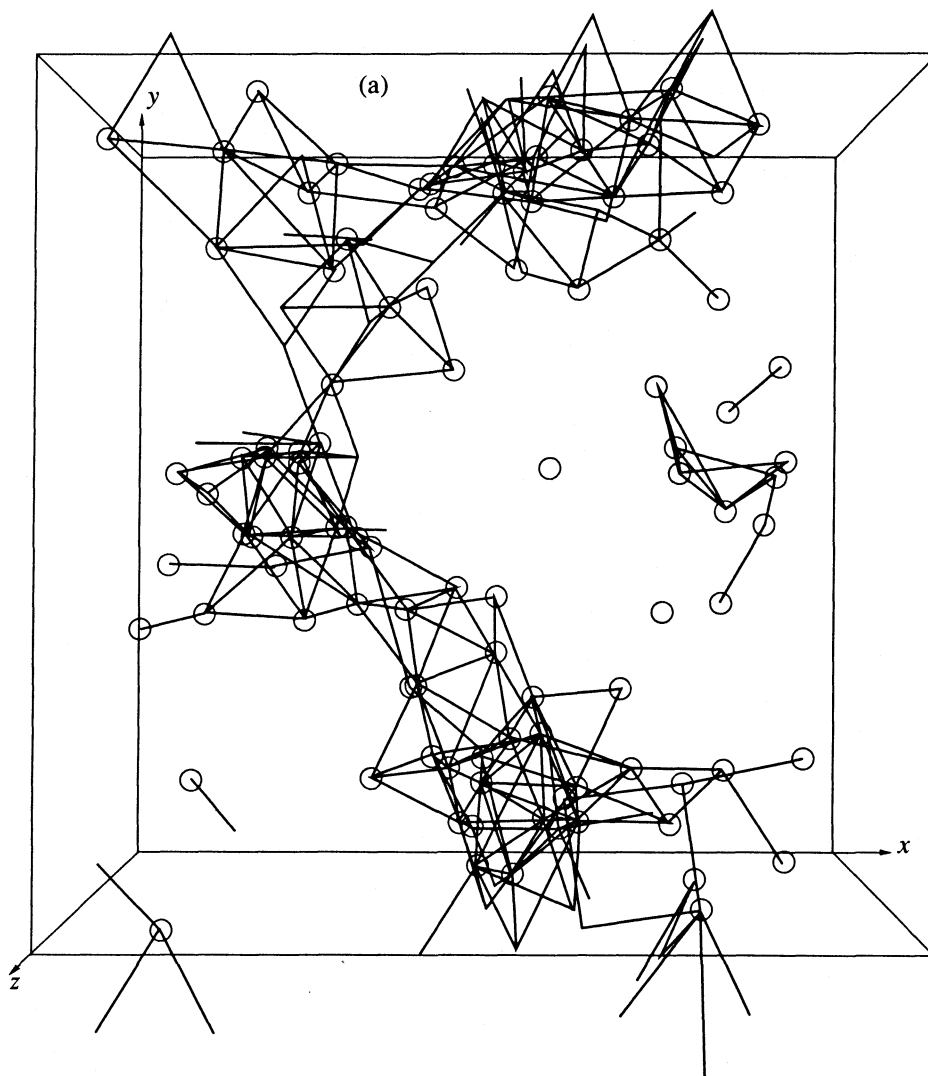
### АВТОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ СКОРОСТИ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

В качестве характеристики динамического поведения частиц в выделенных областях мы использовали автокорреляционную функцию скорости атомов:

$$K(\tau) = \langle v(t) \cdot v(t + \tau) \rangle, \quad (2)$$

где усреднение обычно проводится по времени  $t$  и по всем атомам системы. Однако в принципе она может быть вычислена и для отдельного атома или для группы атомов, выделенной по каким-ли-

бо свойствам. На рис. 2 показана обычная функция  $K(\tau)$ , рассчитанная для нашей модели. Она имеет вид, типичный для аморфной фазы сферически-симметричных атомов [10]. Там же приведены парциальные автокорреляторы скорости для атомов с наилучшим, и наоборот, с наихудшим структурным окружением. Для совершенной структуры наблюдается более глубокий, чем в среднем, первый минимум и несколько отчетливых колебаний. Для частиц с наихудшим структурным окружением функция  $K(\tau)$  демонстрирует более мелкий первый минимум и размытые осцилляции. Такое поведение парциальных автокорреляторов скорости можно интерпретировать так, что в областях совершенной структуры атомы находятся в относительно упругом, а в областях



**Рис. 1.** Сетка Делоне модели аморфного аргона, окрашенная по параметру совершенности атомов  $S_a$ : а – окрашено 20% атомов с наилучшим структурным окружением ( $S_a < 0.56$ ); б – окрашено 20% атомов с наихудшим структурным окружением ( $S_a > 0.82$ ).

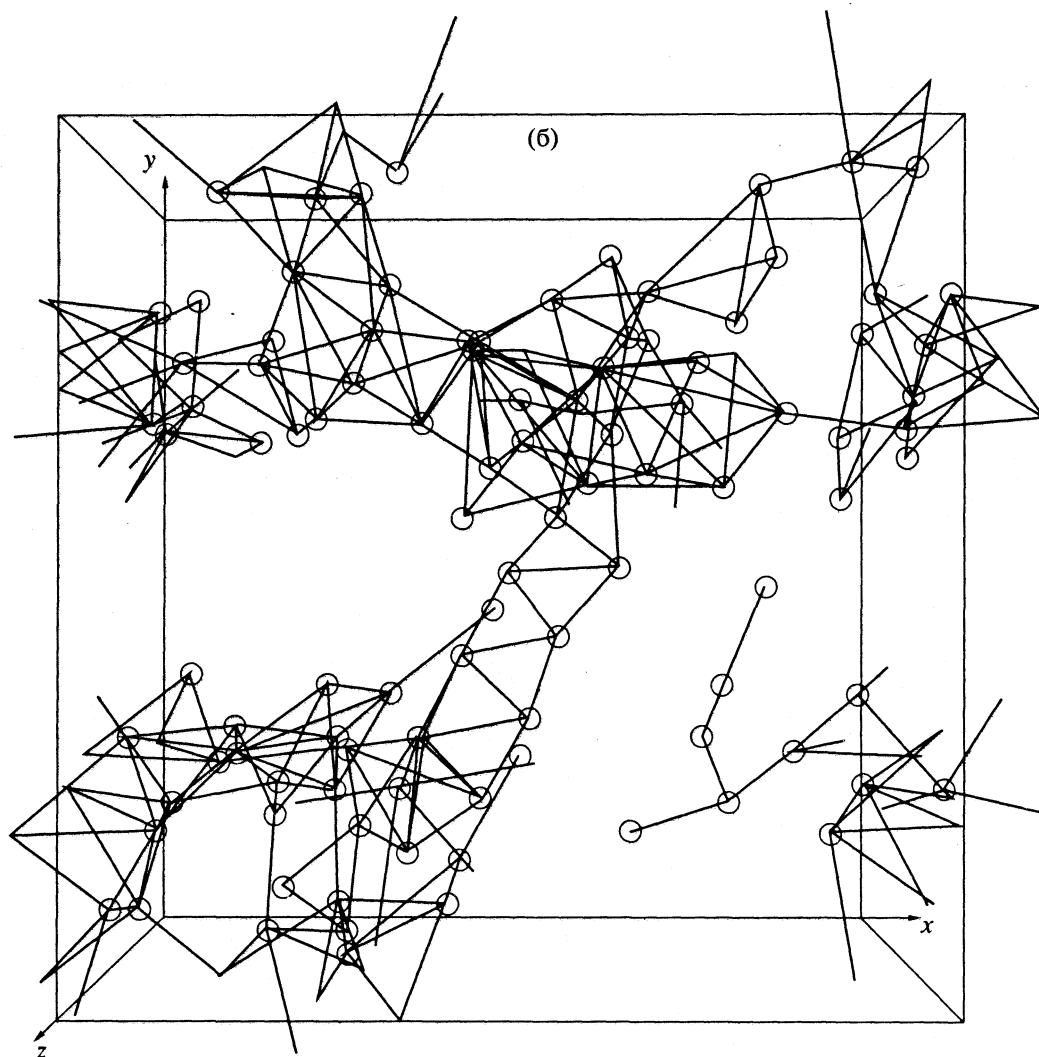


Рис. 1. Окончание.

несовершенной структуры – в более “мягком” окружении.

Еще более отчетливо различия в динамических характеристиках выделенных структурных областей проявляются в фурье-образе автокорреляционной функции скорости

$$Z(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} K(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau, \quad (3)$$

который является спектром плотности колебательных состояний системы [10]. Рисунок 3 демонстрирует, что в парциальном спектре для областей несовершенной структуры ярко выражен низкочастотный максимум ( $\sim 3 \text{ пс}^{-1} \approx \sim 17 \text{ см}^{-1}$ ), который отсутствует в спектре для областей совершенной структуры. Этот факт позволяет предположить, что бозонный пик, наблюдаемый в реаль-

ных стеклах в спектре плотности колебательных состояний, также обусловлен колебательными модами, локализованными на атомах в несовершенных структурных окружениях.

В заключение отметим, что последовательное развитие геометрического метода описания структуры неупорядоченных систем, основанное на построениях Вороного и Делоне, позволяет количественно исследовать структурные особенности компьютерных моделей аморфной фазы. Подчеркнем, что обнаруженные области совершенной структуры не являются областями кристаллической фазы; хотя они сформированы частично из элементарных конфигураций, свойственных кристаллу, но уложены по-другому (см. [9]). Такие агрегаты атомов перемежаются областями, где форма элементарных атомных конфигураций далека от указанных совершенных форм. Области несовершенной структуры, в свою очередь, не следует считать дефектами структуры в обычном

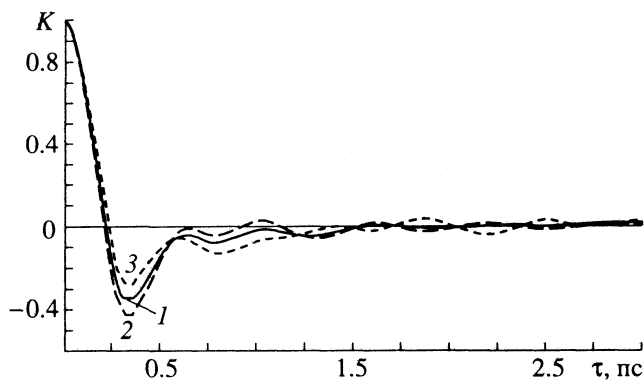


Рис. 2. Автокорреляционные функции скорости: 1 – средняя для всей модели; 2 – парциальная для атомов с совершенным окружением; 3 – парциальная для атомов с несовершенным окружением.

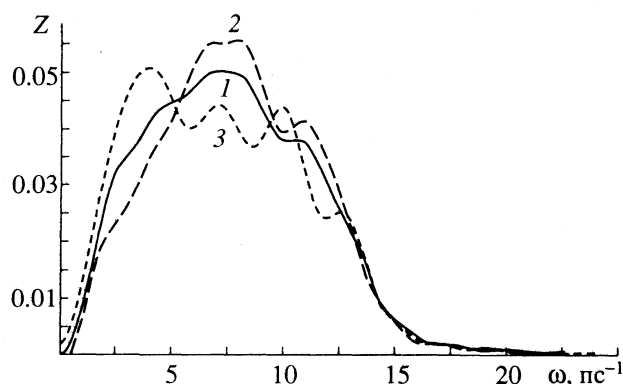


Рис. 3. Спектры плотности колебательных состояний: 1 – средний для всей модели; 2 – парциальный для атомов совершенной структуры; 3 – парциальный для несовершенной структуры.

понимании. Локальная атомная плотность в них не отличается принципиально от таковой в областях совершенной структуры [9]. Кроме того, нет четкой физической границы между этими двумя типами областей.

Таким образом, рассматриваемые в данной работе неоднородности не следует считать флуктуациями плотности: они имеют структурную природу. Анализ парциальных автокорреляционных функций скорости, рассчитанных для атомов в совершенных и несовершенных окружениях, показывает, что низкочастотные моды колебаний в значительной мере локализованы на областях несовершенной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5011).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackle J. // *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* / Ed. by W.A. Phillips. B.: Springer, 1981.
2. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. // *Advanced Solid State Chemistry* / Ed. by M. Frumar, V. Cherny, L. Tichy. Amsterdam: Elsevier, 1989.
3. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. // *Успехи физ. наук*. 1993. Т. 163. № 5. С. 119.
4. Duval E., Boukenter A., Achibat T. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. V. 2. P. 10227.
5. Laird B.B., Schober H.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 636.
6. Elliott S.R. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. V. 4. P. 7661.
7. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // *Журн. структур. химии*. 1987. Т. 28. № 3. С. 117.
8. Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. // *Mol. Phys.* 1991. V. 73. P. 917.
9. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Лучников В.А. // *Журн. структур. химии*. 1994. Т. 35. № 1. С. 53.
10. Rahman A., Mandell M.J., McTague J.P. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 1564.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 532.74:546.212:519.245

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЕТОК  
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДЫ.  
3D-МОДЕЛЬ

© 1995 г. Ю. Г. Бушуев\*, А. К. Лященко\*\*

\*Ивановская государственная химико-технологическая академия

\*\*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Методом Монте-Карло построены различные реализации сеток Н-связей 3D-воды. Проведено три варианта моделирования с 343 и 125 частицами в элементарной ячейке и двумя разными начальными условиями. Показано, что отличия моделей практически не проявляются на атом-атомных функциях радиального распределения; функции угловых распределений выявляют специфику ориентационного порядка на довольно больших расстояниях, но не позволяют провести интерпретацию с помощью дискретных молекулярных конфигураций. Во всех исследованных реализациях 3D-модели установлено преобладание центрo-симметричных Н-связей над зеркально-симметричными. Проведен анализ сеток Н-связей на уровне взаимоотношений топологических структурных элементов. Показано, что концентрации циклов мало отличаются в разных реализациях сеток. Их особенности объяснены разными геометрическими закономерностями ассоциации циклов.

Как известно, общим способом изучения свойств макроскопических систем, находящихся в термодинамическом равновесии, является метод Гиббса, в рамках которого термодинамические величины находятся как средние по возможным состояниям системы. Использование данного метода связано с тем, что для систем, состоящих даже из очень малого числа частиц, невозможно аналитически решить уравнения ньютоновской механики, оперирующей понятиями координат частиц и потенциалов межчастичных взаимодействий. На смену координатного описания состояний для макросистем пришло статистическое. Здесь за основу положены понятия конфигурационного пространства, ансамбля. Вместо списков координат, статистическая теория работает с функциями распределений, для которых можно записать определенные уравнения и через которые выражаются термодинамические функции макросистемы. Однако в рамках статистической физики в настоящее время точное аналитическое решение находится только для очень узкого круга предельно упрощенных задач [1]. Использование дополнительных нетривиальных допущений, упрощенных уравнений позволяет рассматривать более сложные системы, но в любом случае о получении полного набора функций распределений для реальных жидкостей говорить не приходится [2].

С возникновением методов компьютерного моделирования жидкого состояния вещества (молекулярная динамика (МД), метод Монте-Карло (МК)) появилась возможность работы не только

со статистическими средними по ансамблю, но и непосредственно со списками координат частиц. Это позволило извлекать информацию о структурах объекта исследования, принципиально недоступную в рамках статистической теории. Для анализа списков координат частиц, получаемых таким путем наряду с описанием через функции радиального распределения (ФРР) необходимы также и другие структурные подходы. В частности, такая задача решается через выделение устойчивых топологических и геометрических связей и инвариантов системы. Можно задать целый ряд структурных элементов и рассмотреть взаимоотношения между ними. Каждый из этих двух указанных способов описания имеет свои достоинства и недостатки, часть из которых можно рассмотреть на примере компьютерных моделей жидкой воды и водных растворов.

В качестве исходной модели воды мы выбрали 3D-модель [3]. Взаимодействия между молекулами здесь описываются с помощью специально сконструированных функций без использования концепции точечных зарядов. Характерные черты одноцентрового потенциала – выраженные тетраэдрическая геометрия и короткодействие. Группой японских ученых были описаны термодинамические свойства 3D-модели, получены уравнения состояния в широкой области температур и давлений, рассчитаны коэффициенты термического расширения  $\alpha$ , изотермической сжимаемости  $K_T$ , обнаружена механическая неустойчивость при переохлаждении, проявляющаяся в сингулярностях величин  $\alpha$  и  $K_T$ . Таким образом,



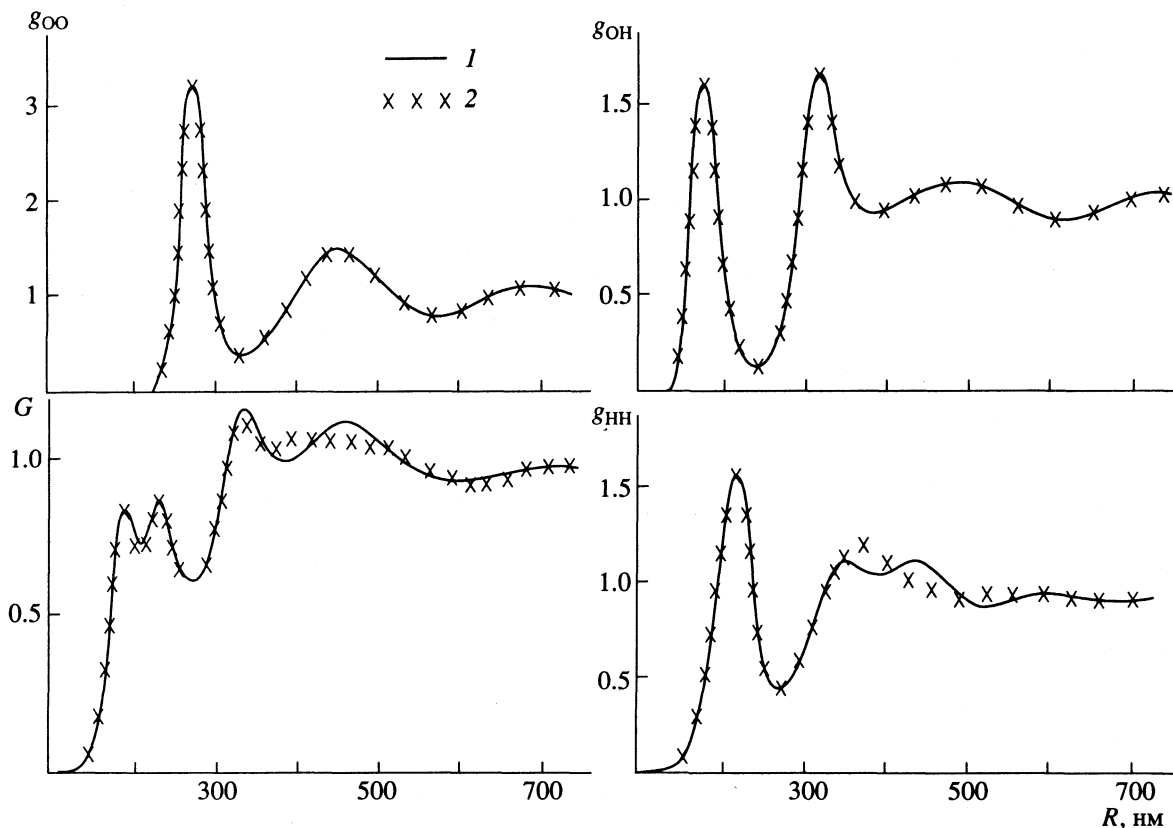


Рис. 1. Атом-атомные функции радиальных распределений  $g_{ij}$  и их суперпозиция  $G$  для двух моделирований 3D-воды. ( $R$  – межатомное расстояние): 1 – модель 125(1), 2 – модель 125(2).

методом компьютерного моделирования удалось полуколичественно описать макросвойства реальной жидкой воды.

Топологические свойства сетки Н-связей 3D-модели мы рассмотрели более подробно. Для этой цели было проведено три моделирования методом МК в  $NVT$ -ансамбле при  $T = 298$  К по стандартной процедуре Метрополиса. В первых двух случаях в элементарную ячейку, взятую с периодическими граничными условиями, помещалось 125 молекул, в третьем – 343. Использовались различные стартовые конфигурации. В первом случае (вариант 125(1)) молекулы воды располагались в узлах кубической решетки, все эйлеровы углы, задающие ориентацию молекул, полагались равными нулю. Второй и третий варианты обозначим соответственно 125(2) и 343. Здесь углы Эйлера задавались датчиком случайных чисел, а на первых шагах система дополнительно сильно разогревалась (процедура “горячего старта” [4]). Поскольку во всех рассмотренных случаях начальные конфигурации далеки от термодинамического равновесия, несколько миллионов конфигураций на начальном неравновесном участке марковской цепи были отброшены. Система, содержащая 343 молекулы, очень медленно

релаксировала и за отведенное время моделирования на равновесие так и не вышла. Ее средняя внутренняя энергия примерно на 1.5 кДж/моль выше, чем в моделированиях со 125 молекулами в ячейке. Здесь она была использована для анализа возможности существования дальних корреляций и влияния размера системы на конечные результаты. Параметры моделирования приведены в таблице. Следует отметить, что модель воды с потенциалом 3D значительно медленнее релаксирует к равновесному по энергии состоянию по сравнению с другими моделями (TIP4P, MCY, ST2, ДМ, МП), исследованными как нами, так и иными авторами [4 - 8]. Выигрыш от сокращения времени генерации новых конфигураций за счет более короткодействующего потенциала 3D пропадает ввиду медленного выхода на квазиравновесный участок цепи Маркова.

Поскольку изначально в 3D-модели нет выделенных центров кроме атома кислорода, мы разместили атомы водорода так, что длина связи ОН составляла 98 пм, а угол НОН равнялся тетраэдрическому. Рассчитанные функции атом-атомных распределений  $g_{ij}$  приведены на рис. 1. По положению экстремумов они достаточно хорошо соответствуют как аналогичным функциям,

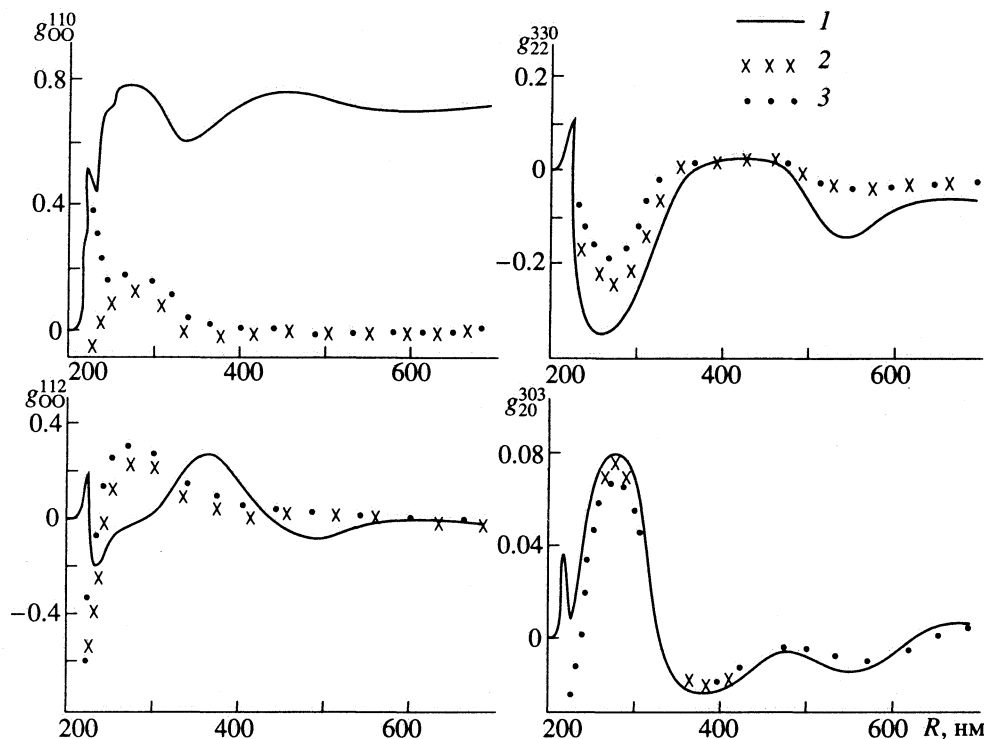


Рис. 2. Функции угловых распределений  $g_{kr}^{mnl}$  для трех моделирований 3D-воды. ( $R$  – межмолекулярное расстояние): 1 – модель 125(1), 2 – 125(2), 3 – 343.

полученным с использованием иных потенциалов межмолекулярных взаимодействий, так и экспериментальным результатам [5, 6]. В указанной модели более ярко выражены максимумы  $g_{00}$  по сравнению с экспериментальными данными. Если в случаях функций  $g_{00}$  и  $g_{0H}$  невозможно различить модели 125(1) и 125(2), то на уровне функций  $g_{HH}$  проявляются небольшие отличия в положении второго пика. В модели 125(1) он расщеплен на два. В экспериментальных исследованиях получают либо функцию  $g_{00}$ , либо функцию  $G(R)$ , из которой по формуле [7]

$$G(R) = 0.09g_{00}(R) + 0.42g_{0H}(R) + 0.49g_{HH}(R)$$

определяют функции  $g_{00}$ ,  $g_{0H}$ ,  $g_{HH}$ . Рассчитанная функция  $G(R)$  также изображена на рис. 1. При сравнении с экспериментальными значениями,

Параметры трех моделирований 3D-воды

$N$	$C_1$	$C_2$	$-E$
125	3	1.3	35.27
125	17	1.3	35.09
343	8	2.0	33.50

Обозначения.  $N$  – число частиц в ячейке;  $C_1$  – общая длина цепи Маркова, млн. конфигураций;  $C_2$  – длина равновесного участка, млн. конфигураций;  $E$  – средняя конфигурационная энергия системы на равновесном участке, кДж/моль.

зависимость  $G(R)$  для модели 125(2) выглядит несколько более предпочтительной, чем для модели 125(1). Таким образом, сопоставить модели с реальностью можно путем проведения прецизионных нейтронографических исследований, которые дают информацию о пространственной и ориентационной D-структуре. В то же время остается открытым вопрос о возможности существования относительно долгоживущих микросостояний в реальной жидкой воде, соответствующих модели 125(1).

Более подробную информацию об ориентационной структуре моделей дают функции угловых распределений. Они рассчитаны тем же способом, как и в работах [8, 9]. Часть из них приведена на рис. 2. Как показывают функции  $g_{20}^{303}$ , во всех моделях наблюдается примерно одинаковая тетраэдрическая упорядоченность во взаимном расположении молекул. В то же время в модели 125(1) присутствуют сильные корреляции векторов дипольных моментов для всех межмолекулярных расстояний, что свидетельствует о дальнем ориентационном порядке в элементарной ячейке. Это показывает функция  $g_{00}^{110}$ . Степень заторможенности вращений молекул относительно соединяющих их H-связей характеризуют функции  $g_{22}^{330}$ ,  $g_{00}^{110}$ . Подобное поведение приведенных

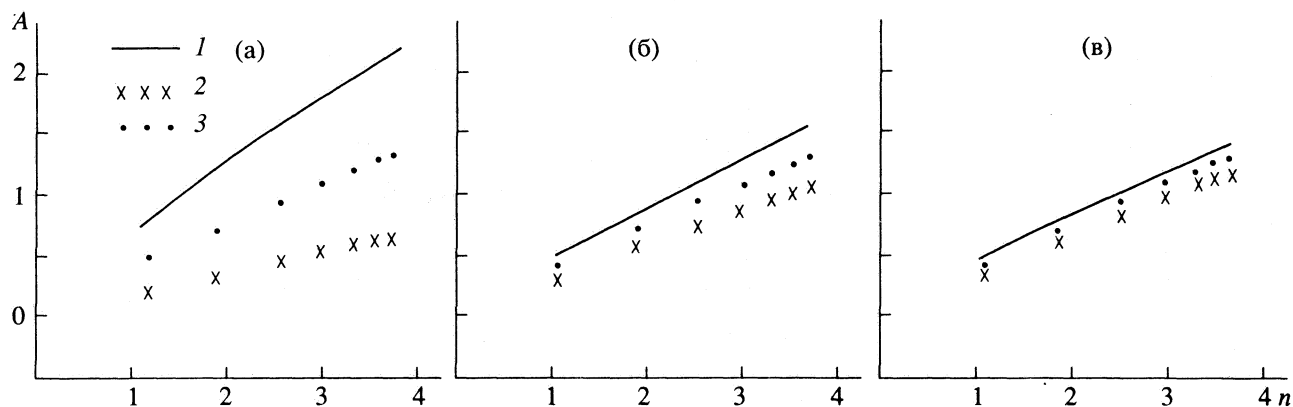


Рис. 3. Зависимости концентраций Н-связей  $A$  (число Н-связей на молекулу воды) от полного среднего числа Н-связей на молекулу воды  $n$ : а – распределения в модели 125(1), б – 125(2), в – 343; 1 – симметричные, 2 – зеркально-симметричные, 3 – Н-связи, не относящиеся к типам 1 и 2.

функций  $g_{00}^{110}$ ,  $g_{00}^{112}$ ,  $g_{22}^{330}$  не наблюдается в моделировании 125(2) и 343, а также в ранее проведенных исследованиях моделей воды с потенциалами межмолекулярных взаимодействий Дьяконовой–Маленкова, Маленкова–Полтева [8]. Сравнение именно с этими моделями сделано по той причине, что методики моделирования и стартовые конфигурации были взяты нами такими же, как и для моделирования 125(1). Естественно, в модели 125(1) невозможно рассчитать фактор Кирквуда, а следовательно, провести сопоставление с реальными диэлектрическими свойствами воды.

Полный набор функций угловых распределений описывает ориентационную структуру моделей и может быть использован в уравнениях статистической физики для расчета средних по ансамблю, однако интерпретировать его на уровне дискретных молекулярных конфигураций не представляется возможным. Ранее было установлено, что при нормальных условиях жидкая вода находится выше порога перколяции, т.е. существует единая сетка Н-связей. Для анализа ее топологии существующий аппарат функций атомных, угловых, энергетических распределений не подходит. Здесь можно использовать структурные топологические элементы: полиэдры, симплексы, циклы и т.п. Дополнительную информацию могут дать данные о взаимной ориентации молекул воды, связанных Н-связью, распределении “дефектов”, перколяционных свойствах сетки.

В этом сообщении мы остановимся только на двух аспектах исследования. В предыдущих наших работах приводились данные по распределению центр- и зеркально-симметричных (ц.с., з.с.) Н-связей, концентрациям и пространственным распределениям замкнутых циклов в модели 125(1) [9, 10]. Подобные расчеты здесь проведены для моделей 125(2) и 343. На рис. 3 для трех вариантов моделирования представлены зависимости концентраций ц.с., з.с. Н-связей и связей, не от-

носящихся к этим типам, от среднего числа Н-связей на молекулу воды  $n$ . Из графиков видно, что во всех случаях преобладают ц.с. связи. Отличия в концентрациях ц.с. и з.с. связей более значительны в моделировании 125(1). В то же время, распределения для моделей 125(2) и 343 более близки друг к другу. Сходные результаты о доле ц.с. связей получены нами и для иных моделей воды (ST2 при плотностях 0.85, 0.9 г/см<sup>3</sup> и TIP4P).

Результаты расчетов концентраций циклов Н-связей при разных значениях энергетического порогового критерия Н-связи представлено на рис. 4. В данном случае отличия всех трех моделирований крайне незначительны. Можно заключить, что концентрации циклов не чувствительны к особенностям ориентационного порядка и выражают фундаментальную топологическую характеристику сетки Н-связей воды. Этот вывод подтверждается и результатами, полученными нами для моделей ST2 и TIP4P воды.

Различия между моделями 125(1), 125(2) в долях ц.с. и з.с. Н-связей при одинаковых концентрациях циклов приводят к тому, что должны наблюдаться отличия в конформациях циклов. Действительно, анализ ФРП центров циклов показал существенные отличия моделей. На рис. 5 изображены графики части определенных нами функций. Их можно проинтерпретировать используя набор модельных полиэдров, представляющих ассоциаты циклов. Первый максимум функции  $g_{55}$  соответствует полиэдру, в котором два пятиугольника имеют общими два ребра. Данный тип ассоциации пятиугольников встречается во льду III [11]. Расчет энергетически оптимального межцентрового расстояния в вакууме для данной конфигурации циклов дает величину 179 пм. Второй максимум функции  $g_{55}$  соответствует ассоциации пятиугольников, имеющих общим одно ребро. В этом случае энергетически оптимальные межцентровые расстояния могут

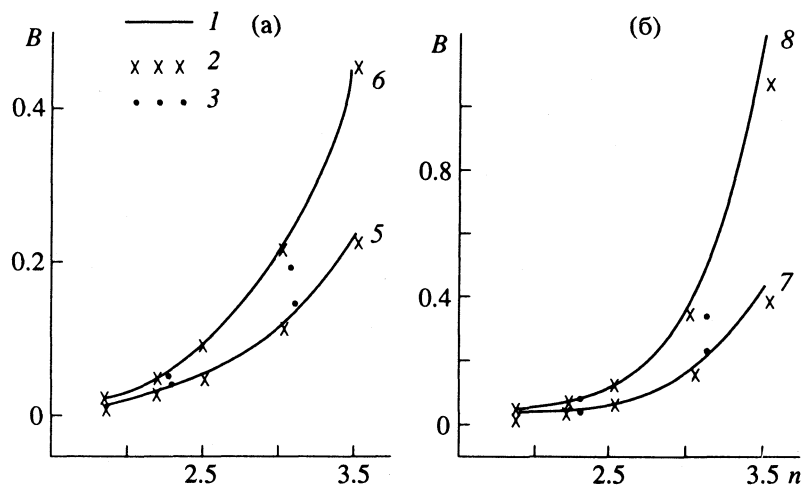


Рис. 4. Зависимости концентраций замкнутых циклов  $B$  (число циклов на молекулу воды) от  $n$ : а – пяти-, шестиугольники (5, 6); б – семи-, восьмиугольники (7, 8); 1 – модель 125(1), 2 – 125(2), 3 – 343.

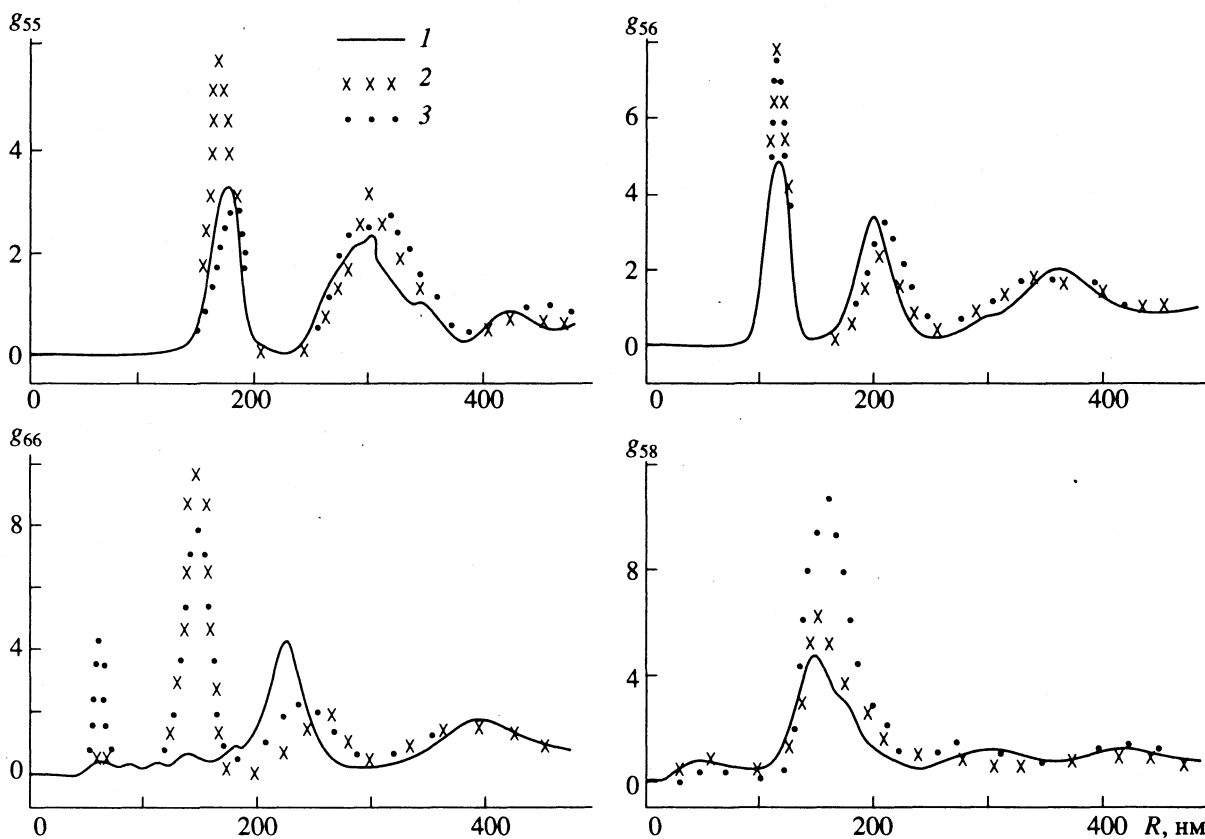


Рис. 5. Функции радиальных распределений геометрических центров замкнутых циклов  $g_{ij}$  при  $E_{\text{нв}} < -12.54$  кДж/моль ( $R$  – межцентровые расстояния): 1 – модель 125(1), 2 – 125(2), 3 – 343.

принимать различные значения в зависимости как от конформаций циклов, так и от дополнительных Н-связей с окружением. В искаженной алмазной структуре [10] это расстояние равно 267 пм, в пентагональном додекаэдре – 322 пм, в ассоциате, не имеющем Н-связей с окружением, – 330 пм, гексадекаэдре – 340 пм.

Подобный полиморфизм может сказываться на ширине второго максимума  $g_{55}$ . Можно предположить, что в моделях 125(2) и 343 больше ассоциатов плоских пятиугольников, построенных из 3. с. связей, так как второй максимум  $g_{55}$  смещен в область больших расстояний. Для шестиугольников из молекул воды характерны конформации

“кресло”, “ванна”. Если кубический лед построен только из кресел, то во льду Ih преобладают ванны. Было высказано предположение, что шестиугольники в конформации “твист–ванна” образуют оболочки белковых макромолекул [12]. На их основе можно построить различные виды детерминистических фракталов. Для ассоциатов шестиугольников, взятых в различных конформациях, характерны определенные межцентровые расстояния. Так, для ассоциатов твист–ванна оно равно 147 пм, для алмазоподобной решетки кубического льда – 225 пм, для льда Ih наблюдается спектр расстояний 255, 298, 378 пм. Как видно из графиков, в моделях 125(2) и 343 четко выделяются конформации шестиугольников, соответствующие конформации твист–ванна. В модели 125(1) преобладают кресла, меньше ванн и совсем мало твист–ванн. Для модели 125(2) более характерны конформации, подобные встречающимся во льду Ih. Промежуточное положение модели 343 по данному критерию, возможно, объясняется недостаточной длиной цепи Маркова в проведенном расчете. В то же время сравнение ФРП центр–центр для трех рассмотренных моделей воды показало, что в модели 343 не наблюдается дополнительных дальних корреляций по сравнению с моделями, где в элементарной ячейке находится меньшее число молекул воды.

Следует отметить, что функции, изображенные на рис. 5, приведены для одного значения критерия Н-связи, равного  $-12.54$  кДж/моль, которому соответствуют разные значения параметра  $n$ . Данный параметр характеризует степень связанности сетки Н-связей. В расчетах показано, что при разных  $n$  функции радиального распределения центров циклов могут несколько отличаться. Это вносит дополнительные сложности при интерпретации результатов с использованием модельных полиэдров. Топологические особенности сеток проявляются также и на уровне координации семи-, восьмиугольников, концентрация которых быстро растет с увеличением параметра  $n$ . На пороге перколяции графы связей в кластерах имеют древовидный характер, поскольку там отсутствуют замкнутые циклы. Добавление более слабых связей ( $n$  увеличивается) ведет к появлению сетки с пяти- и шестиугольными циклами, которые в дальнейшем ассоциируют, создавая специфический набор полиэдров.

Таким образом, проведенные расчеты для трех вариантов моделирования 3D-воды показывают, что в конфигурационном пространстве мо-

дели воды существуют области, отличающиеся способами упорядочения одних и тех же структурных элементов. Показано, что разные начальные условия могут приводить к принципиально отличным характеристикам исследованных систем при длинах цепей Маркова, обычно используемых в компьютерном моделировании. В различных областях конфигурационного пространства 3D-воды, менее всего отличаются атом-атомные ФРП. Функции угловых распределений выявляют специфику ориентационного порядка рассмотренных моделей на достаточно больших расстояниях. В одном из моделирований обнаружена значительная корреляция во взаимной ориентации молекул, удаленных друг от друга на расстояния до 750 пм. Проведенный анализ сеток Н-связей на уровне взаимоотношений геометрических и топологических структурных элементов позволяет заключить, что во всех реализациях 3D-модели воды обнаруживается преобладание ц. с. над з. с. Н-связями. Общие черты сеток для различных вариантов моделирования проявляются в близких значениях концентраций замкнутых циклов, а их отличия связаны с разными геометрическими закономерностями ассоциации циклов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1970. 367 с.
2. Nezbeda I., Labik S., Malijevsky A. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. № 5. P. 1137.
3. Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5699.
4. Шейхет И.И., Левчук В.Н., Симкин Б.Я. // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. № 4. С. 98.
5. Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L. // Chem. Phys. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
6. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
7. Impey R.W., Klein M.L., McDonald I.R. // Ibid. 1981. V. 74. № 1. P. 647.
8. Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново: Изд. ИХТИ, 1991. С. 4.
9. Бушуев Ю.Г., Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 113.
10. Бушуев Ю.Г., Лященко А.К. // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 120.
11. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
12. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
 КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 532.783:681.3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ  
 ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

© 1995 г. О. Б. Лыкова

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

В рамках геометрико-вероятностного феноменологического подхода с помощью модели клеточных автоматов проанализирована кинетика фазового перехода первого рода в системе, обладающей пространственной энергетической неоднородностью.

Анализ экспериментальных данных кинетики фазового перехода первого рода проводится с помощью теории Колмогорова–Мейла–Джонсона–Аврами (КМДА) [1 - 3], в которой на основе вероятностно-феноменологического подхода определено соотношение между долей превращенного вещества и скоростями нуклеации и роста зародышей

$$x(t) = 1 - \exp\left\{-\int_0^t \alpha(z) V(R(z, t)) dz\right\},$$

где  $x(t)$  – доля превращенного вещества,  $\alpha(z)$  – скорость нуклеации,  $R(z, t)$  – закон роста зародышей

$$R(z, t) = \int_{\tau}^t v(\tau) d\tau,$$

$v(t)$  – скорость кристаллизации,  $V(R)$  – объем изолированного зародыша радиуса  $R$ . Обычно для анализа используется два варианта этой формулы

I.  $\alpha = \text{const}$ ,  $v = \text{const}$ :

$$x(t) = 1 - \exp(-c\alpha v^k t^{k+1}/(k+1));$$

II.  $\alpha = \beta\delta(t)$ ,  $v = \text{const}$  (мгновенная нуклеация):

$$x(t) = 1 - \exp(-c\beta v^k t^k);$$

$c$  – константа формы зародышей,  $k$  – пространственная размерность модели ( $k = 1, 2, 3$ ),  $\beta$  – плотность центров на единицу объема.

При сопоставлении экспериментальных данных с теоретическим расчетом их аппроксимируют прямолинейной зависимостью

$$\ln(-\ln(1-x(t))) = \ln B + n(\ln t),$$

$B = c\alpha v^k$ ,  $n = k + 1$  (вариант I),  $B = c\beta v^k$ ,  $n = k$  (вариант II),  $n$  называют эффективной размерностью перехода.

В работах [4 - 11] отмечается, что кинетика реальных процессов описывается функцией вида  $1-x(t) = \exp(-Bt^n)$ , но при этом отмечается уменьшение и дробность величины  $n$ . Среди причин, вызывающих уменьшение  $n$ , перечисляются сле-

дующие: нелинейный рост зародышей, наличие вторичного процесса кристаллизации, геометрические и энергетические неоднородности системы.

Цель данной работы – анализ кинетики фазового перехода первого рода в системе, характеризующейся наличием энергетически неоднородных пространственных областей, и анализ кинетики в условиях метода “проявления”.

Методом теоретического исследования, позволяющим учитывать пространственные неоднородности системы, является компьютерное моделирование с помощью клеточных автоматов [12], КА-модель. В данном подходе соблюдаются все посылки КМДА-теории [1] (табл. 1). Кроме того, в КА-модели наряду с функцией  $x(t)$  определяется микроструктурная функция [13]

$$S = c(1-x)\ln(1/(1-x))^q,$$

где  $S$  – удельная свободная поверхность растущих зародышей, теоретические величины  $q$  в предположении сферических зародышей равны:  $q = 3/4$  для варианта I,  $q = 2/3$  для варианта II. Зависимость  $S-x$  имеет куполообразную форму, максимальное значение  $S$  соответствует  $x = 0.528$  (вариант I),  $x = 0.478$  (вариант II). Моделирование проводилось для двумерного случая, поэтому величина  $S$  является удельным периметром.

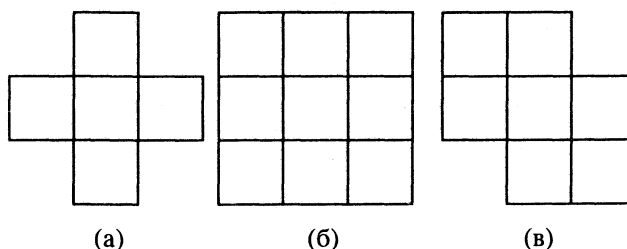


Рис. 1. Типы элементарных ячеек: а – ромб (окрестность Мура [12]), б – квадрат (окрестность Нейманна [12]), в – гексагон.

Обсуждаемая КА-модель отличается от теории принципом роста зародышей: если в теории предполагается непрерывный рост зародышей из некоторого центра (математической точки), который является критическим зародышем, то в модели рост дискретен, центр роста – одна клетка, минимальный прирост зародыша – один слой клеток согласно заданному типу элементарной ячейки (рис. 1). Решетка КА-модели адекватна пространственной решетке кристалла. Поэтому линейный дискретный рост из одной клетки противоречит теории гомогенного образования зародышей, так как линейный рост возможен только после достижения зародышем критического размера. Данная закономерность отражается в изломе на линейной зависимости  $\ln(-\ln(1-x))-\ln(t)$ , соответствующие величины  $n$  (эффективная размерность) приведены в табл. 2. (Параметры, измеренные в КА-модели, являются усредненными величинами по нескольким экспериментам для каждого варианта модели.) Точка излома находится в области  $x \approx 0.05$ ; таким образом, для данных параметров КА-модели значение  $x = 0.05$  определяет грубую оценку сверху, при которой происходит рост закритических зародышей, что соответствует теоретической кинетике процесса. Поэтому из анализа модельных данных необходимо исключить некоторый начальный период.

Измеренные величины  $n_2$ ,  $x(S_{\max})$ ,  $q$  близки к теоретическим (табл. 2). Но, как оказалось, они зависят от величины скорости нуклеации. Так, при увеличении  $\alpha$  происходит уменьшение эффективной размерности, объясняющееся тем, что скорость нуклеации при бесконечном возрастании

Таблица 1. Сопоставление посылок КМДА-теории и условий КА-модели

КМДА-теория [1]	КА-модель
1. Неограниченность объема: влиянием стенок реального физического объема можно пренебречь	1. Периодические граничные условия
2. Пуассоновский закон зарождения центров: центры возникают случайно и равномерно с некоторой интенсивностью ( $t$ ) (на единицу нетрансформированного объема в единицу времени)	2. $\alpha = \text{const}$ : значения $\alpha$ клеток-центров случайным образом задаются на сетке на каждом временном шаге (цикле) КА-модели
3. Принцип геометрического подобия: каждый зародыш независимо от места и времени "рождения" растет в виде кристаллита определенной, единой для всех зародышей выпуклой формы и ориентации, сохраняющихся во времени	3. Геометрическое подобие определяется видом сетки и элементарной ячейки
4. Единство скорости роста: в каждый момент времени скорости роста одинаковы для всех имеющихся в этот момент зародышей	4. Одинаковая скорость роста для всех зародышей определяется единым правилом изменения состояния клетки

тании принимает вид дельта-функции. Поэтому при любых  $\alpha > 1$  величина  $n_2$  принимает значение из диапазона 2–3. Характеристики же микроструктурной функции при увеличении  $\alpha$  более точно совпадают с теоретическими (рис. 2).

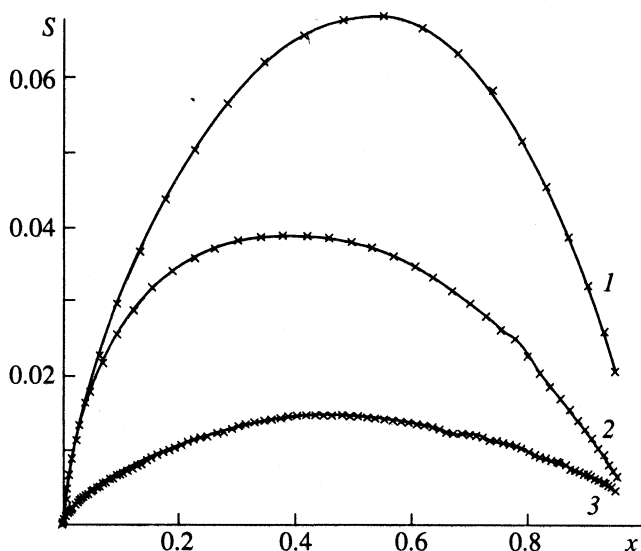


Рис. 2. Изменение удельной поверхности: 1 –  $\alpha = 100$ , 2 –  $\alpha = 400$ , 3 –  $\alpha = 1$ .

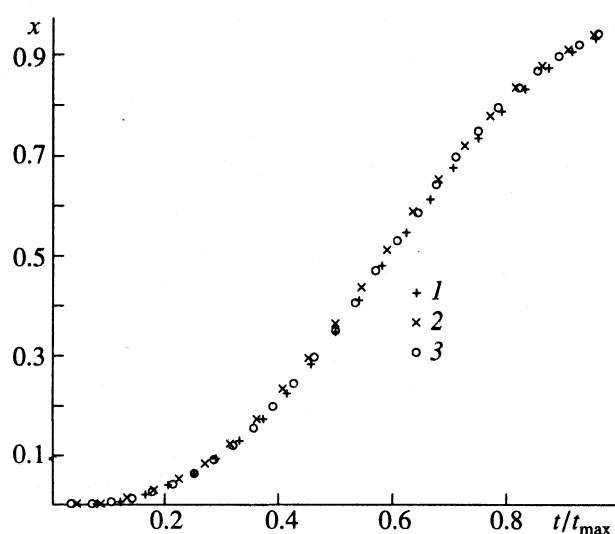


Рис. 3. Сравнение кинетики процесса при различных элементарных ячейках ( $\alpha = 100$ ,  $t_{\max}$  – полное число циклов работы модели для каждого случая): 1 – ромб, 2 – квадрат, 3 – гексагон.

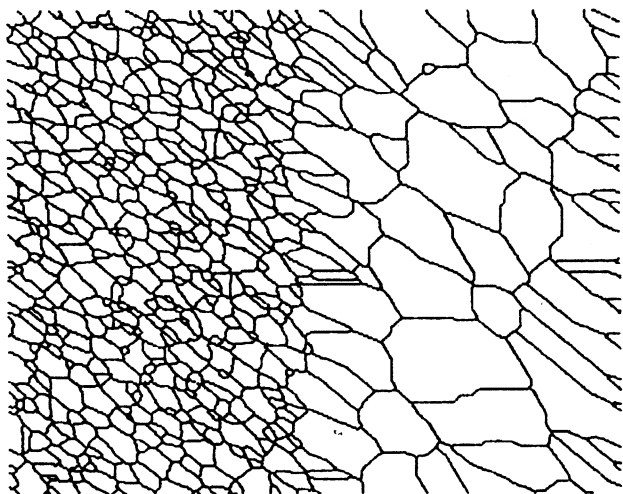


Рис. 4. Зеренная структура для случая, когда  $\alpha = 1$  на одной половине решетки,  $\alpha = 100$  на другой половине (элементарная ячейка – гексагон, размер сетки  $512 \times 488$  клеток).

Компьютерные эксперименты для различных типов элементарных ячеек подтвердили положение теории о том, что кинетика процесса одинакова для любых форм зародышей, если они являются выпуклыми геометрическими телами (фигурами), рис. 3. Поэтому дальнейшие эксперименты проведены для одного типа ячейки – гексагона.

Метод “проявления” заключается в том, что особым температурным режимом процесса задается скорость нуклеации  $\alpha = \beta\delta(t)$ . Но после про-

цедуры “проявления” зародыши дисперсны по размерам. Данную особенность процесса можно непосредственно проанализировать в КА-модели. Так, рост 400 зародышей размерами 1, 2, 3, 4 (по 100 каждого размера) на сетке  $720 \times 720$  клеток в сравнении с ростом 400 одинаковых зародышей обуславливает меньшую величину  $n$  (табл. 2). Поэтому при анализе кинетики реального физического эксперимента при использовании метода “проявления” необходимо учитывать “методическую поправку” к теоретической величине эффективной размерности.

Энергетическая неоднородность системы в рамках КА-модели задается пространственной неоднородностью скорости нуклеации зародышей (рис. 4). Различие скоростей приводит к сложным зависимостям  $x-t$ ,  $S-t$  (рис. 5). Подобный характер кривой  $x-t$ , обусловленный сочетанием быстрого и медленного процессов, отмечается во многих работах, например, [6, 8, 10, 11]. Так, в работе [6], посвященной исследованию кинетики фазового перехода гель–кристалл в эмульсии мультислойных липосом DPPC, для ранних времен превращения получено  $n = 2.7$ , а для более поздних времен  $n = 1.0 - 1.3$  в предположении двумерного фазового перехода. Отклонение величины  $n$  от теоретической в данном случае можно объяснить сочетанием двух условий: метода “проявления” (авторы используют его для разделения во времени процессов нуклеации и роста) и наличием энергетической пространственной неоднородности системы, которая обусловлена доменной структурой бислоя в состоянии геля [14].

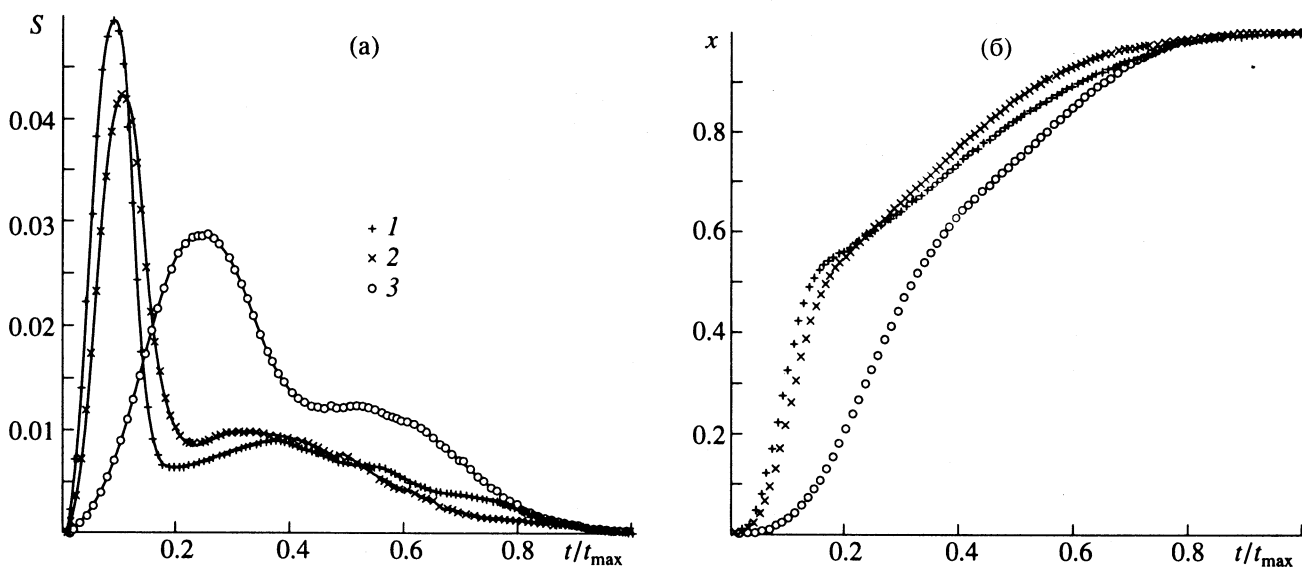


Рис. 5. Изменение удельной поверхности  $S$  (а) и изменение доли трансформированного вещества  $x$  (б). Отличие скоростей нуклеации в двух областях решетки (50 - 50%) в 100 раз (1), 50 (2), 10 (3). В координатах  $\ln(t) - \ln(-\ln(1-x))$  каждая кривая  $x-t$  аппроксимируется линией с наклоном  $n_1$  для малых времен и  $n_2$  для больших времен:  $n_1 = 3.45$ ,  $n_2 = 1.00$  (1);  $n_1 = 3.25$ ,  $n_2 = 1.12$  (2);  $n_1 = 2.74$ ,  $n_2 = 1.59$  (3).



Таблица 2

Условия модели		$n$			$q$		$x (S_{\max})$	
$\alpha$ , 1/цикл	элементарная ячейка	$n_1$ $0 < x$ $x < 0.05$	$n_2$ $0.05 < x$ $x < 0.95$	теория	опыт	теория	опыт	теория
400 $\delta(t)$ , одинаковые	ромб	1.79	1.99		0.56		0.404	
	квадрат	1.75	1.90	2	0.55	0.66	0.387	0.487
	гексагон	1.79	1.94		0.56		0.399	
400 $\delta(t)$ , разные	гексагон	1.14	1.73	2	0.53	0.66	0.416	0.487
	ромб	2.57	2.96		0.70		0.482	
	квадрат	2.56	2.96	3	0.70	0.75	0.465	0.528
100	гексагон	2.55	2.95		0.69		0.453	
	ромб	2.04	2.78		0.75		0.515	
	квадрат	–	2.62	3	0.76	0.75	0.507	0.528
	гексагон	2.04	2.74		0.75		0.544	

Энергетическая неоднородность системы наиболее четко проявляется на зависимостях  $S-t$ , что выражается в высоте пиков, их смещении и размытости. Но удельная поверхность недоступна для измерения в большинстве экспериментов. Ее величина может быть оценена по стереологическим соотношениям в предположении известной формы зародышей (обычно сферических) [13]:

$$S = Kx^q(1-x)^p,$$

где  $K$ ,  $q$ ,  $p$  – константы, зависящие от формы зародышей.

Сочетание геометрико-феноменологического подхода и КА-модели выявило зависимость кинетических параметров  $n$  и  $q$  от скорости нуклеации, наличие “методической поправки” для метода “проявления” и позволило дать одно из возможных объяснений сложного характера кинетических кривых, наблюдаемых в реальных экспериментах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М.: Наука, 1980. 88 с.
- Johnson W., Mehl R. // Trans. Amer. Inst. Min. Met. 1938. V. 135. P. 416.
- Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 12. P. 1103. 1940. V. 8. № 2. P. 212; 1941. V. 9. № 2. P. 172.
- Naoto Metoki, Hiroyoshi Suematsu, Youichi Murakami // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 657.
- Savaskan T., Murphy S. // Mater. Sci. Tech. 1990. V. 6. P. 695.
- Yang C.P., Nagle J.F. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. № 10. P. 3993.
- Monasse B., Haudin J.M. // Colloid & Polymer Sci. 1986. V. 264. P. 117.
- Ozawa T. // Polymer. 1971. V. 12. P. 150.
- Jabarin S.A., Stein R.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 3. P. 409.
- Grebowicz J., Cheng S., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. 1986. V. 24. P. 675.
- Hamaya N., Yamada Y. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7770.
- Тоффоли Т., Марголюс Н. Машины клеточных автоматов. М.: Мир, 1991. 280 с.
- Vandermeer R.A., Masumura R.A., Rath B.B. // Acta Metall. Mater. 1991. V. 39. № 3. P. 383.
- Nagle J.F., Wilkinson D.A. // Biochemistry. 1982. V. 21. P. 3817.

## ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

УДК 532.78

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ КРИСТАЛЛ–ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

© 1995 г. Р. И. Минц, Д. Б. Берг

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Исследованы процессы агрегации в гетерофазной системе кристалл–лиотропный жидкий кристалл. Анализ кристаллических текстур проведен с привлечением компьютерной модели фрактального роста, которая позволила моделировать процессы торможения роста кристалла, формирования преимущественного направления его роста. На основании данных физического и компьютерного экспериментов предложена схема строения жидкого кристалла и его границы с кристаллом.

Эффективность использования жидких кристаллов (ЖК) в качестве информационной среды зависит от выявления закономерностей поведения ЖК-фаз в условиях их сосуществования с другими агрегатными состояниями вещества (твердым, жидким, газообразным). Исследование влияния твердых фаз кристаллических веществ (ТК) на термотропные ЖК, как правило, ограничивается использованием первых в качестве опорной структуры (подложки) [1]. В то же время для лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) преобладают исследования модифицирующего влияния растворов кристаллических компонентов (в первую очередь, солей [2 - 4]) на свойства текстур [5] или структуру бислоя [6].

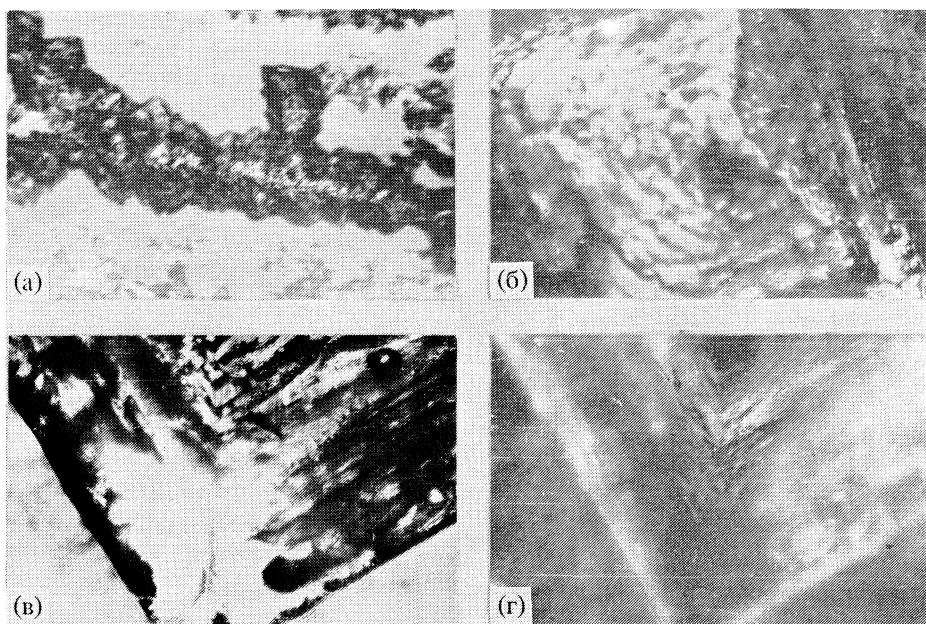
Данная работа посвящена исследованию надмолекулярной организации гетерогенных систем типа “кристалл–ЖК” в условиях претерпевания ими фазовых превращений. Использование возможностей компьютерного моделирования расширяет понимание процессов, происходящих в системе.

Исследованная нами гетерофазная система представляет собой суспензию яичного лецитина (ЖК) в водном растворе соли NaCl (кристаллическая компонента). Суспензию готовили по стандартной методике [7]: 10%-ный раствор яичного лецитина в абсолютном этаноле (производства Харьковского завода бакпрепаратов) выпаривали в круглодонной колбе вакуумного испарителя, высушенную пленку липида гидратировали в бидистиллированной воде и встряхивали для получения мультислойных везикул. К смеси добавляли физиологический раствор (фирма “Polfa”, Польша) с концентрацией соли NaCl, равной 0.9%. Конечная концентрация липида в системе составляла от 5 до 7 мг/мл, соли – от 0.6 до 0.7%. Стеклоподложку предварительно обрабатывали лецитином [8].

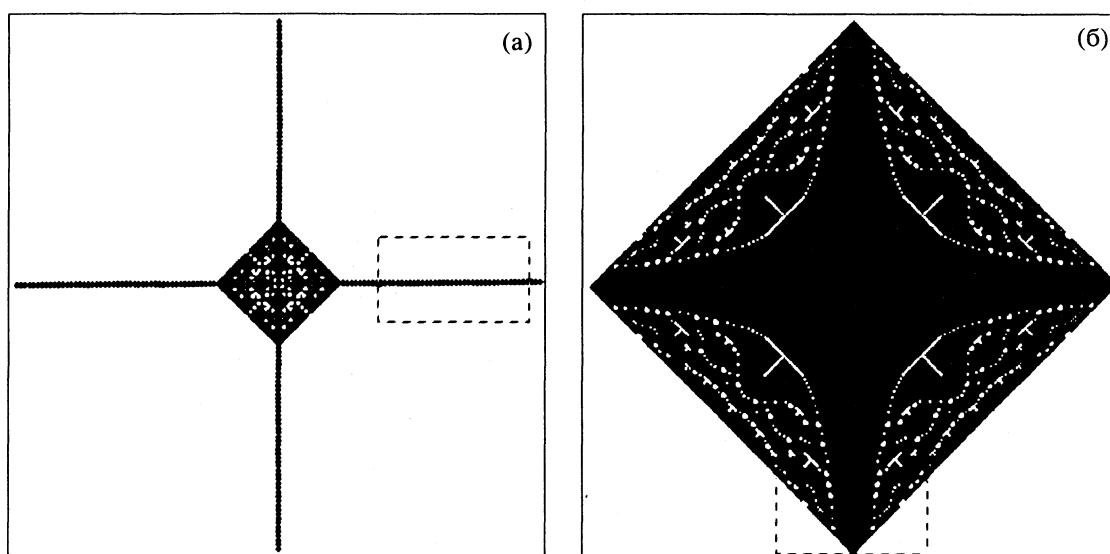
Каплю раствора объемом 20 мкл наносили на подложку и высушивали в атмосфере близкого к насыщению водяным паром воздухом при комнатной температуре  $T = 296$  К. В таких близких к равновесным условиях исследуемый лиотропный жидкий кристалл претерпевает фазовое превращение из изотропного раствора в ламеллярную фазу, оставшаяся вода составляет ~10% массы образца. Одновременно происходит выпадение кристаллов NaCl, морфология которых зависит от состояния ЛЖК. При таком приготовлении препарата внутри мультислойных везикул яичного лецитина ионы соли отсутствуют. Анализ образующихся кристаллизационных структур проводили в поляризованном свете на микроскопе МБИ-15.

На рис. 1а показан участок линейного кристалла соли NaCl, рост его боковых ветвей запрещен вследствие препятствия со стороны ЖК. На рис. 1б показан кристалл NaCl, полностью покрытый ламеллярными слоями ЖК (фотография в частично скрещенных поляризаторах), которые сглаживают ступени его роста. На рис. 1в и 1г показан один и тот же участок прямоугольного кристалла NaCl в неполяризованном и поляризованном свете соответственно. Поверхность кристалла неравномерно покрыта ЖК (рис. 1в): вершины граней покрыты меньше, чем их средние части. Такой тип распределения некристаллической фазы (примеси) по отношению к растущему кристаллу соответствует классическому [9]. Двухлучепреломляющие области наблюдаются в местах локализации наибольшего количества ЖК (середины боковых граней), рис. 1г. Расположение областей соответствует ориентации ступеней роста кристалла.

Алгоритм решеточной структурно-имитационной компьютерной модели фрактального роста, описанный ранее в [10, 11], реализует принципы клеточных автоматов [12]. Модель позволяет исследовать рост кристалла из матрицы раствори-



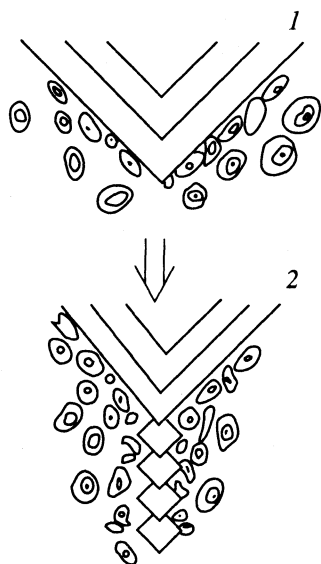
**Рис. 1.** Закристаллизованная система “кристалл–ЖК”. Распределение компонент: а – участок линейного кристалла в обычном свете; б – прямоугольный кристалл, покрытый ламеллярными слоями ЖК в частично поляризованном свете; в – участок прямоугольного кристалла в обычном свете; г – тот же участок прямоугольного кристалла в поляризованном свете.



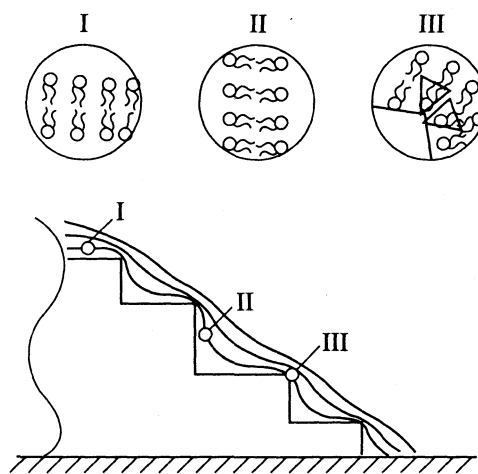
**Рис. 2.** Рост кристаллической фазы в гетерогенной системе “ТК–ЖК” (компьютерное решение). Штриховой рамкой выделены участки модельных структур, соответствующие натуральным кристаллизационным текстурам системы “ТК–ЖК” (см. рис. 1): а – формирование ветвей первого порядка при диффузно-ограниченном росте кристаллической компоненты, переход к линейному росту; б – начальная стадия роста гибридного кристалла (переход от формы ромба к скелетной с захватом ЖК-фазы).

теля в присутствии второй, некристаллической фазы, обладающей лиотропными свойствами – диффузно-ограниченный рост. Моделирование проводилось на квадратной решетке размером  $256 \times 256$ .

Основные морфотипы растущих кристаллов представлены в работе [10]. Их три: кристаллы в форме ромба (без включений некристаллической фазы), скелетные ромбические кристаллы с включениями некристаллической фазы (гибридные



**Рис. 3.** Надмолекулярная организация закристаллизованной системы "кристалл-ЖК". Взаимодействие ЖК-фазы на стадии, предшествующей появлению ламеллярных структур (везикулы изображены условно), с растущим кристаллом. Наблюдается торможение роста кристалла (1) и формирование преимущественного направления роста (2) – вершины граней. Образуются ветви первого порядка. Ветвям второго порядка рост запрещен вследствие повышения концентрации ЖК вблизи ветви первого порядка.



**Рис. 4.** Надмолекулярная организация ЖК на границе раздела "ТК-ЖК": поперечное сечение ТК; молекулы ЖК ориентированы гомеотропно ТК-подложке.

кристаллы), крестообразные (линейные) кристаллы.

В данной работе алгоритм модели дополнительно учитывает фазовые превращения в системе, связанные с уменьшением концентрации растворителя. Это модифицирует взаимодействие кристаллической и некристаллической компонент и позволяет получать кристаллы различных

промежуточных морфологических форм. Рисунок 2а иллюстрирует переход гибридного кристалла к линейному росту (везде кристаллическая фаза показана черным, распределение некристаллической компоненты не показано). Штриховой рамкой выделен участок модельной структуры, соответствующий линейному кристаллу на рис. 1а.

Начальный этап образования гибридного кристалла показан на рис. 2б. Кристалл от формы ромба переходит к скелетной с захватом некристаллической фазы. Штриховой рамкой выделен участок модельной структуры, соответствующий кристаллу на рис. 1в, 1г.

Как показывает исследование компьютерной модели, наблюдать все возможные морфотипы кристаллической компоненты на одном и том же кристалле возможно только при ее росте в матрице, свойства которой нелинейно изменяются с концентрацией, что характерно для ЖК.

Для кристаллизационных текстур гетерогенных систем типа "кристалл-ЖК" нами предложена следующая схема надмолекулярной организации.

На рис. 3 дана прорисовка линейного роста кристалла с кубическим типом симметрии. Наличие в окружающей его среде липидных везикул, постепенно превращающихся в ламеллярные слои (раньше всего это происходит в зоне роста вокруг кристалла, куда вытесняется жидкокристаллическая компонента при фазовом разделении в кристаллизующейся системе), приводит к тому, что возможность роста сохраняется только для вершин граней (диффузно-ограниченный рост). При этом образующийся на вершине растущей грани маленький кристалл повторяет форму большого кристалла в меньшем масштабе, что точно соответствует фрактальной геометрии самоподобного роста [13].

На рис. 4 схематично изображено поперечное сечение ТК, иллюстрирующее взаимное расположение ЖК и ТК. Показаны ступени роста ТК и покрывающие их ламеллярные слои ЖК, ТК служит подложкой для ЖК. Гомеотропное расположение молекул твердого кристалла обусловлено электростатическим притяжением полярных головок нейтрального липида к поверхности ионного кристалла. Основной вклад в наблюдаемую оптическую активность ЖК дадут области II – вертикально расположенного слоя и III – разупорядочения на границе ступеньки ТК. Различие между областями I, II, III сглаживается по мере удаления ламеллярного слоя от поверхности кристалла.

Полученные компьютерные решения положены в основу физической модели минерализации биологических тканей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. *McLaughlin A., Grathwohl C. et al.* // ВВА. 1978. V. 513. P. 338.
3. *Yabusaki K.K., Wells M.A.* // Biochemistry. 1975. V. 14. № 1. P. 162.
4. *MacDonald R.C., Simon S.A., Baer E.* // Ibid. 1976. V. 15. № 4. P. 885.
5. *D'Ambrosio C., Powers L.* // Biophys. J. 1979. V. 27. P. 15.
6. *Graddick W.F., Stamatoff J.B. et al.* // Biochem. and Biophys. Res. Comm. 1979. V. 88. № 3. P. 907.
7. *Bangham A.D., Standish M.M.* // J. Mol. Biol. 1965. V. 13. P. 238.
8. *Small D.M.* // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. № 3. P. 581.
9. *Чернов А.А.* // Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов // Под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1980. С. 7.
10. *Берг Д.Б., Кадушиников Р.М., Скопинов С.А., Вяткин А.С.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 9. С. 1853.
11. *Миц Р.И., Скопинов С.А., Кадушиников Р.М., Берг Д.Б.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 352.
12. Theory and Application of Cellular Automata / Ed. by S. Wolfram. Singapore: World Scientific, 1986.
13. Fractals in Physics / Ed. by L. Pietronero. N.Y.: Ed. Tosatti, 1986. 200 p.

УДК 548.3;548.33;548.51

## ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ И ГИСТЕРЕЗИС ПРИ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДАХ

© 1995 г. Н. Н. Петропавлов

*Российская академия наук, Институт биофизики клетки, Пуццино*

Изложены результаты экспериментальных исследований зарождения и первоначального роста новой фазы при температурных полиморфных переходах в монокристаллах органических веществ. На основе статистических данных, полученных на нескольких сотнях образцов различных органических соединений, установлено, что зарождение происходит на дефектах матричного кристалла. Показано, что кинетико-морфологический тип перехода определяют структурная характеристика, число и вид дефектов. Доказана взаимная связь зарождения и гистерезиса полиморфных переходов, являющихся важными составляющими в изучении молекулярного механизма структурных перестроек в твердом теле.

В изучении механизма полиморфных переходов (ПП) и других твердотельных реакций ключевую роль играет зарождение новой фазы. Места и причина возникновения зародыша, активируемость и обратимость процесса зарождения, кинетические и морфологические характеристики роста зародышей, их устойчивость и взаимовлияние, связь с ориентационными явлениями при ПП и т.п. – вот краткий перечень основных вопросов, без ответа на которые невозможно понять как происходят ПП в кристаллах.

Представления о ПП, идущих одновременно во всем объеме кристаллического твердого тела путем однородной упругой деформации, предложенные в некоторых теоретических работах [1], противоречат экспериментальным данным. Однако дальнейшее развитие получили именно теоретические исследования процессов зарождения (нуклеации) фазовых переходов (ФП), топохимических реакций и ПП [2 - 5], так как изучались эти процессы преимущественно на металлических сплавах, объектах, сложных, по ряду причин, для экспериментального исследования. Назовем некоторые из них: высокие температуры процессов, непрозрачность, сложность получения монокристаллов и т.п.

Органические кристаллы лишены указанных выше недостатков, поэтому они являются более подходящими объектами для исследования процессов нуклеации новой фазы.

Подавляющее число публикаций по этому вопросу посвящены гетерогенному механизму нуклеации [2 - 8], относительно гомогенного зарождения сведения противоречивы или отсутствуют. Однако утверждение, что гомогенная нуклеация невозможна [8], нам кажется слишком категорич-

ным. Таким образом, получение экспериментальных сведений о процессах нуклеации в твердом теле остается актуальной задачей.

В данной работе рассматриваются результаты экспериментальных исследований процессов зарождения новой фазы внутри матричной в органических веществах при ПП, происходящих под действием температуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на совершенных оптически прозрачных монокристаллах, выращенных путем медленного испарения из растворов при комнатной температуре, иногда выращивали образцы из растворов в температурных интервалах стабильности высокотемпературных фаз (гексахлорэтан, фенантрен). Единственным критерием отбора веществ (около тридцати) являлся удобный для оптических и микрокалориметрических исследований температурный интервал от 20 до 200°C.

Исследования проводили в поляризованном свете оптического микроскопа с обычным увеличением ( $\times 100$ ) и на пределе оптического разрешения ( $\times 1000$ ) с применением иммерсионных объективов в проходящем и отраженном свете. Образец помещали в специальную кювету из покровных стекол, заполненную инертной средой для предотвращения сублимации вещества при повышенных температурах [9]. Кювету помещали на термостатирующий столик "Voëtius". Исходными объектами служили монокристаллические пластинки размером  $1 \times 0.3 \times 0.1$  мм, используемые также для рентгеновских и микрокалориметрических исследований, проводимых в идентичных ус-

ловиях на образцах той же массы, что чрезвычайно важно для сопоставления взаимодополняющих физических данных.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многочисленными экспериментальными исследованиями на нескольких сотнях образцов показано, что ПП представляют собой рост кристаллов новой фазы внутри матричной, идущий по пути нуклеации и последующего развития зародыша аналогично росту кристаллов из жидких и газовой сред [9 - 12].

Выявлены следующие взаимосвязанные и часто конкурирующие закономерности зарождения новой фазы.

1. Нуклеация происходит на видимых под микроскопом и скрытых, но иногда обнаруживающихся при многократных “качаниях” температуры, дефектах матричного кристалла (М). Как правило, местами сосредоточения дефектов являются вершины и ребра М, габитусные грани, границы блоков и доменов, точечные, линейные дислокации и их ансамбли, аналогичные показанным в [13]. Предпочтительными местами нуклеации являются плоскости скольжения, особенно в слоистых М с ярко выраженной спайностью, или в деформированных М. Почти 100%-ная вероятность нуклеации на двойниковой плоскости установлена в работе [12]. Характерными местами зарождения новой фазы являются решеточные дефекты в виде вакансий, включений, дефекты упаковки молекул, полости, образуемые захватом маточного раствора в ростовых процессах, так называемый “отрицательный” кристалл. Особым местом нуклеации является граница фаз, о чем подробнее будет сказано ниже.

2. Число мест нуклеации определяет кинетико-морфологический тип ПП:

а) монокристалл М → поликристалл дочерней фазы (Д), что представляет собой обычное явление;

б) монокристалл М → монокристалл Д, что может быть достигнуто при соблюдении ряда методических приемов и определенного термического режима [9 - 12];

в) поликристалл → монокристалл, единичные случаи, требующие соблюдения особого термического режима, индивидуального для каждого отдельного вещества (исключительно трудоемкий процесс);

г) поликристалл М → поликристалл Д; так проводили процесс до того, как А.И. Китайгородский сформулировал в 1960 г. задачу изучения ПП на монокристаллах [9].

3. Нуклеация представляет собой термически активируемый процесс, характеризуемый гистерезисом, присущим всем ФП первого рода, в том

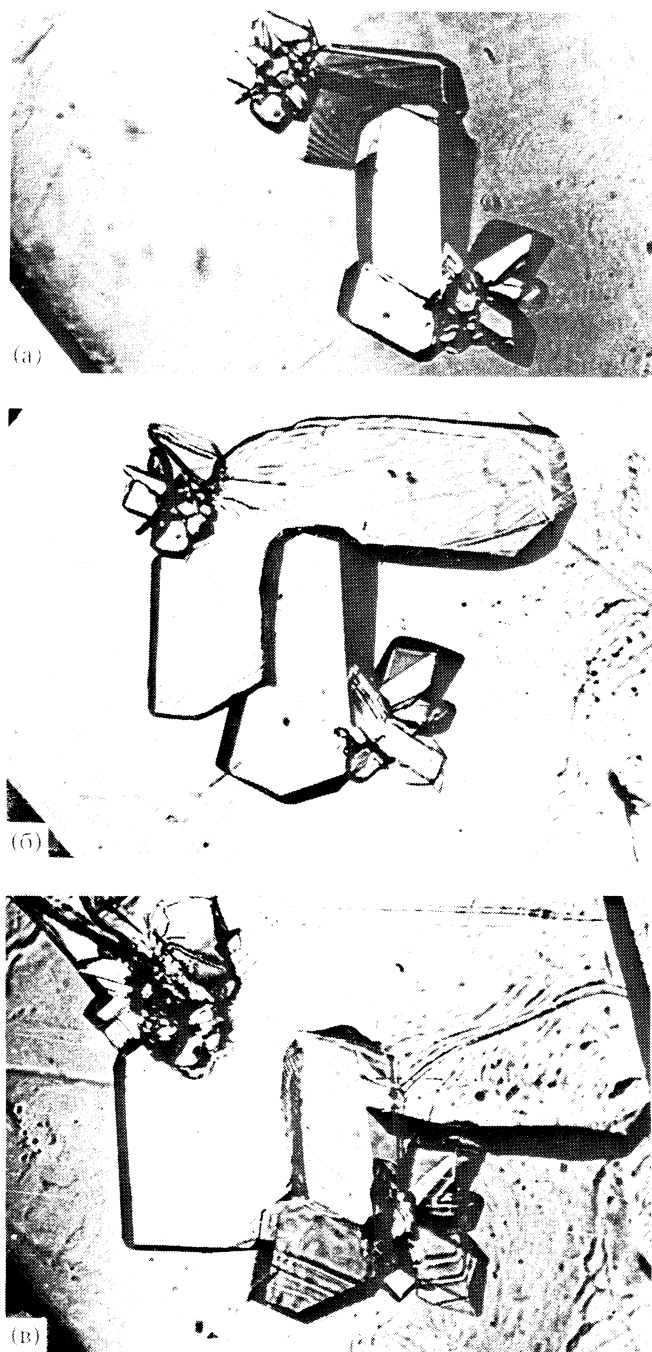
числе и ПП. Гистерезис ПП – суть гистерезис нуклеации  $\Delta T_{\text{ПП}} = |T_{\text{ПП}} - T_0|$ , где  $T_0$  – температура равновесия фаз, единственный (при постоянном давлении) неизменный параметр при ПП. Явление имеет пороговый характер, при этом чем совершенней М, тем больше  $\Delta T_{\text{ПП}}$ . При отжиге значение  $\Delta T_{\text{ПП}}$  возрастает, комнатная температура для большинства исследованных органических веществ является достаточно высокой, поэтому длительное хранение монокристаллов при комнатной температуре аналогично действию отжига и повышает величину  $\Delta T_{\text{ПП}}$ . Если  $\Delta T_{\text{ПП}} \geq |T_{\text{ПП}} - T_0|$ , то происходит плавление метастабильной фазы М без ПП.

4. Для нуклеации, а следовательно и проведения ПП требуется некоторая “оптимальная” дефектность М. В монокристаллах некоторых веществ, выращенных при комнатной температуре из газовой фазы, ПП вообще не наблюдались, несмотря на все попытки осуществить процесс по отработанным многократно методикам (например, в парадихлорбензоле, янтарной кислоте). Для начала нуклеации необходимо было создать дефектное место, что достигалось нанесением стеклянной иглой укола М. Искусственная нуклеация была особенно эффективна при температуре образца близкой к  $T_0$  или в интервале существования метастабильной фазы.

5. Существенное влияние на зарождение новой фазы оказывает габитус М: в изометричном монокристаллическом образце число мест нуклеации больше, чем в аналогичной по массе пластинке, что связано, по-видимому, с более быстрым дрейфом дефектов на поверхность в последнем случае. В то же время в слоистых образцах М, проявляющих хорошую спайность, величина  $\Delta T_{\text{ПП}}$  может быть в несколько раз меньше, чем в монокристаллических образцах пластинчатого габитуса. Однако монокристаллы М в виде очень тонких пластинок (от 0.1 до 0.01 мм толщиной) обладают повышенным значением  $\Delta T_{\text{ПП}}$  для того же самого вещества. Особенно велики значения гистерезиса для кристаллов-усов.

6. Нуклеация обнаруживает эффект “памяти”, проявляющийся в сохранении первоначальной ориентации матричной фазы при циклических изменениях температуры и повторяющихся ПП. Это явление, изученное рентгеновским методом на примере ПП моноклинической фазы → триклинная фаза в парадихлорбензоле, объясняется сохранением ориентации дефекта, служащего потенциальным зародышем [14]. Факт интересный особенно для вещества, в котором установлено отсутствие ориентационной связи между решетками фаз [9, 11]. Наиболее часто “память” сохраняется при явлениях параморфозы.

Другими примерами постоянного сохранения “памяти” об ориентации решетки монокристаллов М являются ПП в слоистых кристаллах с



**Рис. 1.** Последовательные стадии (а - в) развития ПП (моноклинная фаза  $\rightarrow$  триклинная фаза в монокристалле парадихлорбензола): Д представлены в виде двух друз, вырастающих из искусственных дефектов в М; нижняя друза, возникнув раньше, стимулирует развитие верхней друзы. Огранка М видна слева внизу. Поляризацию света на фрагментах а, б, в изменяли для улучшения контраста ( $\times 100$ ).

ярко выраженной спайностью: гексаметилбензоле, *d*, *l*-норлейцине, холестерине [15, 16]. Возникновение зародышей новой фазы с заданной ориентацией обусловлено эпитаксиальным характером роста, присущим слоистым кристаллам [16].

7. Зародыши новой фазы характеризуются критическими размерами, по достижению которых, при постоянной энергии активации, т.е. при  $\Delta T_{\text{ПП}} = \text{const}$ , процесс идет до конца. Точное определение размеров критического зародыша ограничено пределами оптического разрешения, по некоторым оценкам диаметр критического зародыша может составлять доли микрона. При этом существенное влияние оказывают температуры  $\Delta T_{\text{ПП}}$ , динамика термического режима, а также природа химической связи, например, наличие, количество и вид Н-связей. Последнее замечание требует обстоятельного исследования. Однако сопоставление данных микрокалориметрических [17] и микроскопических исследований показывают, что при прочих равных условиях величины  $\Delta T_{\text{ПП}}$  в кристаллах с Н-связью больше таковых в кристаллах, где Н-связь отсутствует. Наличие Н-связей требует также более длительной выдержки при больших значениях  $\Delta T_{\text{ПП}}$ , например, вместо десятков минут при отсутствии Н-связей, десятки часов или нескольких суток (глутаровая, янтарная кислоты). В этих случаях величина  $T_0$  является "точкой симметрии" гистерезиса ПП в обоих направлениях.

8. Для зародышей характерно искажение ростовых форм, которое сохраняется вплоть до размеров Д в десятки микрон, что в свою очередь зависит от размеров и вида дефектов М. На развитой стадии ПП, когда Д оформлены равновесными гранями, проявляются стерические затруднения структурных перестроек, связанные с накоплением напряжений из-за разности плотностей полиморфов. Влияние анизотропии среды роста М и анизотропных свойств Д сказывается на габитусе зародышей, характере ограничения, числе Д и может менять их взаимную ориентацию.

9. Полиморфный переход вносит дополнительное число дефектов и напряжений в М, которые при многократных циклах могут остановить процесс. Часто это приводит к механическому разрушению первоначально монолитного образца. Слоистые кристаллы в результате повторяющихся ПП раскалываются по плоскостям спайности [15, 16].

10. Начавшийся ПП создает новую ситуацию в процессе нуклеации. Сформировавшаяся граница фаз представляет собой каскад ступеней роста Д микро- и макроскопических размеров [10], с набором двумерных и трехмерных мест зародышеобразования Д, существенно снижающих активационный барьер ПП. Последнее положение является частью классической теории и практики роста кристаллов из обычных сред (см., например, [18]) и с учетом специфики твердой среды прекрасно подтверждается снижением величины  $\Delta T_{\text{ПП}}$  от единиц до нескольких порядков. При наблюдении слоистого роста кристаллов Д при ПП



на пределе оптического разрешения значение  $\Delta T_{пп}$  для парадихлорбензола [10], гексахлорэтана [19] и других веществ составляло 0.1 - 0.2°С.

Нуклеация на границе фаз представляет собой типичный пример гетерогенного механизма.

11. Движение границы фаз при ПП в направлении нормали (в теории, однако, существует понятие о "нормальном механизме" и слоем роста роста границы, см., например, [5]) складывается из движения многочисленных слоев мономолекулярной толщины в тангенциальном направлении [10, 12, 19]. При этом анизотропия упругих свойств М и Д, стерические затруднения, связанные с переупаковкой молекул сложной конфигурации, создают поле напряжений в приграничной области, измеряемой сотнями тысяч элементарных ячеек, до значений, способных вызывать механическую упругую деформацию М, например, механическое двойникование в кристаллах  $\beta$ -фазы гексахлорэтана [19].

Кроме того, под воздействием такого поля напряжений возникают новые места нуклеации и вырастают всесторонне ограниченные Д, генетически не связанные с ранее возникшими, что подтверждается независимостью ориентаций решетки, их формированием Д в друзы.

12. Не выходя за рамки экспериментальных дефиниций гистерезиса при ПП, необходимо отметить тесную взаимозависимость прецизионного определения температуры равновесия фаз  $T_0$  и величины  $\Delta T_{пп}$ . Последовательно уменьшая  $\Delta T_{пп}$  при движении прямолинейной фазовой границы в монокристалле реверсированием температуры удастся определить значение  $T_0$  с точностью  $\pm 0.1$  К. В подавляющем большинстве публикаций приводятся сведения о температуре перехода, лишь иногда подразумевая при этом температуру равновесия фаз. Тривиально, но постоянно забывается факт, что  $T_0 \neq T_{пп}$ . Как следует из предыдущего материала, на одном и том же образце можно зафиксировать величину  $T_{пп}$  в широком интервале в зависимости от метода исследования, термического режима и от квалификации исследователя.

13. Наоборот, гистерезис нуклеации в веществах с ПП кристалл  $\rightarrow$  ротационно-кристаллическое состояние обычно не превышает десятых долей градуса, например, в четырехбромистом углероде,  $\beta \rightarrow \alpha$ -полиморфных переходах в гексахлорэтана и др. [17, 20, 21]. Значения температур перехода кристалл  $\rightarrow$  ротационно-кристаллическое состояние можно использовать в качестве реперных точек.

14. Необходимо отметить широкое разнообразие форм зародышей новой фазы от монокристалла до дендрита [12], друз и сферолитов. Последние, правда, зафиксированы нами не при ПП, а в процессе десольватации, т.е. топохимической

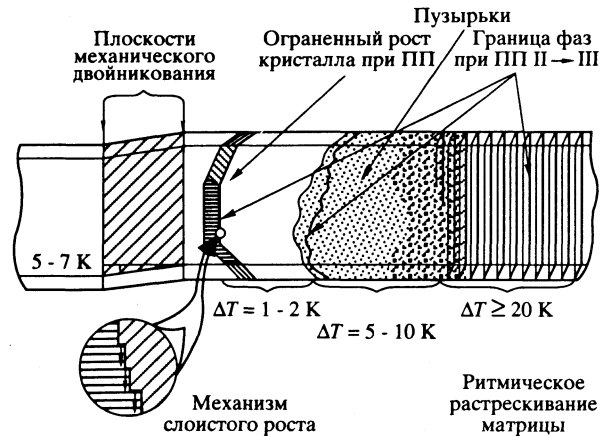


Рис. 2. Кинетико-морфологическая схема полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  в монокристаллической пластинке гексахлорэтана, показывающая влияние параметра  $\Delta T$  на картину явления [19]. Область механического двойникования смещалась влево на схеме при приближении границы фаз ( $\times 100$ ).

реакции распада гетеромолекулярного комплекса на гомомолекулярные составляющие [22]. С нашей точки зрения, зародыши в виде сферолита при ПП практически обнаружить не удастся, так как для этого необходимы изотропная кристаллическая среда и равные плотности полиморфов. В приведенном нами примере десольватации комплекса состава 1 : 2 кортексолона с диметилсульфоксидом возможность формирования сферолита обеспечивается за счет выхода диметилсульфоксида в виде жидкой компоненты, освобождающей пространство для роста зародыша и доставляя молекулы кортексолона к точкам роста.

Краткое упоминание о формах зародышей необходимо в связи с некоторыми проблемами зарождения, поднятыми в [23], имеющими общий характер.

Ограниченная рамками публикации информация, как нам кажется, свидетельствует о тесной взаимосвязи процессов зарождения, гистерезиса, морфологии и механизма ПП. Возможность гомогенного зародышеобразования не меньше возможности гетерогенного зародышеобразования, если под первым понимать спонтанное, а под вторым – зарождение на поверхности раздела фаз [18]. Гомогенное зарождение переходит в гетерогенное, как только зародыш достигает критических размеров (или даже раньше). Строение и свойства молекулярных кристаллов [24] и современные модельные представления [25] допускают реализацию гомогенного механизма зарождения новой фазы, особенно в условиях термической активации. Возрастающие частоты и амплитуды реориентационно-колебательных движений молекул обеспечивают большую возможность для более энергетически выгодной

упаковки молекул, при этом не требуется существования некой статической полости и "переброса молекул со стенки Л на стенку П" [8].

Различие в теоретических и экспериментальных подходах к зарождению новой фазы происходит из-за того, что в первых рассматривают решеточную модель кристалла, более подходящую для математических расчетов. Теоретический подход относится к идеальному кристаллу, пренебрегая пространственной организацией молекул, их формой, упаковкой, многообразием межмолекулярного взаимодействия, конформационными преобразованиями. Это замечание не умаляет значения теоретических исследований, а призвано выяснить причины возникающих противоречий, перевести их в новое качество понимания и прогнозирования ПП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бюргер М.Дж. // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1084.
2. Smoluchowski R. // Phase Trans. in Solids. N.Y.: J. Wiley & S., 1951. P. 149.
3. Холломон Д.Х., Тарнбалл Д. Успехи физики металлов. Т. I. М.: Металлургиздат, 1956. С. 304.
4. Кристиан Дж.У. // Физическое металловедение / Под ред. Р.Т. Кана. Т. 2. М.: Мир, 1968. С. 227.
5. Кан Дж. // Успехи физ. наук. 1967. Т. 91. № 4. С. 677.
6. Bollman W. Crystall Defects & Crystalline Interfaces. В.: Springer Verlag, 1970.
7. Соловьев В.А. // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черногловка: Изд. ИХФ АН СССР, 1981. С. 161.
8. Мнюх Ю.В., Панфилова Н.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 579.
9. Петропавлов Н.Н. Некоторые вопросы механизма полиморфных переходов в молекулярных кристаллах: Дис. канд. ... физ.-мат. наук. М.: Ин-т биологической физики АН СССР, 1971. 128 с.
10. Мнюх Ю.В., Петропавлов Н.Н., Китайгородский А.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 1. С. 80.
11. Mnyukh Yu.V., Petropavlov N.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. P. 2079.
12. Петропавлов Н.Н., Яранцев С.Б. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1132.
13. Jones W., Thomas J.M., Williams J.O. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 32. P. 39.
14. Мнюх Ю.В., Асадов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 12. С. 2986.
15. Mnyukh Yu.V., Panfilova N.A., Petropavlov N.N., Uchvatova N.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 5. P. 127.
16. Петропавлов Н.Н., Костин Н.Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 1. С. 168.
17. Петропавлов Н.Н., Цыганкова И.Г. // Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул. Научн. тр. Пушино, 1987. С. 22.
18. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. 3-е изд. перераб. и доп. М.: МГУ, 1980.
19. Петропавлов Н.Н., Мнюх Ю.В. // Кристаллизация и фазовые превращения / Под ред. Н.Н. Сироты. Минск: Наука и техника, 1971. С. 46.
20. Мнюх Ю.В., Мусаев Н.И., Китайгородский А.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 345.
21. Мнюх Ю.В., Ценева М.А. // Там же. 1965. Т. 162. № 2. С. 326.
22. Petropavlov N.N. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 889.
23. Ляхов Н.З. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук. 1980. № 9. Вып. 4. С. 5.
24. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
25. Зоркий П.М. // Физическая химия. Совр. проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1982. С. 134.

УДК 539.199

## ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1995 г. О. В. Гендельман, Л. И. Маневич

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Получены уравнения, описывающие линейную динамику кристалла орторомбического полиэтилена и выполнен их асимптотический анализ. Получены соотношения для расчета всех упругих модулей системы на основании параметров молекулярных потенциалов взаимодействия. Рассмотрены также нелинейные обобщения этих уравнений и найдены их решения, соответствующие различным типам дефектов в этой системе – трещинам, доменным стенкам и вакансиям.

Анализ линейных (гармонических) возбуждений в кристаллах составляет основу расчета их ИК-спектров. Такие расчеты обычно выполняются по стандартной процедуре с использованием численных методов [1, 2]. С другой стороны, многие важные процессы в полимерах (релаксация, пластическая деформация, разрушение) определяются нелинейными возбуждениями. Какие-либо систематические подходы к их анализу в настоящее время отсутствуют из-за сложности исходных нелинейных уравнений. В то же время предварительные исследования в рамках упрощенных моделей [3, 4] свидетельствуют о том, что некоторые нелинейные возбуждения связаны с подвижностью структурных дефектов, которые сами могут быть описаны как статические решения нелинейных динамических уравнений.

Данная работа посвящена расчету ИК-спектров из “первых принципов”, а также аналитическому исследованию линейных и нелинейных уравнений динамики полиэтилена. При этом на основе полученных уравнений решаются три следующие задачи:

1) определение макросвойств полимерного кристалла через его микроскопические характеристики и структурные параметры;

2) аналитическое определение ИК-спектров, соответствующих скелетным колебаниям полимерных цепей;

3) расчет структурных дефектов и оценка условий их подвижности.

Структура работы следующая. В первом разделе рассматриваются модельные потенциалы внутри- и межмолекулярного взаимодействия и на их основе записываются уравнения динамики кристалла. Строятся асимптотические приближения для этих уравнений с последовательным использованием различных малых параметров, характерных для данной системы. Во втором разделе рассматриваются нелинейные обобщения

некоторых из этих уравнений и выделяются их физически значимые решения, соответствующие различным структурным дефектам и нелинейным возбуждениям в кристалле.

*Линейная динамика кристалла.* Мы используем стандартную модель кристалла орторомбического полиэтилена. Элементарная ячейка изображена на рис. 1. Группы  $\text{CH}_2$  рассматриваются как объединенные частицы и вводятся модельные потенциалы их взаимодействия в соответствии с [2].

Потенциал валентных связей выбирается в виде

$$V_b = U(1 - \exp(-\alpha(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k+1}| - r_0)))^2, \quad (1)$$

где  $U = 334.72$  кДж/моль,  $\alpha = 19.1$  нм<sup>-1</sup>,  $r_0 = 0.153$  нм,  $\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k+1}$  – радиус-векторы групп в цепочке.

Потенциал валентных углов

$$V_{\text{val}} = \frac{1}{2}\gamma(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (2)$$

с  $\gamma = 130.122$  кДж/моль,  $\theta_0 = 113^\circ$ .

Потенциал конформационных углов

$$V_{\text{conf}} = 8.3\gamma + 1.6754\cos\phi + 6.695\cos 3\phi \quad (3)$$

(все в кДж/моль).

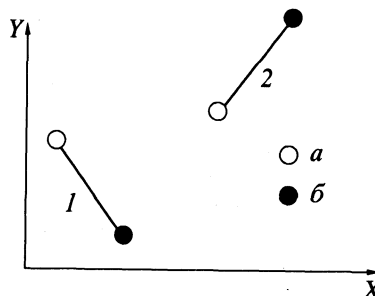


Рис. 1. Схема  $k$ -го слоя элементарной ячейки кристалла орторомбического полиэтилена:  $a, b$  – группы  $\text{CH}_2$ , расположенные в разных плоскостях.

При численном моделировании [2] потенциал межмолекулярного взаимодействия обычно выбирается в виде суммы парных потенциалов типа потенциалов Леннарда-Джонса. Такой подход, однако, не дает возможности аналитического рассмотрения данной задачи. Модельный потенциал мы выбираем с учетом периодичности соответствующих функций, обусловленной периодичностью кристалла (сохраняя первые члены рядов Фурье):

$$V_{\text{inter}} = \sum_{mnk} (U({}_k\rho_{mn}) + B \cos({}_k\varphi_m - {}_k\varphi_n) + C (\cos({}_{k+1}\varphi_m - {}_k\varphi_n) \cos {}_k^1\Delta_{mn} + \cos({}_k\varphi_m - {}_{k+1}\varphi_n) \cos {}_k^2\Delta_{mn}) + A_1 \cos 2{}_k\varphi_m + A_2 \cos 4{}_k\varphi_m + U_{k\rho_{mn}} \sin {}_k\varphi_m), \quad (4)$$

где  ${}_k\rho_{mn} = {}_k\mathbf{l}_{mn}(\delta_k\mathbf{R}_m - \delta_k\mathbf{R}_n)$ ,  ${}_k\mathbf{l}_{mn}$  – вектор относительного положения осей двух цепочек,  $\mathbf{R}$  характеризует положение центра масс,  $\delta$  – изменение положения центра масс,  ${}_k^1\Delta_{mn} = \pi(({}_{k+1}W_m - {}_kW_n)/ls + v({}_{k+1}Y_m - {}_kY_n))$ ,  ${}_k^2\Delta_{mn} = \pi(({}_kW_m - {}_{k+1}W_n)/ls + v({}_kY_m - {}_{k+1}Y_n))$ ,  ${}_kW_m = \mathbf{k}\delta_k\mathbf{R}_m$ ,  $s = \sin(\theta_0/2)$ ,  ${}_kY_m = {}_k\mathbf{l}_{mn}\delta_k\mathbf{R}_m$ ,  ${}_kY_n = {}_k\mathbf{l}_{mn}\delta_k\mathbf{R}_n$ .

Теперь запишем дискретные динамические уравнения для кристалла полиэтилена. Мы учитываем взаимодействие каждой цепочки с 6 ближайшими соседями. Движение каждой ячейки описывается 12 переменными. Однако 4 из них можно связать с возбуждением оптических колебаний валентных связей и валентных углов. Их энергия велика по сравнению с межмолекулярной и их имеет смысл учитывать лишь в одноцепочном приближении.

Уравнения движения  $k$ -ой объединенной частицы записываются следующим образом:

$$\mu \frac{\partial^2 {}_k\mathbf{R}_k}{\partial t^2} = - \frac{\partial (V_b + V_{\text{val}} + V_{\text{conf}})}{\partial {}_k\mathbf{R}_k} - \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial {}_k\mathbf{R}_k}, \quad (5a)$$

где  $\mu = 28$  а. е. м.;

$$J \frac{\partial^2 {}_k\varphi_k}{\partial t^2} = - \frac{\partial (V_{\text{val}} + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}})}{\partial {}_k\varphi_k}, \quad (5b)$$

где  $J = \mu l^2 C^2 / 4$ ,  $l = 1.53 \text{ \AA}$  – длина валентной связи,  $C = \cos(\theta_0/2)$ .

Следующим этапом является линеаризация тех членов в уравнениях (5a), (5b), которые соот-

ветствуют внутримолекулярному взаимодействию. В соответствии с [5, 6], имеем

$$\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial t^2} + a (s^2 (2\xi_n - \xi_{n+1} - \xi_{n-1}) + (-1)^n C s (\eta_{n+1} - \eta_{n-1})) + \beta (C^2 (2\xi_n - \xi_{n+2} - \xi_{n-2}) + \quad (6a)$$

$$+ (-1)^n C s (\eta_{n+2} - \eta_{n-2} - 2\eta_{n+1} - 2\eta_{n-1})) + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial W_k} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \eta_n}{\partial t^2} + a (C^2 (2\eta_n - \eta_{n+1} - \eta_{n-1}) + (-1)^n C s (\xi_{n+1} - \xi_{n-1})) + \beta (s^2 (6\eta_n - 4\eta_{n+1} - 4\eta_{n-1} + \eta_{n+2} + \eta_{n-2}) - \quad (6b)$$

$$- (-1)^n (\xi_{n+2} - \xi_{n-2} + 2\xi_{n+1} - 2\xi_{n-1})) + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial U_k} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 Z_n}{\partial t^2} + \gamma (4Z_n - Z_{n-1} - Z_{n+1} - 2Z_{n-2} - 2Z_{n+2} + Z_{n+3} + Z_{n-3}) + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial Z_n} \right) = 0,$$

$$\xi_j = \mathbf{R}_j \mathbf{k}, \eta_j = \mathbf{R}_j \mathbf{m}, Z_j = \mathbf{R}_j \mathbf{n},$$

где силовые константы определяются из внутримолекулярных потенциалов. Рассматривая длинноволновое приближение по  $Z$  и вводя новые переменные, непрерывные по  $Z$  и дискретно изменяющиеся от цепи к цепи

$$W_j = \mathbf{R}_j \mathbf{k}, U_j = \mathbf{R}_j \mathbf{m}, V_j = \mathbf{R}_j \mathbf{n} \quad (j - \text{номер цепи})$$

с учетом дисперсионных соотношений, вытекающих из (6), имеем

$$\frac{\partial^2 W_j}{\partial t^2} - \frac{8\alpha\beta}{\alpha(1+C^2-s^2) + 4\beta(1+s^2-C^2)} \times \times \frac{\partial^2 W_j}{\partial Z^2} + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial W_j} \right) = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial t^2} - 16\gamma \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial Z^2} + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial \varphi_j} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 U_j}{\partial t^2} + \frac{2\beta}{1+s^2C^2} \frac{\partial^4 U_j}{\partial Z^4} + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial U_j} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 V_j}{\partial t^2} + \frac{4}{3}\gamma \frac{\partial^4 V_j}{\partial Z^4} + \sum_6 \left( \frac{\partial V_{\text{inter}}}{\partial V_j} \right) = 0.$$

Вводя континуальные по всем направлениям переменные  $U, V, W$  и переходя к ячеечным переменным, запишем

$$\begin{aligned} U_1 &= (u_1 + u_2)/2, & \mathcal{U}_1 &= (u_1 - u_2)/2, \\ U_2 &= (v_1 + v_2)/2, & \mathcal{U}_2 &= (v_1 - v_2)/2, \\ U_3 &= (w_1 + w_2)/2, & \mathcal{U}_3 &= (w_1 - w_2)/2, \\ \Phi &= (\phi_1 + \phi_2)/2, & \Psi &= (\phi_1 - \phi_2)/2, \end{aligned} \quad (8)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум цепям в ячейке.

Система уравнений, полученная таким образом, является по сути дела описанием некоего упругого континуума с внутренними степенями свободы [7]. Следующим этапом в исследованиях этой системы должно явиться рассмотрение различных приближений по частоте. В случае низких частот имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} U_1 &= -\kappa_1 \frac{\partial^4}{\partial X^4} U_1 - \kappa_2 \frac{\partial^4}{\partial Y^4} U_2 + C_{11} \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_1 + \\ &+ C_{12} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_1 + C_{13} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} U_1 + K_{13} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Z} U_3 + \\ &+ K_{12} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} U_2; \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} U_2 = -\kappa_1 \frac{\partial^4}{\partial X^4} U_2 - \\ &- \kappa_2 \frac{\partial^4}{\partial Y^4} U_1 - C_{12} \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_2 + C_{22} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_2 + \\ &+ C_{23} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} U_2 + K_{23} \frac{\partial^2}{\partial Y \partial Z} U_3 + K_{12} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} U_1; \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} U_3 &= C_{13} \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_3 + C_{23} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_3 + C_{33} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} U_3 + \\ &+ K_{13} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Z} U_1 + K_{23} \frac{\partial^2}{\partial Y \partial Z} U_2; \\ \mathcal{U}_1 &= -\frac{1}{4} (a \frac{\partial}{\partial X} U_1 + b \frac{\partial}{\partial Y} U_1), \quad \mathcal{U}_2 = -\frac{1}{4} \times \\ &\times (a \frac{\partial}{\partial X} U_2 + b \frac{\partial}{\partial Y} U_2), \quad \mathcal{U}_3 = \frac{1}{4} (a \frac{\partial}{\partial X} U_3 + \\ &+ b \frac{\partial}{\partial Y} U_3), \quad \Phi = F_{11} \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_1 + F_{12} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_1 + \\ &+ F_{21} \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_2 + F_{22} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_2, \quad \Psi = F_{11}^* \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_1 + \\ &+ F_{12}^* \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_1 + F_{21}^* \frac{\partial^2}{\partial X^2} U_2 + F_{22}^* \frac{\partial^2}{\partial Y^2} U_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Это, по сути, обычная система уравнений ортотропной теории упругости, а все внутренние

степени свободы выражаются через внешние. Соотношения для коэффициентов этих уравнений, представляющих собой макроскопические жесткости кристалла, выраженные через макропараметры, см. в Приложении.

Другая предельная система получается, если принять для частоты условие  $(\omega^2 - Q_1) \ll 1$ . В этом случае имеем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + Q_1 \right) \Phi &= C_{14} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \Phi + C_{24} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \Phi + \\ &+ C_{34} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \Phi, \quad \Psi = -\frac{1}{4} (a \frac{\partial}{\partial X} \Phi + b \frac{\partial}{\partial Y} \Phi), \\ U_1 &= a_1 \Phi, \quad \mathcal{U}_1 = a_1 \Psi, \quad U_2 = a_2 \Phi, \\ \mathcal{U}_2 &= a_2 \Psi, \quad U_3 = K_{13} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Z} \Phi + K_{12} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \Phi, \\ \mathcal{U}_3 &= K_{13}^* \frac{\partial^2}{\partial X \partial Z} \Psi + K_{12}^* \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \Psi. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь одна переменная (суммарное кручение в ячейке) оказывается ведущей, а остальные выражаются через нее. Очевидно, что аналогичная процедура может быть проделана и для любой другой переменной.

Эти уравнения дают возможность рассчитать ИК-спектры кристалла из "первых принципов" и сравнить с экспериментом. Для случая  $k_x \neq 0, k_y \neq 0$  сравнение результатов с экспериментом [1] приведено на рис. 2.

*Нелинейные динамические уравнения. Описание структурных дефектов.* Мы приведем здесь некоторые решения уравнений динамики кристалла полиэтилена, учитывающие нелинейность потенциала взаимодействия и описывающие различные типы структурных дефектов.

1) *Нелинейность валентного взаимодействия – модель трещины.* Нелинейность валентного взаимодействия проявляется при деформациях, сопоставимых с предельными. Для локального структурного дефекта типа дискообразной трещины в плоскости, перпендикулярной цепям, деформации велики лишь в области разрушения и

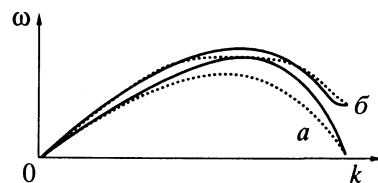


Рис. 2. Сравнение рассчитанных (сплошные линии) и экспериментальных (пунктирные линии) ветвей спектра скелетных колебаний ( $\omega$  – частота колебаний,  $k$  – волновое число) кристалла полиэтилена:  $a$  – бесщелевая ветвь,  $b$  – ветвь со щелью.

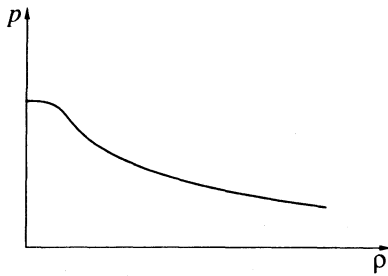


Рис. 3. Зависимость равновесного размера трещины  $\rho$  от внешней нагрузки  $p$ .

вне ее можно ограничиться линейной теорией. Для взаимодействия между краями трещины вводится модельный потенциал, параметры которого определяются потенциалами валентных связей и углов (см. [8])

$$U(r) = \begin{cases} 0.5Er^2, & r < l', \\ \sigma_0 r, & l' < r < l, \\ \sigma_0 l, & l < r, \end{cases} \quad (11)$$

где  $r$  – расстояние между краями трещины,  $E = C_{33}$ .

Решение для раскрытия трещины запишется в виде

$$\left\{ \begin{aligned} U_3 &= \frac{2\rho}{\pi E} (p(\rho^2 - R^2))^{1/2} - \\ &\quad - \left( \sigma_0 \int_R^\rho \left( \frac{X^2 - \xi^2 \rho^2}{X^2 - R^2} \right)^{1/2} dX \right), \quad \rho \xi < R < \rho, \\ U_3 &= \frac{2\rho}{\pi E} \left( p(\rho^2 - R^2)^{1/2} - \right. \\ &\quad \left. - \sigma_0 \int_{\rho \xi}^\rho \left( \frac{X^2 - \xi^2 \rho^2}{X^2 - R^2} \right)^{1/2} dX \right), \quad 0 < R < \rho \xi, \end{aligned} \right. \quad (12)$$

где  $R$  – расстояние от оси трещины,  $\rho$  – размер трещины,  $\rho'$  – размер ее “раскрытой части” (взаимодействие между краями отсутствует),  $\varepsilon = \rho'/\rho$ ,  $p$  – внешняя нагрузка.

Нормальное напряжение в плоскости вне трещины выражается в виде

$$\sigma_z(0) = \frac{2}{\pi} \left( p \left( \frac{\rho}{(R^2 - \rho^2)^{1/2}} - \arcsin \frac{\rho}{R} \right) - \sigma_0 \left[ \frac{\rho(1 - \xi^2)^{1/2}}{(R^2 - \rho^2)^{1/2}} + \arcsin \frac{(R^2 - \rho^2)^{1/2}}{(R^2 - \xi^2 \rho^2)^{1/2}} \right] - \frac{\pi}{2} \right).$$

Сингулярность в точке  $R = \rho$  устраняется при условии

$$(1 - \xi^2)^{1/2} = p/\sigma_0. \quad (13)$$

С учетом этого имеем для напряжений

$$\sigma_z = \frac{2}{\pi} \left( \sigma_0 \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{(R^2 - \rho^2)^{1/2}}{(R^2 - \xi^2 \rho^2)^{1/2}} \right) - p \arcsin \frac{\rho}{R} \right). \quad (14)$$

В точке  $R = \rho'$  получаем выражение для раскрытия трещины:

$$U(\xi\rho) = \frac{2\rho}{\pi E} (p(1 - \xi^2)^{1/2} - \sigma_0(1 - \xi)). \quad (15)$$

С учетом условия, налагаемого на потенциал (11), имеем

$$\rho = \frac{L}{\xi - \xi^2}, \quad (16)$$

где  $L = \pi d E / 2 \sigma_0$ ,  $\xi = (1 - p^2 / \sigma_0^2)^{1/2}$ ,  $2d = l - l'$ . Графически эта зависимость представлена на рис. 3. Для случая малых нагрузок ( $p/\sigma_0 \ll 1$ ) она соответствует известной формуле Гриффитса [8].

2) *Нелинейность невалентного потенциала – доменные стенки.* Континуальные нелинейные уравнения для крутильной динамики цепочек в предположении о малой изменчивости всех переменных записываются следующим образом:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi = A_1 \sin 2\Phi + A_2 \sin 4\Phi + K_+(\Phi), \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = B \sin 2\Psi + \cos 2\Psi K_-(\Psi), \quad (18)$$

$$\text{где } K_+ = \sum_{xyz} E_{i4} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}, \quad K_- = \sum_{xyz} E_{i5} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}.$$

Для случая кооперативного кручения с  $\partial/\partial X = \partial/\partial Y = 0$  одномерный аналог уравнений (17), (18) исследован в [3]. Однако и при других условиях уравнения описывают разные типы доменных стенок. Так, для уравнения (17) в случае  $\Phi_z = 0$ ,  $\Phi_y = 0$  имеем

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi = E_{14} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \Phi + A_1 \sin 2\Phi + A_2 \sin 4\Phi \quad (19)$$

и его решение

$$\sin \Phi = ((\text{cth}^2 \tau(X - Vt) - 1)/(\text{cth}^2 \tau(X - Vt) - \gamma^2))^{1/2},$$

$V$  – скорость стенки,  $\tau = (2(A_1 + 2A_2)/(E_{14} - V^2))^{1/2}$ ,  $\gamma = (2A_2/(A_1 + 2A_2))^{1/2}$ .

3) *Нелинейность невалентного потенциала – точечные дефекты.* Уравнения для точечного

дефекта в приближении неподвижных соседей записывается следующим образом:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \varphi - E_{34} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \varphi + B \cos(2\pi W/d) \sin \varphi + 2A_1 \sin 2\varphi + 4A_2 \sin 4\varphi = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} W - E_{33} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} W + (dB/2\pi) \sin(2\pi W/d) \cos \varphi = 0.$$

Решение этого уравнения для  $\varphi = 0$  (бивакансия) запишется в виде

$$\psi_0 = 2\pi W/d = 4 \operatorname{arctg} \exp(az), \quad a = 0.04 \text{ \AA}^{-1}. \quad (21)$$

Используя (21) в качестве нулевого приближения для расчета интенсивности этого дефекта, имеем в первом приближении

$$W(R, \theta) = B/4\pi C_{33} \int_0^{+\infty} (\partial(\cos \psi_0(Z_0)/\partial Z_0) \times (1/(R^2 + Z_0^2 - 2RZ_0))^{1/2} - (1/(R^2 + Z_0^2 + 2RZ_0))^{1/2}) dZ_0;$$

в точке  $R, \theta, R^2 = (C_{33}/C_{13})X^2 + (C_{33}/C_{23})Y^2 + Z^2, \cos \theta = Z/R$ .

Оценка интеграла для больших расстояний дает

$$W(R, \theta) = B \cos \theta / (2\pi C_{33} a R^2).$$

Это стандартное выражение для дальнего поля точечного дефекта с интенсивностью  $B/2\pi C_{33} a$ .

Другое решение для дефекта [3] описывает вакансию

$$2\pi W/d = \varphi = \arcsin((\operatorname{cth}^2 \tau_1 Z - 1) / (\operatorname{cth}^2 \tau_1 Z - \gamma^2))^{1/2}. \quad (22)$$

Здесь  $\tau_1 = (2(A_1 + 2A_2)/(E_{33} - E_{34}))^{1/2}$ . Первый шаг соответствующей итерационной процедуры дает выражение для интенсивности этого дефекта

$$W = B(\pi/2 - \operatorname{arctg}((1 - \gamma^2)^{1/2}/\gamma)) \times \cos \theta / 2\pi \tau_1 \gamma R^2. \quad (23)$$

Таким образом, развитый в данной работе подход позволяет вычислить интенсивности точечных структурных дефектов в полимерных кристаллах.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (грант 93-03-18086).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

$$E_{14} = -a^2(4B + 16C + 2B^* + 2C^*), \\ E_{16} = a^2(4B + 16C - 2B^* - 2C^*), \\ E_{24} = -b^2(4B + 16C),$$

$$E_{34} = 16\gamma - d^2(32C + 2C^*), \\ E_{36} = -16\gamma + d^2(32C - 2C^*), \\ M = 4B + 16C, \quad H_1 = Da/L, \quad H_2 = Db/L, \\ Z = -8D/L, \quad Q_1 = -4(A_1 + 4A_2), \\ Q_2 = -(4(A_1 + 4A_2) + 32B + 128C), \\ J_{11} = -Da^3/L - D^*a^2, \quad L_{11} = Da^3/L - D^*a^2, \\ J_{12} = -Dab^2/L, \\ J_{21} = -Dba^2/L, \quad J_{22} = -Db^3/L, \\ A_{31} = -8(\pi/l_s)^2 a^2(C + C^*), \\ A_{31}^* = 8(\pi/l_s)^2 a^2(C - C^*), \quad A_{32} = -8(\pi/l_s)^2 Cb^2, \\ E_{33} = T - 8d^2(\pi/l_s)^2(4C + C^*), \\ E_{33}^* = T + 8d^2(\pi/l_s)^2(4C - C^*), \\ K_{13} = -32\pi da(Cva/L + C^*v^*)/l_s, \\ K_{13} = 32\pi da(Cva/L - C^*v^*)/l_s, \\ K_{23} = -32\pi db^2 Cv/Ll_s, \quad l_{33} = 16(\pi/l_s)^2 C, \\ E_{11} = 4a^4(-4K + 8Cv^2 + 8C^*v^{*2})/L^2, \\ E_{11}^* = -4a^4(-4K + 8Cv^2 - 8C^*v^{*2})/L^2, \\ A_{12} = 4a^2b^2(-4K + 8Cv^2)/L^2, \\ A_{13} = -32v^2 a^2 d^2 C/L^2 + 8v^{*2} C^* d^2, \\ A_{13}^* = 32v^2 a^2 d^2 C/L^2 + 8v^{*2} C^* d^2, \\ K_{12} = -16a^2 b^2 (K + 4Cv)/L^2, \\ K_{13} = -32\pi ad(Cva/L + C^*v^*)/L, \\ K_{13}^* = 32\pi ad(Cva/L + C^*v^*)/L, \\ l_{11} = 4a^2(K + 4Cv^2)/L^2, \quad l_{14} = 32Da/L^2 + 4D^*/a, \\ E_{22} = 4b^2(-4K + 8Cv^2), \quad l_{22} = 4b^2(K + 4Cv^2)/L^2, \\ l_{14} = 32Db/L^2, \\ C_{11} = E_{11} - a^2 l_{11}/2, \quad C_{21} = A_{12} - b^2 l_{11}/2, \quad C_{31} = A_{31}, \\ C_{22} = E_{22} - b^2 l_{22}/2, \quad C_{23} = A_{12} - a^2 l_{22}/2, \quad C_{33} = E_{33}.$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Painter D.C., Coleman M.M., Koenigh S.L. The theory of vibrational spectroscopy and its application for polymer material. N.Y.: Wiley, 1986.
2. Sumpter B.G., Noid D.W., Wunderlich B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 7247.
3. Manevitch L.I., Ryvkina N.G. // Progr. in Colloid and Pol. Sci. 1989. V. 80. P. 78.
4. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Высокмолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1149.
5. Kirkwood J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 506.
6. Pitzer V. // Ibid. 1940. V. 8. P. 711.
7. Кунин А.В. Теория упругих сред с микроструктурой. М.: Наука, 1975.
8. Новожилов В.В. // Прикл. математика и механика. 1969. Т. 5. С. 33.

УДК 536.7

## УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТЕКСТУР НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1995 г. В. Ф. Тесленко, Л. А. Тесленко

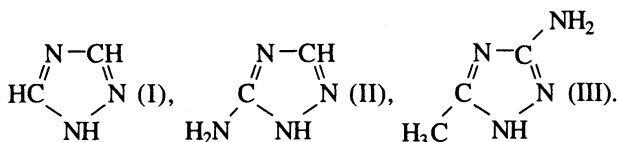
Коломенский педагогический институт

Приведены результаты ультразвукового эксперимента на текстурах органических веществ некоторых гетероциклических соединений (азолы). Полученные данные обобщены на основе подхода к текстурам как к макроскопически однородным средам определенной кристаллографической симметрии и использованы для расчета ряда термодинамических величин, дающих характеристику органического кристалла, в частности, характеристическую температуру Дебая.

В монографии [1] изложены основные принципы работы с поликристаллическими образцами органических веществ – простыми углеводородами. Конкретные результаты приводились в работах [2] для нафталина и [3] для антрацена. В них детально описывались методики (общая и частная) работы с поликристаллическими текстурированными образцами. Эти данные по нафталину и антрацену использовались, в частности, в работе [4] для оценки пригодности квазигармонической модели органического кристалла и расчета некоторых термодинамических характеристик.

Представляет интерес выводы, сделанные в [1 - 4], применить к ароматическим углеводородам и разработанные методики распространить на органические вещества других классов.

В данной работе для исследования были выбраны три гетероциклических соединения: 1,2,4-триазол (I), 5-амино-1,2,4-триазол (II) и 3-амино-5-метил-1,2,4-триазол (III):



Триазолы представляют собой ароматические циклические соединения с тремя атомами азота и двумя атомами углерода в кольце. Структура многих из них и их физико-химические свойства известны [5, 6]. Ставя задачу о получении информации об упругих свойствах материала путем проведения соответствующих измерений на поликристаллических образцах, мы стремились измерить не просто какие-либо упругие характеристики наших объектов, а такие характеристики, которые бы могли быть использованы в дальнейшем для оценки некоторых фактов, представляющих

большой интерес для физики твердого тела. В соответствии с этим для наших объектов мы определяли из эксперимента модуль сжатия  $K$  и модуль сдвига  $G$ . Полученные результаты могут (при выполнении ряда условий) быть использованы, например, для таких важных в физике твердого тела расчетов, как определение характеристической температуры Дебая  $\Theta$ .

Измерения проводили импульсным ультразвуковым методом на частоте 1.6 МГц. Использовали стандартную установку типа "УЗИС", в которой скорость продольных и сдвиговых упругих волн в образце определяется путем сравнения времени прохождения ультразвукового импульса через измерительную линию с исследуемым образцом и через эталонную линию, заполненную жидкостью, скорость ультразвука в которой хорошо известна. Относительная ошибка в определении скорости звука в образце составляла 0.5%. Высокочастотные разновидности импульсного метода дают возможность получить более высокую точность. Но они менее пригодны к нашим измерениям и применяются в основном к совершенным кристаллам с малым поглощением ультразвука.

Образцы изготавливали из тщательно измельченного порошка чистого вещества. Этот порошок спрессовывали без нагрева в цилиндрической прессформе. Образцы имели вид таблеток диаметром до 20 мм и высотой 5 - 7 мм и готовились с учетом пористости и текстуры. Существующие в настоящее время теоретические способы учета пористости весьма громоздки и несовершенны, они рассчитаны, как правило, на какие-то определенные модели пор. Величина пористости в наших образцах обусловлена самой методикой их приготовления и зависит от нагрузки на поршень прессформы. Проведя предварительный эксперимент по измерению плотности



образцов, полученных при различных давлениях, мы подобрали такие условия, когда плотность таблетки становилась практически равной плотности монокристалла. Для наших образцов оптимальной оказалась нагрузка на поршень прессформы  $1.8 \times 10^5$  Н. При больших нагрузках образцы получались более "хрупкими" и при обработке нередко раскалывались по плоскостям, перпендикулярным оси прессования. Для сравнения заметим, что для углеводов наилучшие результаты получались при более высокой нагрузке – до  $3.0 \times 10^5$  Н.

В простейшем случае, когда кристаллиты, составляющие поликристалл, ориентационно равномерно распределены по всем направлениям и образуют изотропную среду, упругие константы (их всего две) легко найти по скоростям распространения продольных и сдвиговых волн в нем. Если же кристаллиты расположены в поликристаллическом образце не вполне беспорядочно, то образуется текстура, которую можно рассматривать как анизотропную среду определенной симметрии. Анизотропия свойств таблетки возникает под влиянием внешнего воздействия и образующихся в процессе изготовления образца полей напряжений. Есть основания полагать, что в результате сжатия под поршнем образуется среда, обладающая свойством поперечно-изотропной среды, т.е. текстура вращения с гексагональной симметрией [1]. Упругие свойства такого образца будут характеризоваться пятью независимыми упругими константами.

Необходимая для расчетов ортогональная система координат выбиралась следующим образом. За ось  $z$  принималось направление, в котором производилось сжатие порошка в цилиндрической прессформе. Оси  $x$  и  $y$  лежали в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ . Очевидно, что оси  $x$  и  $y$  эквивалентны и их можно выбирать произвольным образом в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ . Для определения упругих констант текстурированного образца с гексагональной симметрией требуется провести измерение скоростей распространения упругих волн в нескольких произвольных направлениях. Из соображения удобства ориентировки и изготовления образцов в качестве таких направлений были выбраны координатные оси  $z$  [001] – прямой срез,  $x$  [100] – перпендикулярный срез и направление [011] –  $45^\circ$ -ный срез. Образцам придавалась необходимая для измерений форма.

Измерения скоростей упругих волн и последующий расчет упругих характеристик для 1,2,4-триазола были проделаны отдельно по полной (общей) и частной (упрощенной) методикам [1 - 3]. Полученные результаты отличались не более, чем на 1 - 2%. При переходе к частной методике расчет значительно упрощается и одновременно

Скорость ультразвуковых волн и упругие характеристики текстурированных образцов соединений I - III ( $M$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>)

$v_i \times 10^3$ м/с	Упругие характеристики $10^9$ Н/м <sup>2</sup>	
Соединение I, $M = 69.06$ , $\rho = 1.36$		
$v_1 = 2.72$	$C'_{11} = 11.60$	$\bar{C}_{11} = 11.00$
$v_2, v_5 = 1.46$	$C'_{33} = 10.06$	$\bar{C}_{44} = \mu = G = 3.11$
$v_3 = 2.92$	$C'_{44} = 2.90$	$\bar{C}_{12} = \lambda = 4.78$
$v_4 = 1.58$	$C'_{66} = 3.40$	$K = 6.85$
$v_6 = 2.72$	$C'_{12} = 4.80$	
$v_7 = 1.39$	$C'_{13} = 4.70$	
$v_m = 1.68$		
Соединение II, $M = 84.09$ , $\rho = 1.54$		
$v_1 = 2.50$	$C'_{11} = 10.65$	$\bar{C}_{11} = 10.32$
$v_2, v_5 = 1.33$	$C'_{33} = 9.63$	$\bar{C}_{44} = \mu = G = 3.09$
$v_3 = 2.63$	$C'_{44} = 2.72$	$\bar{C}_{12} = \lambda = 4.14$
$v_4 = 1.58$	$C'_{66} = 2.97$	
$v_m = 1.5$	$C'_{12} = 3.92$	$K = 6.19$
Соединение II, $M = 98.11$ , $\rho = 1.49$		
$v_1 = 2.71$	$C'_{11} = 10.31$	$\bar{C}_{11} = 10.52$
$v_2, v_5 = 1.35$	$C'_{33} = 10.94$	$\bar{C}_{44} = \mu = G = 3.66$
$v_3 = 2.63$	$C'_{44} = 2.72$	$\bar{C}_{12} = \lambda = 3.20$
$v_4 = 1.93$	$C'_{12} = 4.87$	
$v_m = 1.71$	$C'_{66} = 5.55$	$K = 5.64$

сокращается число необходимых измерений. Таким образом, прямая проверка и сопоставление двух методик показали, что и для 1,2,4-триазола, как и для нафталина и антрацена, для слабо выраженных текстур частная методика оказывается весьма эффективной. Учитывая сказанное, мы, измерив скорости в различных направлениях в образцах двух производных 1,2,4-триазола и убедившись в слабой анизотропии скоростей, применили для этих объектов упрощенную методику расчета.

Результаты измерений и расчетов для триазолов представлены в таблице. Обозначения приняты те же, что и в работах [1 - 4]:  $v_i$  – скорости упругих волн в различных неэквивалентных

направлениях в текстурированных образцах;  $v_m$  – некоторая усредненная скорость ультразвука;  $C'_{ij}$  – упругие константы текстурированных образцов;  $\bar{C}_{ij}$  – усредненные модули упругости;  $\mu$ ,  $\lambda$  – константы Ламе,  $K$  – модуль Юнга,  $G$  – модуль сдвига,  $\Theta$  – характеристическая температура Дебая.

Основываясь на сравнении скоростей, которые определяют одни и те же упругие константы, и на воспроизводимости измерений, мы можем утверждать, что при работе с текстурированными образцами оценка погрешностей при расчете различных упругих характеристик составляет 2% для  $C'_{11}$ ,  $C'_{33}$ ,  $C'_{44}$ , до 4% для  $C'_{12}$  и до 10% для  $C'_{13}$ . Так как константа  $C'_{13}$  не участвует в последующих расчетах упругих характеристик изотропной среды, то погрешности в последних лежат в пределах 2 - 4%.

Измерения обнаруживают слабую, но отчетливо выраженную анизотропию скоростей для всех трех исследуемых веществ. Анализируя приведенные результаты, необходимо отметить, что для наших объектов были найдены условия (оптимальные давления) и методика обработки экспериментальных данных, которые позволяют считать, что полученные экспериментально для исследуемых поликристаллов значения средних упругих констант действительно являются средними упругими характеристиками среды (кристалл),

и они могут быть использованы, например, для таких фундаментальных в физике твердого тела расчетов, как определение характеристической температуры Дебая  $\Theta$ . Расчет величин  $\Theta$ , который приведен ниже, выполнен по методике [4]:

Соединение	I	II	III
$\theta, K$	143	131	134

Необходимые для расчета вспомогательные данные взяты из работ [5, 6], полученные результаты обсуждались в [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. *Тесленко В.Ф.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1967.
3. *Тесленко Л.А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИП, 1990.
4. *Тесленко Л.А., Тесленко В.Ф., Корешков Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 245.
5. Гетероциклические соединения. Справочник. М.: Мир, 1965. Т. 7.
6. *Schofield K., Grimmit M.R., Keen B.R.T.* Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Asoles. Cambridge; London: Cambridge University Press, 1976.
7. *Тесленко В.Ф., Тесленко Л.А.* // XI Семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Пушино-на-Оке, 1993. Программа. С. 5.

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

УДК 532.783

# ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ И ТРИКРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ТИПА А

© 1995 г. Вл. К. Першин

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

В рамках подхода, основанного на идеологии теории катастроф, разработан метод анализа устойчивости феноменологических многопараметрических среднеполевых моделей – метод сечений бифуркационного множества, позволяющий определять топологическую структуру термодинамического потенциала в невырожденных критических точках, соответствующих различным фазовым состояниям, и строить принципиально возможные фазовые диаграммы. Показано, что каноническая модель де Жена смектического жидкого кристалла типа А (СЖК А), служащая примером катастрофы типа  $W_{1,0}$ , не является термодинамически согласованной с точки зрения требований, предъявляемых теорией фазовых переходов Ландау. Предложена и изучена методами теории результатов и сечений бифуркационного множества расширенная версия модели де Жена, служащая примером катастрофы типа  $X_{1,0}$ , которая позволила провести классификацию топологических типов фазовых диаграмм СЖК А и описать ряд наблюдающихся в эксперименте эффектов, связанных с трикритическим поведением системы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных проблем, изучаемых в области критических явлений в жидких кристаллах (ЖК), является исследование топологии фазовой диаграммы в связи с трикритическим поведением смектического ЖК типа А (СЖК А) (рис. 1). Этой проблеме посвящены многочисленные работы и тем не менее остается ряд вопросов, не разрешенных до настоящего времени как теоретически, так и экспериментально [1 - 19].

Каноническая феноменологическая модель СЖК А основана на представлении термодинамического потенциала в виде [1]

$$G = y_1(Q - Q_0)^2/2 + y_2S^2/2 + bS^4/4 + aS^6/6 - \chi(Q - Q_0)S^2, \quad (1)$$

где  $y_1, y_2$  – температурно зависимые функции произвольного знака, параметры  $b, a, \chi$  – положительные материальные константы,  $Q, Q_0$  – значения ориентационного параметра порядка в смектической и нематической (НЖК) фазах. Модель (1) предложена де Женом для описания изменения рода перехода СЖК А–НЖК со второго на первый за счет взаимодействия параметров ориентационного и трансляционного ( $S$ ) порядка. Ранее этот эффект предсказан Мак-Милланом [3] на основе статистико-механических представлений. Однако с точки зрения эксперимента базовые модели де Жена и Мак-Миллана имеют существенный недостаток [4, 5]: положение трикритической точки (ТСП) на фазовой границе смектик ( $Sm$ )–нематик ( $N$ ) в них не связано с индивидуаль-

ными особенностями мезоморфных соединений и является инвариантной характеристикой всего класса термосмектогенов. Исследования, выполненные на различных ЖК, указывают на то, что исчезновение скачков параметров порядка, плотности, теплоты превращения и т.п., а также ширина области существования  $N$ -фазы в ТСП находятся в зависимости от структуры вещества (рис. 2, 3), варьируя при переходе от одного мезогена к другому. В ранних экспериментах величина отношения  $T_{NA}/T_{NI}$  температур переходов  $Sm-N$  и  $N$  – изотропная жидкость ( $IL$ ) в ТСП оказывалась, как правило, лежащей в пределах  $\sim 0.85 - 0.90$ , что соответствует, например, предсказанию теории Мак-Миллана ( $\approx 0.87$ ). Более поздние прецизионные и более равновесные калориметрические эксперименты указывают на отсутствие теплоты  $Sm-N$ -перехода в различных веществах вплоть до  $(T_{NA}/T_{NI})^{TCP} = 0.95 - 0.99$ . Трикритическая точка надежно идентифицирована в 9СВ ( $(T_{NA}/T_{NI})^{TCP} = 0.994$ ) и в смеси 8СВ–10СВ (рис. 1, 2). В эксперименте наблюдается и предельная ситуация [10], когда ТСП перехода  $Sm-N$  совпадает с тройной точкой  $Sm-N-IL$  – возможность, которая ранее не описана ни в одной из теоретических схем.

Для преодоления возникшего между теорией и экспериментом противоречия в данной работе предпринято исследование расширенной версии модели де Жена с термодинамическим потенциалом, выбранным в виде

$$G = y_1Q^2/2 - \beta Q^3/3 + \gamma Q^4/4 + y_2S^2/2 + bS^4/4 - \chi QS^2, \quad (2)$$

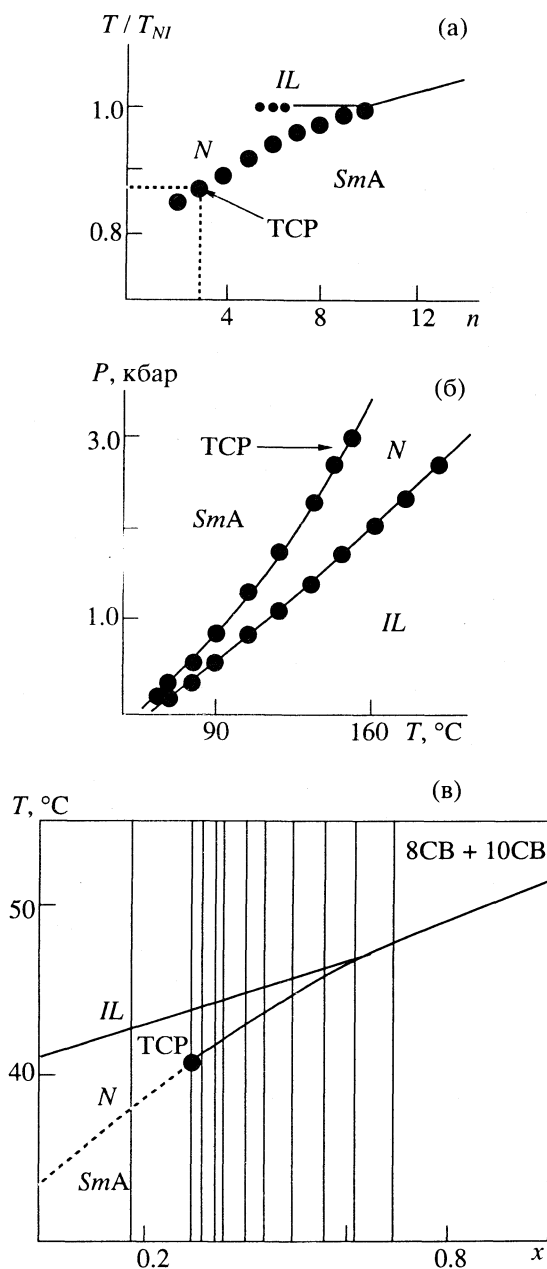


Рис. 1. Типы фазовых диаграмм  $SmA-N-IL$  с трикритической точкой (ТСП) в координатах “длина алкильного радикала–приведенная температура” (а), “температура–давление” (б), “концентрация–температура” ( $x$  – мол. доли 10СВ, вертикальные прямые – линии экспериментальных “проходов”) (в) для различных жидкокристаллических соединений.

где  $\beta$ ,  $\gamma$  – положительные управляющие параметры, остальные обозначения аналогичны используемому в соотношении (1).

Каноническая модель де Жена СЖК А (1) представляет собой частный случай модальной катастрофы типа  $W_{1,0}$ , а расширенная – типа  $X_{1,0}$  [11]. Первая описывает лишь смектическую и нематическую фазы, а вторая – еще и изотропно-

жидкую и потому является более пригодной для изучения положения трикритической точки на фазовой границе  $Sm-N$  в связи с локализацией на ней тройной точки  $Sm-N-IL$ . Катастрофа типа  $W_{1,0}$  является существенно более сложно устроенной, чем катастрофа типа  $X_{1,0}$ , и, казалось бы, феноменологический анализ проблемы трикритического поведения СЖК А следовало начинать с изучения именно катастрофы типа  $X_{1,0}$ , а не  $W_{1,0}$ . Видимо, выбор де Женом термодинамического потенциала в форме (1) сделан по одной простой причине: часть формулы (1), содержащая только члены с трансляционным параметром порядка, является хорошо известным средне-полевым потенциалом Ландау с трикритической точкой. В (1) в наинизших порядках учтены также члены, содержащие ориентационный параметр порядка, влияние которых, однако, сводится к перенормировке коэффициента при  $S^4$ , и задача оказывается полностью эквивалентной изучению стандартного потенциала Ландау (с одним параметром порядка с четными степенями вплоть до шестой). Таким образом, в рамках канонической модели де Жена ответственным за трикритическое поведение является трансляционный параметр порядка. В расширенной же версии (2) этой модели параметры порядка  $S$  и  $Q$  содержатся в потенциале совершенно равноправно, и предсказание трикритической точки на основе формулы (2) предполагает существенно иной физический механизм реализации трикритического поведения, основанный на конкуренции двух основных параметров порядка: ориентационного и трансляционного, описывающих фазу СЖК.

В данной работе на основе исследования расширенной модели де Жена (2) определены условия реализации трикритической точки СЖК А–НЖК и впервые теоретически показано, что последняя в зависимости от выбора модельных параметров **может** “двигаться” вдоль фазовой границы смектик–нематик (т.е. отношение  $(T_{NA}/T_{NI})^{TCP}$  как функция параметров модели принимает значения, лежащие в интервале (0, 1]), совпадать с тройной точкой  $Sm-N-IL$  и находиться в виртуальном положении, не проявляясь явно, но оказывая влияние на физические свойства вещества. При этом существенным элементом расчета является разработка в рамках общего подхода, основанного на теории катастроф, оригинального метода анализа устойчивости многопараметрических систем – метода сечений бифуркационного множества.

Другой приоритетный результат настоящей работы состоит в развитии феноменологической теории изоструктурного фазового перехода “сильно модулированная–слабо модулированная волна плотности” в смектическом состоянии, наблюдаемого экспериментально [20].

2. КАНОНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕ ЖЕНА КАК ПРИМЕР КАТАСТРОФЫ ТИПА  $W_{1,0}$

Ниже проводится исследование канонической модели де Жена для иллюстрации на простом примере метода сечений бифуркационного множества – расчетного метода, перспективного для применения при анализе сложных многопараметрических моделей устойчивости термодинамических систем (см. ниже).

Условия экстремальности потенциала (1) позволяют определить уравнения состояния СЖК А

$$\begin{aligned} y_1 \delta Q - \chi S^2 &= 0, \quad (\delta Q = Q - Q_0), \\ y_2 S + b S^3 + a S^5 - 2\chi \delta Q S &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

допускающие два типа решений: нематическое

$$\delta Q = S = 0 \quad (4)$$

и смектическое

$$y_1 \delta Q = \chi S^2, \quad (5)$$

$$y_1 y_2 + (y_1 b - 2\chi^2) S^2 + a y_1 S^4 = 0. \quad (6)$$

Формулы (1), (3) позволяют найти матрицу устойчивости

$$Hes = \begin{bmatrix} y_1 & -2\chi S \\ -2\chi S y_2 + 3b S^2 + 5a S^4 - 2\chi \delta Q \end{bmatrix}, \quad (7)$$

детерминант которой на нематическом решении (4) имеет следующий вид:

$$Hes|_N = y_1 y_2, \quad (8)$$

а на смектическом (5) – следующий:

$$Hes|_{sm} = 2S^2 (y_1 b + 2a y_1 S^2 - 2\chi^2). \quad (9)$$

Из уравнений (7) и (8) вытекает, что сепаратрисой  $N$ -фазы являются координатные оси декартовой системы координат  $(y_2, y_1)$ , а область существования нематика лежит в ее первом квадранте (рис. 4а). Уравнение (6) является биквадратным, что позволяет записать его решения в виде

$$(S^+)^2 = (-b y_1 + 2\chi^2 + D^{1/2}) / (2a y_1), \quad (10)$$

$$(S^-)^2 = (-b y_1 + 2\chi^2 - D^{1/2}) / (2a y_1), \quad (11)$$

где

$$D = (b y_1 - 2\chi^2)^2 - 4a y_1^2 y_2. \quad (12)$$

Явный вид сепаратрисы  $Sm$ -фазы, согласно (5), (6), (9), задается формулой

$$y_2 = (2\chi^2 - b y_1)^2 / (4a y_1^2), \quad (13)$$

но больший интерес представляет ее параметрическая форма

$$\begin{aligned} y_2 &= a S^4, \\ y_1 &= 2\chi^2 / (b + 2a S^2). \end{aligned} \quad (14)$$

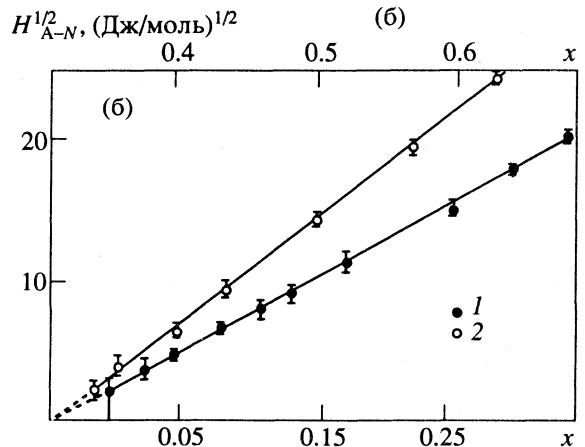
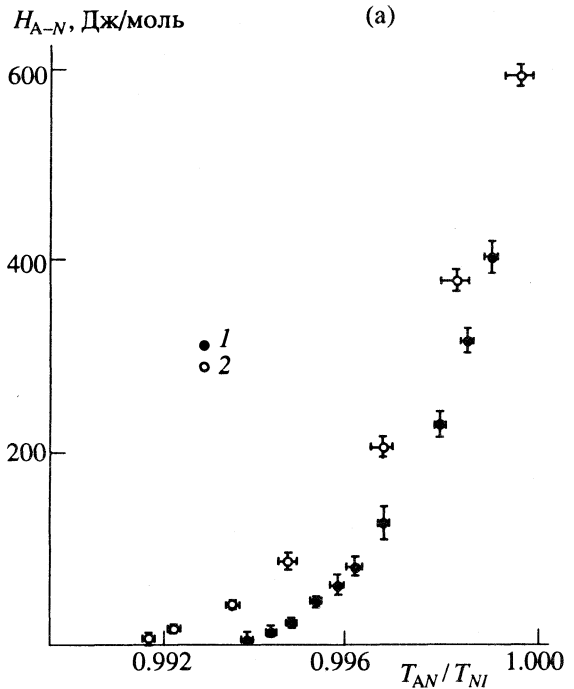


Рис. 2. Зависимости теплоты  $H_{A-N}$  перехода  $SmA-N$  вблизи трикритической точки от ширины области существования нематической фазы ( $T_{AN}, T_{NI}$  – соответственно температуры фазовых превращений  $SmA-N$  и  $N-IL$ ) (а) и от концентрации ( $x$  – мол. доли 10СВ) (б): 1 – 9СВ–10СВ, 2 – 8СВ–10СВ.

Отметим, что в уравнениях (14) роль параметра кривой (сепаратрисы  $Sm$ -фазы) выполняет параметр трансляционного порядка  $S$ . Сепаратриса  $Sm$ -фазы, построенная на декартовой плоскости  $(y_2, y_1)$ , согласно (13), показана на рис. 4б. Анализ формулы (14) приводит к следующему заключению:  $S > 0$  при  $0 < y_1 < 2\chi^2/b$ ,  $S = 0$  при  $y_1 = 2\chi^2/b$ ,  $S < 0$  при  $y_1 > 2\chi^2/b$ . Это означает, что не вся сепаратриса, а только та ее часть, которая на рис. 4б примыкает к заштрихованному множеству, обладает физическим смыслом.

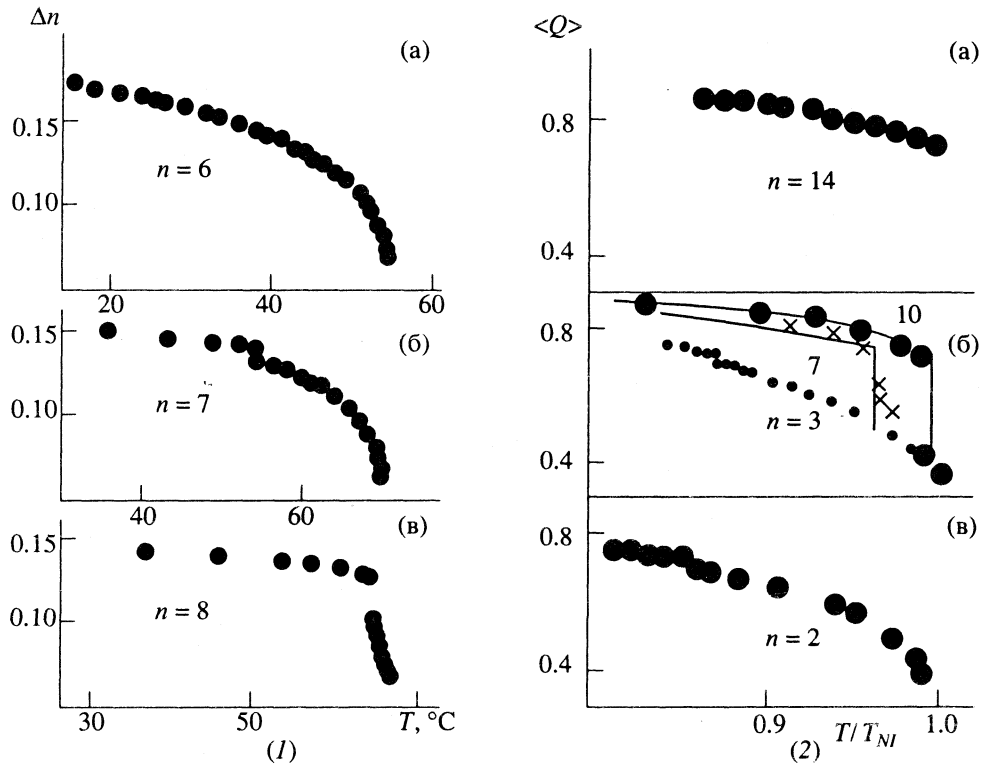


Рис. 3. Изменение анизотропии индекса преломления  $\Delta n$  (1) и ориентационного параметра порядка  $Q$  (2) в зависимости от температуры при фазовом  $S_{mA}-N$  переходе в окрестности трикритической точки в гомологических рядах жидких кристаллов ди- $n$ -алкилазоксibenзола (длина волны 632 нм) (1) и 4- $n$ -алкоксибензилиден-4'-фенилазоанилина (2).

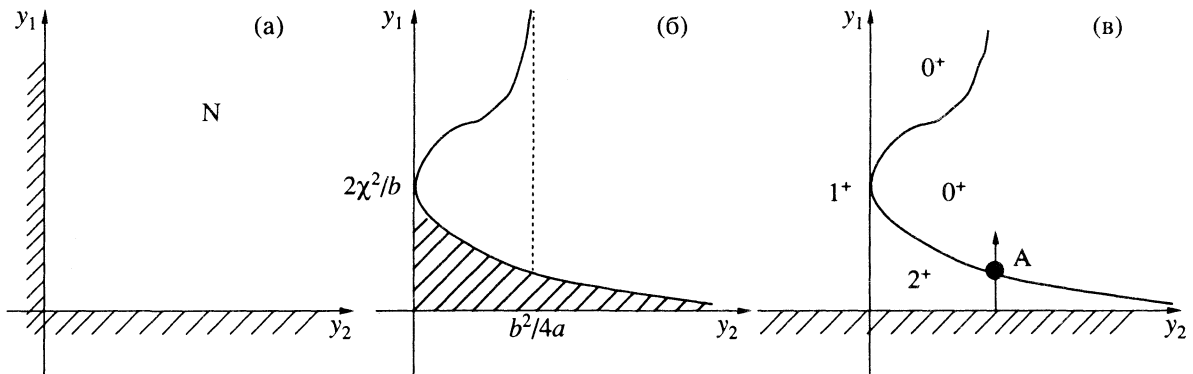


Рис. 4. Область существования нематической фазы (а), бифуркационное множество смектической фазы (б) и распределение положительных решений, описывающих смектическое состояние, (в) на декартовой плоскости  $(y_2, y_1)$  в канонической модели де Жена СЖК А.

Дальнейшая задача состоит в выяснении области локализации физических (т.е. положительных, на которых реализуются минимумы термодинамического потенциала) решений уравнений равновесия (5), (6) на плоскости  $(y_2, y_1)$ . Согласно (5), (7), этим решениям соответствует верхняя полуплоскость плоскости  $(y_2, y_1)$ . При  $y_1 > 0$  очевидно, что  $\delta Q > 0$  и остается найти распределение решений  $S^+$  и  $S^-$  согласно формулам (10), (11) и определить, какие из них соответствуют минимумам потенци-

ала (1). Последнее наиболее просто сделать, применяя метод сечений бифуркационного множества, состоящий для рассматриваемой конкретной задачи в следующем. Во-первых, зафиксируем  $y_2$  и проведем сечение бифуркационного множества параллельно координатной оси  $0y_1$  (стрелка на рис. 4в). Во-вторых, в координатах  $(S^2, y_1)$  построим график зависимости  $\text{Hes}|_{S_m=0}$  – на рис. 5 это полюсь  $0y_1$  и кривая, задаваемая формулой (13), а также отштрихуем по кривой (13) ту часть плоско-

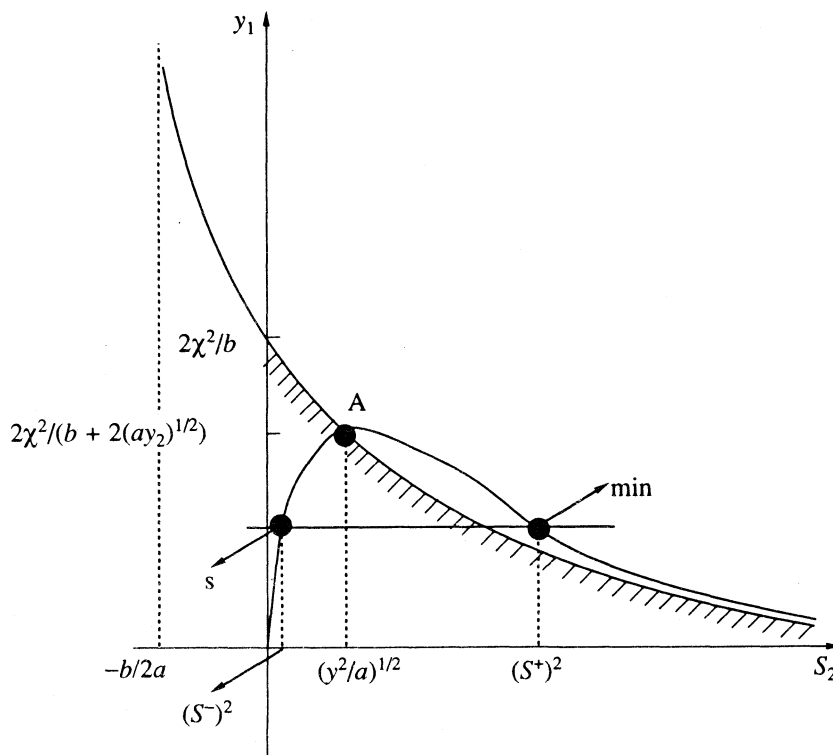


Рис. 5. Диаграмма устойчивости смектической фазы канонической модели де Жена, описывающая область существования двух решений уравнений состояния СЖК А. Штриховкой отграничена физически значимая часть плоскости в координатах  $(S^2, y_1)$ . Точки, помеченные стрелками, соответствуют минимуму (min) и седлу (s) термодинамического потенциала.

сти  $(S^2, y_1)$ , для которой  $\text{Hes}|_{S_m} > 0$  (см. штриховку на рис. 5). В-третьих, для фиксированного значения  $y_2$  на том же рис. 5 построим кривую, которая задается уравнением

$$y_1 = 2\chi^2 S^2 / (y_2 + bS^2 + aS^4), \quad (15)$$

эквивалентным (6). Геометрически кривая (15) характеризуется тем, что она пересекает кривую (14) в своем максимуме (см. точку "А" на рис. 5).

Далее будем двигаться по сечению вдоль стрелки на рис. 4в, увеличивая  $y_1$  от значения  $y_1 = 0$  до значения на сепаратрисе (см. точку А на рис. 4в). Из рис. 5 следует, что в интервале до точки "А" уравнение (6) имеет два положительных решения (т.е. в формулах (10), (11) величины  $(S^+)^2, (S^-)^2 > 0$ ), одно из которых  $S^-$ , отвечающее условию  $\text{Hes}|_{S_m}(S^-) < 0$ , соответствует седлу потенциала (1), а другое  $S^+$ , отвечающее условию  $\text{Hes}|_{S_m}(S^+) > 0$ , его минимуму (см. соответствующие точки, обозначенные символами "s" и "min" на диаграмме устойчивости рис. 5). В точке "А" (рисунки 4в, 5) происходит бифуркация этих решений и в области выше нее по сечению на рис. 4в решения уравнения (6) отсутствуют.

Основным итогом такого бифуркационного анализа является выявление числа положитель-

ных решений уравнений равновесия (5), (6) смектической фазы, их распределения и, самое главное, определение морсовских типов устойчивости потенциала (1) на этих решениях на выбранном ориентированном термодинамическом пути. Если аналогичное исследование выполнить для всех сечений, проходящих через все топологически различные части, на которые плоскость  $(y_2, y_1)$  разбивается бифуркационным множеством<sup>1</sup>, то морсовские типы устойчивости термодинамического потенциала удастся найти для целой плоскости  $(y_2, y_1)$ . Результат приведен на рис. 4в, где обозначения  $0^+, 1^+, 2^+$  указывают на то, что в соответствующих частях плоскости  $(y_2, y_1)$  нет положительных решений уравнений равновесия СЖК А, есть одно или два таких решения, причем решению  $S^+$  в областях, помеченных значками "1<sup>+</sup>" и "2<sup>+</sup>", отвечает минимум, а решению  $S^-$  в области "2<sup>+</sup>" – седло термодинамического потенциала.

Отметим, что в рассмотренном случае уравнения (10) - (12) можно проанализировать явно с тем же итоговым результатом, приведенном на рис. 6, но в большинстве случаев уравнения равновесия

<sup>1</sup> В данном случае, согласно рис. 4в, таких сечений всего два: при  $y_2 > 0$  ("стрелка") и при  $y_2 < 0$  (на рисунке не показано).

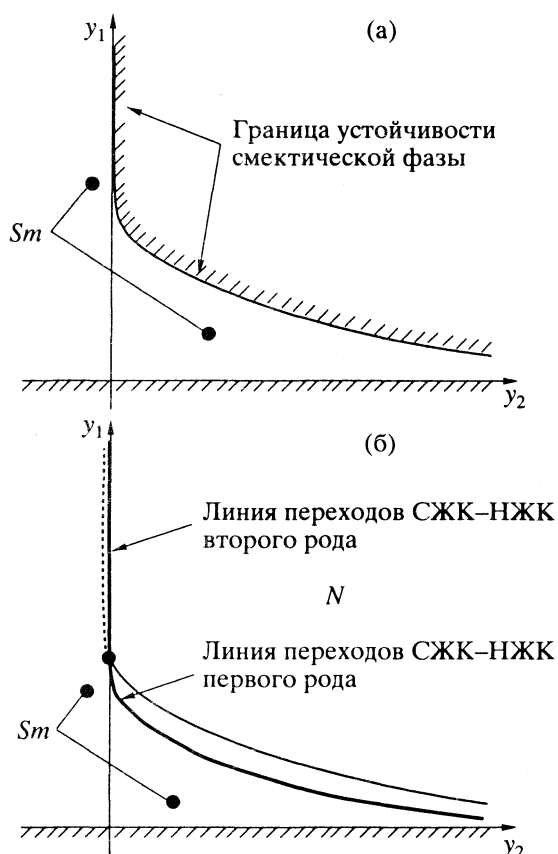


Рис. 6. Область существования СЖК А (а) и фазовая диаграмма  $Sm-N$  с трикритической точкой (б) канонической модели де Жена.

типа (б) не удастся разрешить относительно параметров порядка, и тогда соответствующий анализ можно провести только численно или с помощью теории результатов (см. [21]) со всеми вытекающими отсюда недостатками, которые отсутствуют в методе сечений бифуркационного множества.

Проведенное исследование позволяет установить границы устойчивости  $Sm$ -фазы и область ее существования (рис. 6а), а с учетом рис. 4а – найти также и фазовую диаграмму системы (рис. 6б). Подчеркнем, что трикритическая точка в канонической модели де Жена лежит на оси  $Oy_1$  и является точкой касания сепаратрис  $N$ - и  $Sm$ -фаз (см. точку с координатами  $(0, 2\chi^2/b)$  на рис. 4б).

Обратим внимание еще на один принципиальный вывод: каноническая модель де Жена, согласно рис. 6б, не является термодинамически согласованной во всем пространстве управляющих параметров в том смысле, что при  $y_1 < 0$  ни на одном из решений  $N$ - и  $Sm$ -фаз не достигаются минимальные значения термодинамического потенциала (1), и, следовательно, полуплоскость  $y_1 < 0$  является запрещенной для термодинамической эволюции СЖК А.

### 3. РАСШИРЕННАЯ МОДЕЛЬ ДЕ ЖЕНА КАК ПРИМЕР КАТАСТРОФЫ ТИПА $X_{1,0}$

Ниже исследуется топология фазовой диаграммы и трикритическое поведение СЖК А, описываемого термодинамическим потенциалом (2).

#### 3.1. Уравнения состояния, матрица устойчивости и сепаратрисы

Условия стационарности потенциала (2) позволяют записать уравнения состояния системы в виде

$$y_1 Q - \beta Q^2 + \gamma Q^3 - \chi S^2 = 0, \quad (16)$$

$$y_2 S + b S^3 - 2\chi Q S = 0,$$

допускающем три типа решений

$$S = Q = 0, \quad (17)$$

$$S = 0, y_1 - \beta Q + \gamma Q^2 = 0, \quad (18)$$

$$\begin{cases} y_1 Q - \beta Q^2 + \gamma Q^3 - \chi S^2 = 0, \\ y_2 + b S^2 - 2\chi Q = 0, \end{cases} \quad (19)$$

которые характеризуют упорядочение соответственно  $IL$ -,  $N$ -,  $Sm$ -фаз.

Исходя из (2), (16), найдем матрицу устойчивости

$$\text{Hes} = \begin{bmatrix} y_1 - 2\beta Q + 3\gamma Q^2 & -2\chi S \\ -2\chi S & y_2 + 3b S^2 - 2\chi Q \end{bmatrix}, \quad (20)$$

которая на решениях (17) - (19) принимает соответственно форму

$$\text{Hes}(IL) = \begin{bmatrix} y_1 & 0 \\ 0 & y_2 \end{bmatrix}, \quad (21)$$

$$\text{Hes}(N) = \begin{bmatrix} \beta Q - 2y_1 & 0 \\ 0 & y_2 - 2\chi Q \end{bmatrix}, \quad (22)$$

$$\text{Hes}(Sm) = \begin{bmatrix} y_1 - 2\beta Q + 3\gamma Q^2 & -2\chi S \\ -2\chi S & 2b S^2 \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Гессиан матрицы устойчивости  $IL$ -,  $N$ - и  $Sm$ -фаз можно, согласно (21) - (23), представить следующим образом:

$$\text{Hes}|_{IL} = y_1 y_2, \quad (24)$$

$$\text{Hes}|_N = (\beta Q - 2y_1)(y_2 - 2\chi Q), \quad (25)$$

$$\text{Hes}|_{Sm} = 2S^2(b y_1 - 2b\beta Q + 3b\gamma Q^2 - 2\chi^2). \quad (26)$$

Известно, что равенство нулю гессиана (24) - (26) на решениях (17) - (19) определяет сепаратрису соответствующей фазы. Из (24) вытекает, что сепаратриса  $IL$ -фазы состоит из двух координатных осей декартовой системы координат  $(y_2, y_1)$ ; усло-



вия устойчивости этой фазы задаются неравенствами  $y_2 > 0$ ,  $y_1 > 0$ , и, следовательно, областью ее существования является первый квадрант координатной системы  $(y_2, y_1)$  (рис. 7). Согласно (18), (25), сепаратриса  $N$ -фазы содержит две прямых

$$y_1 = 0, \quad y_1 = \beta^2/(4\gamma) \quad (27)$$

и параболу

$$y_1 = -\gamma y_2^2 / (4\chi^2) + \beta y_2 / (2\chi), \quad (28)$$

и, следовательно, плоскость  $(y_2, y_1)$  разбивается ею на семь частей (см. рисунки 8, 9). В одной из этих частей при  $y_1 > \beta^2/(4\gamma)$  решения

$$Q^+ = (\beta + (\beta^2 - 4\gamma y_1)^{1/2}) / (2\gamma), \quad (29)$$

$$Q^- = (\beta - (\beta^2 - 4\gamma y_1)^{1/2}) / (2\gamma) \quad (30)$$

уравнения (18) отсутствуют.

Определим морсовские типы устойчивости потенциала (2) на решениях (29), (30) в оставшихся шести областях разбиения сепаратрисой (27) - (29) плоскости  $(y_2, y_1)$ . Для этого, согласно (22), нужно знать соответствующее распределение знаков функций  $\beta Q^- - 2y_1, y_2 - 2\chi Q^-$  и  $\beta Q^+ - 2y_1, y_2 - 2\chi Q^+$  на плоскости  $(y_2, y_1)$ . Области знакоположительности и знакоотрицательности последних помечены на рисунках 9а, 9в обозначениями “+” и “-”. Топологические типы устойчивости потенциала (2) на решениях  $Q^-$ ,  $Q^+$  воспроизводятся по рис. 8а, 8в, 9а, 9в и представлены на рис. 8б, 9б. Из рис. 8б следует, что в тех частях плоскости  $(y_2, y_1)$ , где  $Q^- > 0$  потенциал (2) на решении (30) отвечает максимумам (max) или седлам (s), а его минимумы достигаются там, где  $Q^- < 0$ . Поэтому решение (30) не представляет интереса в рассматриваемой задаче. Анализ рис. 9б показывает, что имеются такие части плоскости  $(y_2, y_1)$ , в которых на решении  $Q^+ > 0$  реализуются минимумы (min) термодинамического потенциала (2). Последнее позволяет выделить область существования  $N$ -состояния, описываемого решением (29) (см. рис. 7б).

Дальнейшая задача исследования уравнений равновесия и условий устойчивости  $Sm$ -фазы решается методами теории результатов (см. п. 3.2) и сечений бифуркационного множества (см. п. 3.3).

### 3.2. Анализ уравнений равновесия смектической фазы стандартными методами

Перепишем уравнения равновесия  $Sm$ -фазы в виде

$$b\gamma Q^3 - b\beta Q^2 + (by_1 - 2\chi^2)Q + \chi y_2 = 0, \quad (31)$$

$$S^2 = -(y_2 - 2\chi Q)/b. \quad (32)$$

Первое из них (31) зависит только от одной переменной  $Q$  и является кубическим, а второе уравнение (32) зависит от двух параметров порядка  $Q$  и  $S$ . Поэтому сначала отделим область нефизиче-

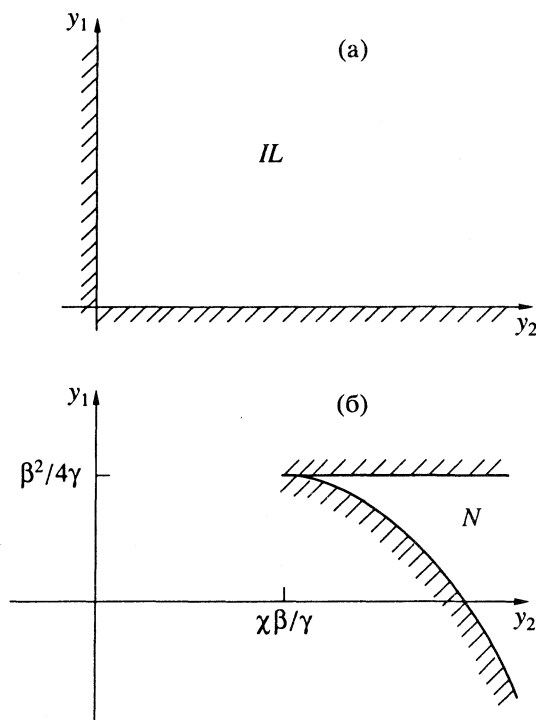


Рис. 7. Области существования изотропно-жидкого (а) и нематического (б) состояний на декартовой плоскости  $(y_2, y_1)$  в расширенной версии модели де Жена.

ских решений системы (31), (32) только относительно параметра ориентационного порядка. С этой целью воспользуемся правилом Декарта, широко используемым в теории фазовых переходов [21, 22]. Согласно теореме Декарта, число положительных корней многочлена  $f(x)$  с действительными коэффициентами (подсчитываемых столько раз, какова его кратность) либо равно числу перемен знака в ряду коэффициентов  $f(x)$ , либо на четное число меньше, а число всех отрицательных корней многочлена  $f(x)$  равно числу всех положительных корней многочлена  $f(-x)$ . На рис. 10 показано распределение корней уравнения (31) на плоскости  $(y_2, y_1)$ , найденное по правилу Декарта; при этом плоскость  $(y_2, y_1)$ , согласно (31), разделена на четыре части линиями  $y_2 = 0$  и  $y_1 = 2\chi^2/b$ . К примеру, запись  $(3.1)^+0^-$ , относящаяся к левой верхней части разбиения плоскости на рис. 10а, означает, что уравнение (31) здесь имеет либо три положительных корня, либо один и не имеет ни одного отрицательного корня.

Более полную информацию о распределении корней уравнения (31) можно получить, исследуя его дискриминант  $\Gamma$ . Для этой цели перепишем (31) в виде

$$y^3 + 3my + 2n = 0, \quad (33)$$

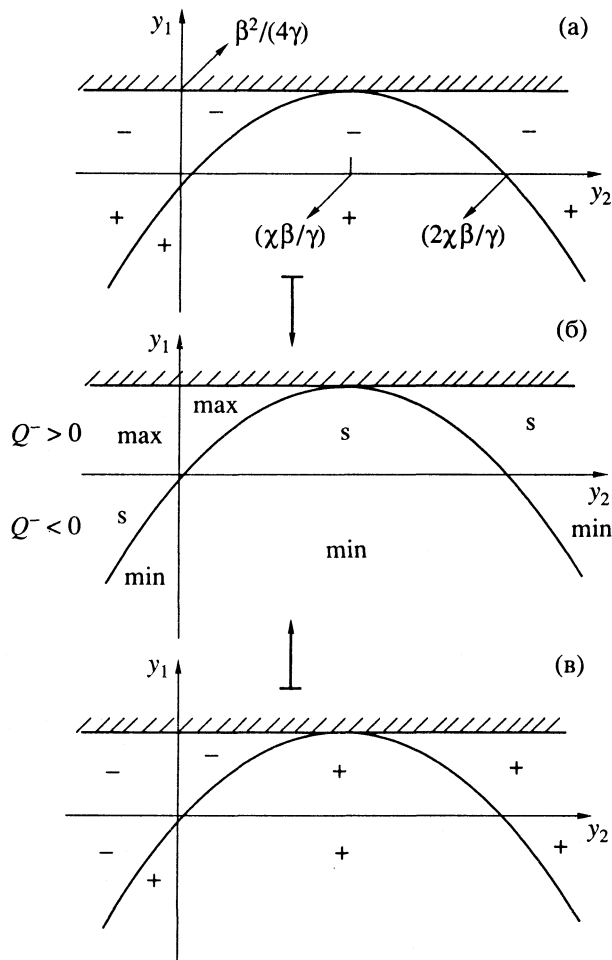


Рис. 8. Распределение знаков функций  $\beta Q - 2y_1$  (а),  $y_2 - 2\chi Q$  (в) и морсовских типов экстремального поведения (б) термодинамического потенциала катастрофы типа  $X_{1,0}$  расширенной модели де Жена на немагическом решении  $Q^-$ .

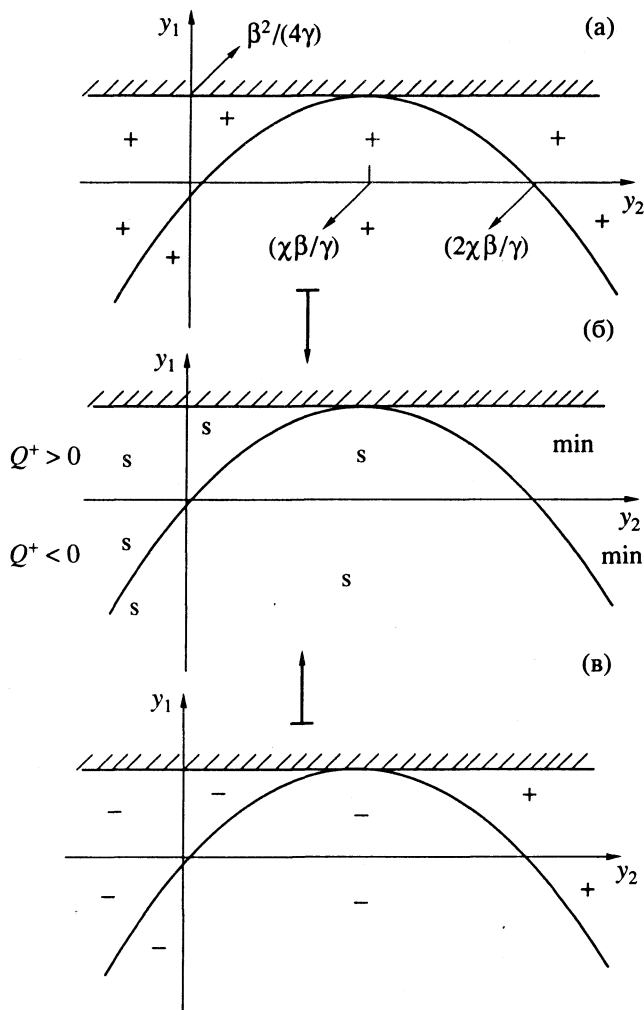


Рис. 9. То же, что на рис. 8 для немагического решения  $Q^+$ .

где

$$y = Q - q, \quad q = \beta / (3\gamma),$$

$$m = (3b\gamma q^2 - 2b\beta q + by_1 - 2\chi^2) / (3b\gamma), \quad (34)$$

$$n = (b\gamma q^3 - b\beta q^2 + b\gamma y_1 - 2\chi^2 q + \chi y_2) / (2b\gamma).$$

Явное уравнение дискриминантной кривой  $\Gamma = 0$  получается подстановкой формул (34) в выражение

$$\Gamma = m^3 + n^2. \quad (35)$$

Дискриминантная кривая уравнения (33) построена, согласно (34), (35), на рис. 10б, на котором она помечена буквой  $\Gamma$ . На этом же рисунке представлены график параболы (28), касающейся в двух точках кривой  $\Gamma$ , и результирующая картина распределения корней уравнения (31) по областям деления плоскости  $(y_2, y_1)$  параболой (28) и дискриминантной кривой. При этом используется известный факт, что в тех частях плоскости  $(y_2, y_1)$ ,

где  $\Gamma > 0$ , кубическое уравнение имеет один действительный корень, а в тех частях, где  $\Gamma < 0$ , — три различных действительных корня, на самой дискриминантной кривой  $\Gamma$  происходит вырождение двух корней. К примеру запись  $1^+ 0^-$  на рис. 10б означает, что в той области, к которой эта запись относится, имеются один положительный и ни одного отрицательного корня уравнения (31). Проведенный анализ позволяет сделать следующий промежуточный вывод: область существования  $S_m$ -фазы не содержит те части плоскости  $(y_2, y_1)$ , которые на рис. 10б помечены обозначениями  $0^+ 1^-$ .

Подставив в формулу (33) выражение параметра  $Q$  через  $S^2$ , полученное из формулы (32), найдем уравнение

$$(b\gamma)^3 X^3 + \Gamma_2 X^2 + \Gamma_1 X + \Gamma_0 \Gamma'_0 = 0 \quad (36)$$

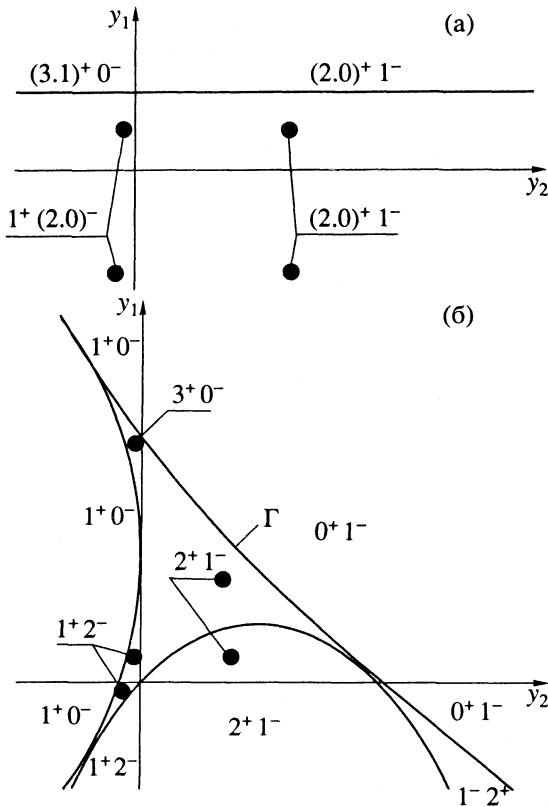


Рис. 10. Распределение корней уравнения состояния СЖК А относительно ориентационного параметра порядка на плоскости  $(y_2, y_1)$ , полученное в соответствии с правилом Декарта (а) и с учетом локализации дискриминантного множества  $\Gamma$  (б), в расширенной модели де Жена.

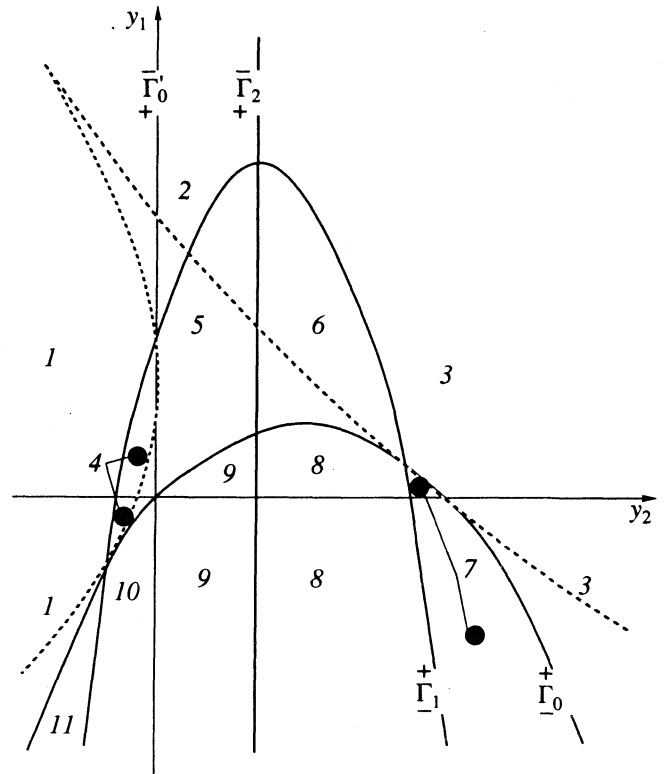


Рис. 11. Исследование уравнения состояния (36) расширенной модели де Жена относительно трансляционного параметра порядка. Цифрами 1 - 11 указано разбиение плоскости  $(y_2, y_1)$  на части, соответствующие знакопостоянству коэффициентов уравнения состояния (36).

относительно квадрата трансляционного параметра порядка  $X = S^2$ , описывающего фазу СЖК. В (36) использованы обозначения

$$\Gamma_2 = b^2(3\gamma y_2 - 2\chi\beta), \quad (37)$$

$$\Gamma_1 = 3b\gamma y_2^2 - 4\chi b\beta y_2 + 4\chi^2 b y_1 - 8\chi^4, \quad (38)$$

$$\Gamma_0 = y_2^2 - 2\chi\beta y_2 + 4\chi^2 y_1, \quad (39)$$

$$\Gamma'_0 \equiv y_2. \quad (40)$$

Отметим, что уравнение  $\Gamma_0 = 0$  эквивалентно уравнению (28).

Для того чтобы применить правило Декарта к уравнению (36), нужно знать расположение двух прямых  $\Gamma'_0 = 0, \Gamma_2 = 0$  и двух парабол  $\Gamma_0 = 0, \Gamma_1 = 0$  друг относительно друга на плоскости  $(y_2, y_1)$ . Это расположение (вместе с дискриминантной кривой  $\Gamma = 0$ , помеченной пунктиром) приведено на рис. 11, а соответствующие линии обозначены буквами, фигурирующими в левых частях равенств (37) - (40). Например, буквой  $\Gamma_1^+$  обозначена парабола  $\Gamma_1 = 0$ , а индексы “+” и “-” показы-

вают, что величина  $\Gamma_1$  принимает значения разных знаков в соответствующих частях плоскости  $(y_2, y_1)$ : она положительна над параболой и отрицательна под ней (рис. 11). Отметим, что парабола  $\Gamma_1$  проходит через точки касания сепаратрисы  $\Gamma$  с параболой  $\Gamma_0$  и с прямой  $\Gamma'_0$ .

Из рис. 11 следует, что две прямые и две параболы разбивают плоскость  $(y_2, y_1)$  на одиннадцать частей (на рис. 11 они помечены цифрами в кружках), соответствующих знакопостоянству коэффициентов уравнения состояния (36). Тогда, основываясь на теореме Декарта, можно записать распределение по этим частям корней уравнения (36) следующим образом: области 1 на рис. 11 отвечают решения  $(3.1)^+ 0^-$ , областям 2, 5, 6, 10, 11 – решения  $(2.0)^+ 1^-$ , области 3 – решения  $0^+ (3.1)^-$  и областям 4, 7 - 9 – решения  $1^+ (2.0)^-$ .

Уточненная картина распределения корней уравнения (36) с учетом расположения дискриминантной кривой приведена на рис. 12, по которому можно сделать второй промежуточный вывод: область существования  $S_m$ -фазы не включает те

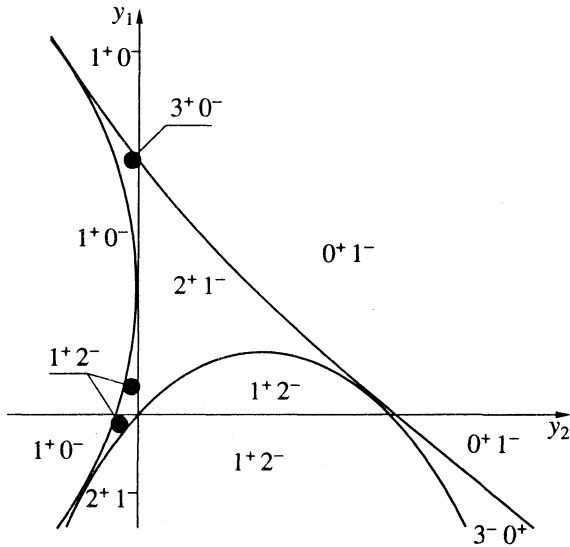


Рис. 12. Бифуркационное множество смектической мезофазы в расширенной модели де Жена. Цифрами указано распределение корней уравнения состояния (36) на плоскости  $(y_2, y_1)$ , полученное по дискриминантному множеству  $\Gamma$  с учетом правила Декарта.

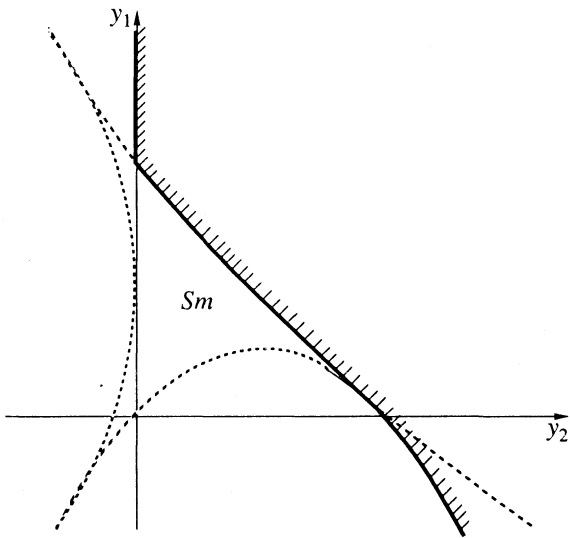


Рис. 13. Локализация смектической мезофазы на плоскости  $(y_2, y_1)$  в расширенной модели де Жена.

части плоскости  $(y_2, y_1)$ , которые на этом рисунке помечены символами  $0^+ 1^-$  и  $3^- 0^+$ .

Сравнение рисунков 10б и 12 указывает, что положительные решения системы (31), (32) могут содержаться только в области, отштрихованной на рис. 13 по части оси  $Oy_1$ , части дискриминантной кривой  $\Gamma$  (сепаратрисы СЖК) и части параболы  $\Gamma_0$  (сепаратрисы НЖК).

Проведенный анализ, основанный на стандартных подходах [21, 22], обладает следующими недостатками. Во-первых, множество корней си-

стемы уравнений (31), (32) содержится во множестве пар корней многочленов, стоящих в левых частях равенств (31) и (36), но не все такие пары дают решения системы (31), (32). Поэтому требуется дополнительное исследование для выяснения множества решений уравнений равновесия СЖК. Во-вторых, что наиболее важно, открытым остается и вопрос о морсовских типах устойчивости термодинамического потенциала на найденных решениях. Последнее является принципиально значимым, поскольку, как следует из пункта 2 в пространстве управляющих параметров могут существовать области знакоположительности решений уравнений равновесия, которые, однако, реализуются не в минимумах, а, например, в седлообразных точках потенциала. Оба эти недостатка отсутствуют в методе сечений бифуркационного множества.

### 3.3. Морсовские типы экстремального поведения термодинамического потенциала в смектическом состоянии: метод сечений бифуркационного множества

Рассматривая уравнения состояния СЖК А (31), (32) совместно с уравнением  $\text{Hes}|_{Sm} = 0$ , т.е., согласно (26), совместно с равенствами

$$S = 0, \quad (41)$$

$$b(y_1 - 2\beta Q + 3\gamma Q^2) - 2\chi^2 = 0 \quad (42)$$

представим бифуркационное множество  $Sm$ -фазы в виде совокупности двух кривых

$$\begin{cases} y_2 = 2\chi Q, \end{cases} \quad (43)$$

$$\begin{cases} y_1 = \beta Q - \gamma Q^2, \end{cases} \quad (44)$$

$$\begin{cases} y_2 = (2b\gamma Q^3 - b\beta Q^2) / \chi, \end{cases} \quad (45)$$

$$\begin{cases} y_1 = -3\gamma Q^2 + 2\beta Q + 2\chi^2 / b, \end{cases} \quad (46)$$

соответствующих уравнениям (41) и (42). Отметим, что кривые (43), (44) и (45), (46) заданы параметрически, где роль их параметра выполняет параметр ориентационного порядка. Отметим также, что явное задание кривой (43), (44), на которой параметр трансляционного порядка  $Sm$ -фазы обращается в нуль, дается уравнением (28) (т.е. сепаратрисой  $N$ -фазы), а кривой (45), (46) – уравнением  $\Gamma = 0$  (см. формулу (35)), т.е. сепаратриса (45), (46)  $Sm$ -фазы совпадает с дискриминантной кривой уравнений (31), (36).

Графики сепаратрис (43), (44) и (45), (46) приведены на вставках к рисункам 14 - 17 (см. также рис. 12). Анализ показывает, что уравнения (45), (46) определяют возвратную кривую, которая касается параболы (43), (44) в двух точках с параметрами, удовлетворяющими квадратному уравнению

$$2b\gamma Q^2 - b\beta Q - 2\chi^2 = 0. \quad (47)$$

Решение уравнения (47) и подстановка корней в (43) - (46) показывает, что она из этих точек - левая на рис. 12 - не имеет физического смысла (поскольку лежит на тех ветвях бифуркационного множества, которым соответствуют отрицательные значения параметра  $Q$ ), а другая - правая на рис. 12 - является физически значимой и ей соответствуют следующие декартовы координаты:

$$y_2^{\circ} = \chi(b\beta + (b^2\beta^2 + 16b\gamma\chi^2)^{1/2} / (2b\gamma), \quad (48)$$

$$y_1^{\circ} = \quad (49)$$

$$= (b\beta^2 + \beta(b^2\beta^2 + 16b\gamma\chi^2)^{1/2} - 8\gamma\chi^2) / (8b\gamma).$$

В методе сечений бифуркационного множества основную роль играют уравнение (31), разрешенное относительно параметра  $y_2$

$$y_2 = Q(-b\gamma Q^2 + b\beta Q - by_1 + 2\chi^2) / \chi, \quad (50)$$

уравнение (43), при выполнении которого параметр трансляционного порядка СЖК обращается в нуль (см. (32)), и уравнение (46), при выполнении которого достигаются экстремумы функции  $y_2(Q)$ , задаваемой формулой (50). Найдем корни квадратного относительно  $Q$  уравнения (46)

$$Q_{1,2}^{\circ} = \quad (51)$$

$$= (b\beta \pm (2b^2\beta^2 - 3b\gamma(by_1 - 2\chi^2))^{1/2}) / (3b\gamma).$$

Далее выполним следующие действия. Во-первых, зафиксируем параметр  $y_1$  и через точку  $(0, y_1)$  параллельно оси  $Oy_2$  проведем сечение  $A-B-C$  бифуркационного множества  $S_m$ -фазы (см. вставку к рис. 14). Во-вторых, для фиксированного значения  $y_1$  в координатах  $(Q, y_2)$  построим график функций (50) и (43). В-третьих, по прямой (43) отштрихуем ту часть плоскости  $(Q, y_2)$ , для которой справедливо соотношение  $y_2 - 2\chi Q < 0$  и, следовательно, для которой в формуле (32) выполняется неравенство  $S^2(Q) > 0$ . Далее, будем двигаться в соответствии с направлением сечения  $A-B-C$  (вставка к рис. 14), увеличивая параметр  $y_2$ . Возрастанию  $y_2$  на диаграмме устойчивости рис. 14 соответствует перемещение "планки", параллельной оси  $CQ$ , вдоль оси  $Cy_2$ . Обратим также внимание на то, что, согласно (26),

$$\text{Hes}|_{S_m} > 0 \text{ при } Q < Q_1^{\circ}, \quad Q > Q_2^{\circ},$$

$$\text{Hes}|_{S_m} < 0 \text{ при } Q_1^{\circ} < Q < Q_2^{\circ}.$$

Поэтому точки пересечения "планкой" кривой (50), которые на рис. 14 проецируются на заштрихованные части оси  $CQ$ , отвечают минимумам термодинамического потенциала, в противном случае - седлам.

Итак, в области I на вставке к рис. 14 существует три положительных решения системы (31), (32), два из которых реализуются в минимумах и

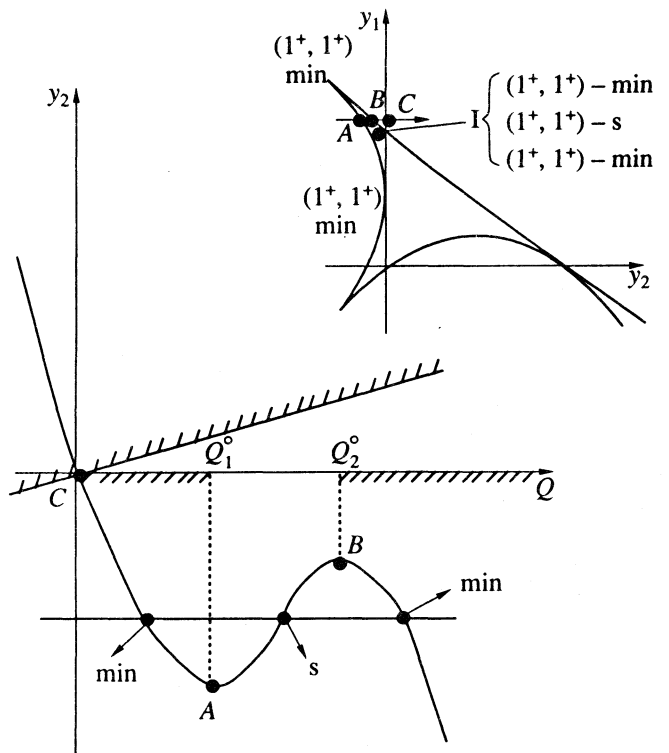


Рис. 14. Диаграмма устойчивости смектической мезофазы и морсовские типы экстремального поведения термодинамического потенциала расширенной модели де Жена на пути  $A-B-C$  (вставка) при условии  $2\chi^2/b + \beta^2(4\gamma) < y_1 < 2\chi^2/b + \beta^2(3\gamma)$ . На диаграмме и вставке указаны точки, соответствующие минимумам (min) и седлу (s) термодинамического потенциала.

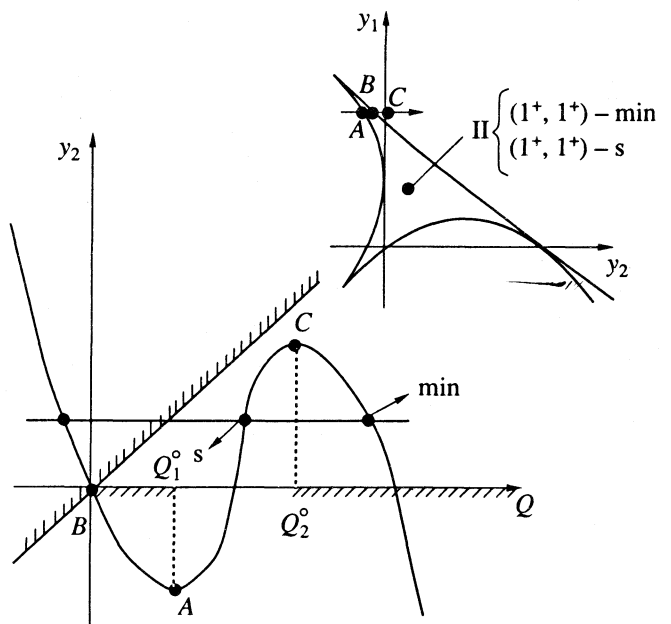


Рис. 15. То же, что на рис. 14 для термодинамического пути  $A-B-C$  (см. вставку) при условии  $\beta^2/(4\gamma) < 2\chi^2/b < 2\chi^2/b + \beta^2/(4\gamma)$ .

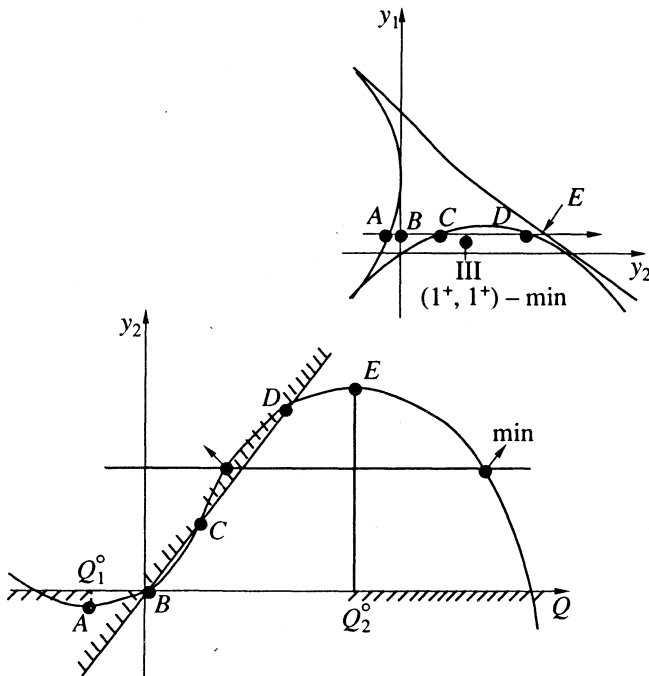


Рис. 16. То же, что на рис. 14 для термодинамического пути  $A-B-C-D-E$  (см. вставку) при условии  $[b\beta^2 + \beta(b^2\beta^2 + 16\gamma\chi^2)^{1/2} - 8\gamma\chi^2]/(8b\gamma) < y_1 < \beta^2/(4\gamma)$ .

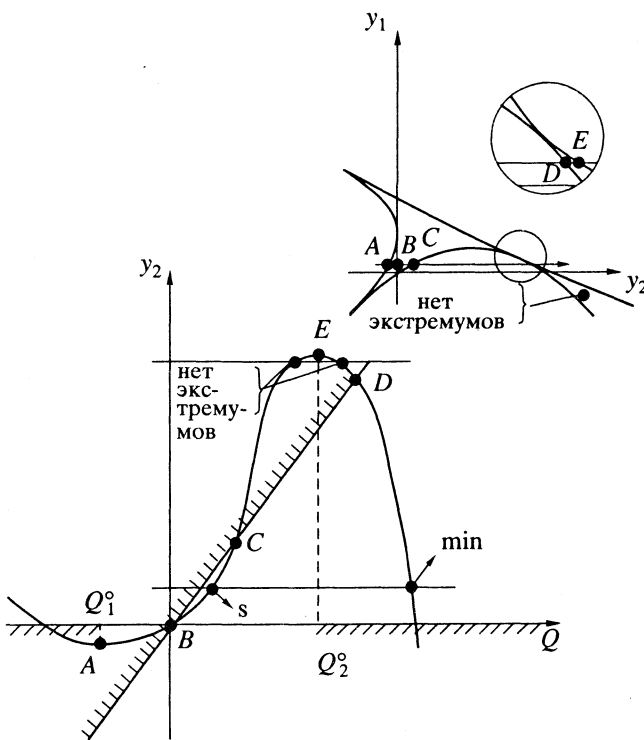


Рис. 17. То же, что на рис. 14 для термодинамического пути  $A-B-C-D-E$  (см. вставку) при условии  $0 < y_1 < [b\beta^2 + \beta(b^2\beta^2 + 16b\gamma\chi^2)^{1/2} - 8\gamma\chi^2]/(8b\gamma)$ .

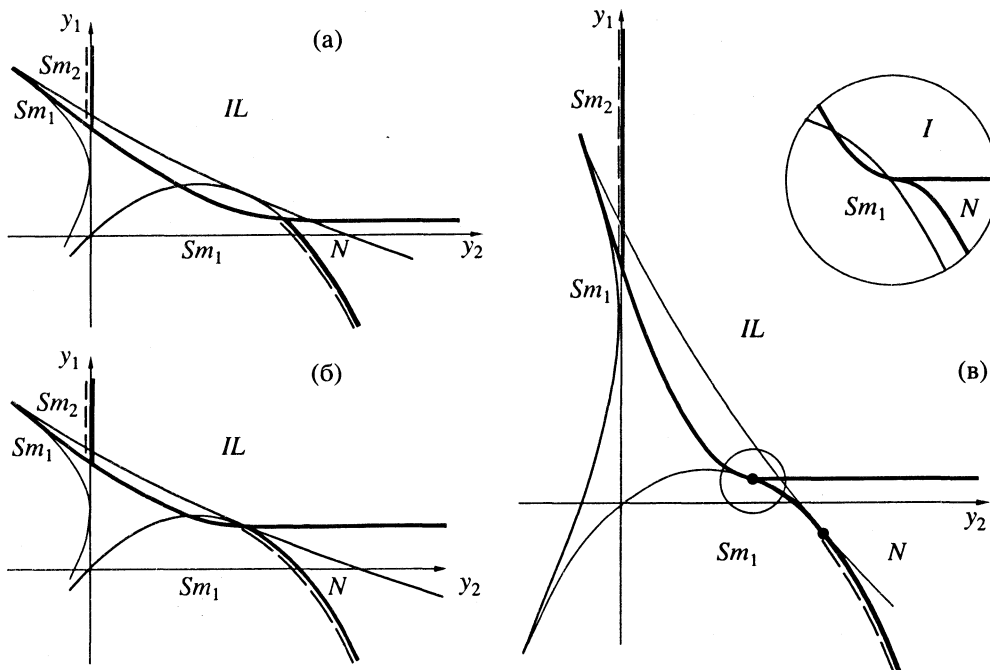
одно в седле термодинамического потенциала. В точках экстремума кривой (50) (“А” и “В” на рис. 14), когда  $Q = Q_1^0$  или  $Q = Q_2^0$ , “смектические” решения испытывают бифуркации (то же происходит в точках “А” и “В” сечения  $A-B-C$  бифуркационного множества; см. вставку к рис. 14). Это, в частности, означает, что в области I на вставке к рис. 14 проходит линия изоструктурных фазовых переходов “сильно модулированная волна плотности ( $Sm_1$ ) – слабо модулированная волна плотности ( $Sm_2$ )” в смектическом состоянии, которая исходит из точки возврата бифуркационного множества.

Основным результатом проведенного бифуркационного анализа является выяснение топологической структуры термодинамического потенциала на “смектических” решениях системы уравнений (31), (32) в тех частях разбиения сепаратрисой плоскости  $(y_2, y_1)$ , через которые проходит сечение  $A-B-C$ . Дальнейшее исследование проводится аналогично предыдущему и состоит в выяснении морсовских типов устойчивости потенциала (2) на остальных термодинамических путях, “покрывающих” все топологически различные области, на которые плоскость  $(y_2, y_1)$  делится сепаратрисой. Соответствующие диаграммы устойчивости с характеристикой типов критических точек и условиями выбора сечений бифуркационного множества показаны на рис. 15 - 17 (где использованы следующие обозначения: min – минимум, s – седло,  $(1^+, 1^+)$  – положительное решение системы (31), (32)). Обратим внимание на то, что из сравнения рисунков 16, 17 и 7б вытекает, что точка касания  $(y_2^0, y_1^0)$  (см. формулы (48), (49)) сепаратрис  $Sm$ - и  $N$ -фаз (т.е. возвратной кривой и параболы на рис. 12) может выступать в качестве трикритической точки на линии  $Sm-N$ -переходов. Еще одним следствием проведенного анализа является выявление области существования смектической мезофазы на декартовой плоскости  $(y_2, y_1)$ , показанной на рис. 13.

#### 3.4. Топологические типы средне-полевых фазовых диаграмм СЖК А

Исходя из равенства термодинамических потенциалов на границах сосуществования фаз, определим линию фазового равновесия  $N-IL$ . Примем во внимание также области существования  $N$ - и  $IL$ -состояний, приведенные на рис. 7а, 7б. Термодинамический потенциал  $IL$ -фазы в равновесии равен нулю, а термодинамический потенциал  $N$ -фазы, согласно (2), (18), определяется формулой

$$G_N = y_1 Q^2/2 - \beta Q^3/3 + \gamma Q^4/4,$$



**Рис. 18.** Топологические типы фазовых диаграмм “сметик–нематик–изотропная жидкость” в расширенной модели де Жена (катастрофа типа  $X_{1,0}$ ): с конечной критической  $Sm_1-Sm_2$ , тройными  $Sm_1-Sm_2-IL$  и  $Sm_1-N-IL$  и виртуальной трикритической  $Sm_1-N$  точками ( $9\chi^2\gamma < b\beta^2$ ) (а); тройная  $Sm_1-N-IL$  точка совпадает с трикритической  $Sm_1-N$  ( $9\chi^2\gamma = b\beta^2$ ) (б); с конечной критической  $Sm_1-Sm_2$ , тройными  $Sm_1-Sm_2-IL$  и  $Sm_1-N-IL$  и реальной трикритической  $Sm_1-N$  точками ( $9\chi^2\gamma > b\beta^2$ ) (в).

где параметр  $Q$  удовлетворяет уравнению (18). Следовательно, линия фазового равновесия  $N-IL$  находится из системы уравнений

$$y_1 - \beta Q + \gamma Q^2 = 0, \quad (52)$$

$$6y_1 - 4\beta Q + 3\gamma Q^2 = 0, \quad (53)$$

исключение из которой параметра  $Q$  дает

$$y_1 = 2\beta^2/(9\gamma), \quad (54)$$

т.е. эта линия в координатной плоскости ( $y_2, y_1$ ) является прямой, параллельной оси  $Oy_2$  и идущей из бесконечности до границы устойчивости  $N$ -фазы (см. рис. 18).

Термодинамический потенциал  $Sm$ -фазы в равновесии, согласно (2), (31), (32), определяется соотношением

$$G_{Sm} = (AQ^2 + BQ + C)/(12b\gamma), \quad (55)$$

где

$$A = -b\beta^2 + 3\gamma by_1 - 6\gamma\chi^2, \\ B = \beta(by_1 - 2\chi^2) + 9\gamma\chi y_2, \quad (56)$$

$$C = \beta\chi y_2 - 3\gamma y_2^2,$$

и параметр  $Q$  в (55) удовлетворяет уравнению (31).

Равенства

$$\begin{cases} G_{Sm}(Q) = 0, \\ b\gamma Q^3 - b\beta Q^2 + (by_1 - 2\chi^2)Q + \chi y_2 = 0, \end{cases} \quad Sm-IL, \quad (57)$$

$$\begin{cases} G_{Sm}(P) = G_N(H), \\ b\gamma P^3 - b\beta P^2 + (by_1 - 2\chi^2)P + \chi y_2 = 0, \\ \gamma H^2 - \beta H + y_1 = 0, \end{cases} \quad Sm-N \quad (58)$$

$$\begin{cases} G_{Sm}(Q_1) = G_{Sm}(Q_2), \\ b\gamma Q_1^3 - b\beta Q_1^2 + (by_1 - 2\chi^2)Q_1 + \chi y_2 = 0, \\ b\gamma Q_2^3 - b\beta Q_2^2 + (by_1 - 2\chi^2)Q_2 + \chi y_2 = 0 \end{cases} \quad Sm_1-Sm_2 \quad (59)$$

определяют соответственно линии фазовых переходов  $Sm-IL$ ,  $Sm-N$  и  $Sm_1-Sm_2$ . Соотношения (59), в которых  $Q_1$  и  $Q_2$  – наименьший и наибольший положительные корни уравнения (31), относятся к области I на вставке к рис. 14. Явные уравнения фазовых границ можно получить, используя теорию результатов [22], однако они имеют громоздкий вид и потому не выписаны.

Топология фазовой диаграммы СЖК А в рамках расширенной версии модели де Жена является следствием соотношений (57) - (59) и определяется следующими обстоятельствами.

1. Наличием линии изоструктурных превращений  $Sm_1-Sm_2$ , начинающейся в критической точке, которая совпадает с точкой возврата сепаратрисы  $Sm$ -фазы, и аналитически продолжающейся как линии фазовых переходов первого рода  $Sm-IL$  (рис. 14 и 15).

2. Существованием тройной точки  $Sm_1-Sm_2-IL$ , в которую, согласно рисункам 7а и 13 входят две первородные  $Sm_1-Sm_2$  и  $Sm_1-IL$  и одна второродная  $Sm_2-IL$  линии.

3. Существованием тройной точки  $Sm_1-N-IL$ , в которую входят либо три первородные линии, либо две  $N-IL$  и  $Sm_1-IL$  первородные и одна  $Sm_1-N$  второродная (см. п. 5) линии.

4. Согласно рисункам 7б и 13 при малых значениях  $y_1 < 0$  в четвертом квадранте координатной системы  $(y_2, y_1)$  области устойчивости  $Sm$ - и  $N$ -фаз не пересекаются, и потому часть сепаратрисы – правая ветвь параболы на рис. 13, разделяющая эти фазы, при указанных ограничениях, на область локализации является линией фазовых переходов  $Sm_1-N$  второго рода.

5. Возможностью существования трикритической точки  $Sm-N$ , которая реализуется явно, если линия  $N-IL$ -переходов пересекает сепаратрису  $N$ -фазы (правую ветвь параболы на рис. 13) в точке, лежащей выше (по направлению оси  $Oy_1$ ) точки касания сепаратрис  $Sm$ - и  $N$ -фаз, и которая выступает в качестве виртуальной в противном случае. Согласно формул (49), (54), первое имеет место при условии

$$y_1^0 < 2\beta^2 / (9\gamma) \Leftrightarrow \chi^2 > b\beta^2 / (9\gamma), \quad (60)$$

а второе – при условии

$$y_1^0 > 2\beta^2 / (9\gamma) \Leftrightarrow \chi^2 < b\beta^2 / (9\gamma). \quad (61)$$

Промежуточный случай, когда линия фазовых превращений  $N-IL$  приходит в трикритическую  $Sm-N$ -точку, осуществляется, если выполняется равенство

$$\chi^2 = b\beta^2 / (9\gamma). \quad (62)$$

Проведенный анализ показывает, что расширенная модель де Жена описывает топологические типы фазовых диаграмм СЖК А, представленные на рис. 18а - 18в и определяемые соответственно соотношениями (61), (62), (60) между управляющими параметрами. На рис. 18 жирными линиями изображены границы сосуществования фаз, тонкими – границы устойчивости, а пунктир, наложенный на жирные линии, обозна-

чает границу  $Sm-N$ -фазовых превращений второго рода. Обратим внимание на характерное расположение на фазовой диаграмме рис. 18в тройной  $Sm-N-IL$  и трикритической  $Sm-N$  точек друг относительно друга: усиление неравенства (60) увеличивает (вплоть до бесконечности), а его ослабление – уменьшает расстояние между этими точками, причем последние сливаются, когда неравенство (60) вырождается в равенство (62). Рисунок 18а указывает на то, что степень усиления неравенства (61) регулирует величину расстояния между виртуальной трикритической  $Sm-N$  и тройной  $Sm-N-IL$  точками, причем это расстояние является ограниченным сверху. Если неравенство (61) переходит в равенство (62), то виртуальная трикритическая точка преобразуется в реальную трикритическую точку  $Sm-N$  (см. рис. 18б). Изоструктурные фазовые переходы  $Sm_1-Sm_2$  реализуются в расширенной модели де Жена при любом соотношении (60) - (62) между управляющими параметрами. Подчеркнем, что совпадение тройной  $Sm-N-IL$  и трикритической  $Sm-N$  точек зафиксирована в [10] в смеси гептилоксибензилиден-*n*-аминофлюорена с СВООА, а линия изоструктурных превращений в смектическом состоянии с концевой критической точкой обнаружена в [20] в смесях 11ОРСВОВ и 90ВСВ.

Исследуем ближайшую окрестность тройной точки  $Sm-N-IL$ . Для этого найдем точку пересечения прямой (54) с параболой (43), (44). Ее координаты равны

$$y_2^u = 4\chi\beta / (3\gamma), \quad y_1^u = 2\beta^2 / (9\gamma), \quad (63)$$

а соответствующий параметр в параметрическом представлении кривой (43), (44) дается формулой

$$Q^u = 2\beta / (3\gamma). \quad (64)$$

Подстановка выражений (63), (64) в уравнения (57), (58) показывает, что при  $Q = P = H = Q^u$  последние удовлетворяются тождественно, причем  $G_{Sm}(Q^u) = G_N(Q^u) = 0$ . Это означает, что тройная точка  $Sm-N-IL$  локализуется на границе устойчивости  $Sm$ - и  $N$ -фаз.

Уравнения (57) можно рассматривать как уравнения, задающие фазовую  $Sm-IL$  границу параметрически  $y_2 = y_2(Q)$ ,  $y_1 = y_1(Q)$  с параметром кривой, равным  $Q$ . Дифференцирование уравнений (57) по параметру  $Q$  в точке (63) при  $Q = Q^u$  приводит к системе

$$(b\beta / (3\gamma)) y_1' + (\chi/2) y_2' = \chi^2 - b\beta^2 / (9\gamma),$$

$$-(b\beta / (3\gamma)) y_1' + (\chi/2) y_2' = \chi^2 - b\beta^2 / (9\gamma),$$



замкнутой относительно производных  $y_1', y_2'$ , решение которой имеет вид

$$\begin{aligned} y_2'(Q^u) &= -2(b\beta^2 - 9\gamma\chi^2) / (9\gamma\chi), \\ y_1'(Q^u) &= 0. \end{aligned} \quad (65)$$

Равенства (58) позволяют получить параметрическое представление фазовой  $Sm-N$ -границы с параметром кривой, равным  $P$ , которое задается неявно системой уравнений

$$\begin{cases} 144\gamma^3 G_{Sm}^2(P) + 12\gamma(6\gamma^2 y_1^2 - 6\gamma\beta^2 y_1 + \beta^4) + \\ + 9\gamma^2 y_1^2 - 2\beta^2 \gamma y_1^3 - \beta^4 y_1^2 = 0, \\ b\gamma P^3 - b\beta P^2 + (by_1 - 2\chi^2)P + \chi y_2 = 0. \end{cases} \quad (66)$$

Дифференцирование системы (66) по параметру  $P$  в точке (63) при  $P = Q^u$  приводит в точности к тем же равенствам (65). Это позволяет утверждать, что при выполнении условий (60), (61) три линии  $Sm-IL$ ,  $Sm-N$  и  $N-IL$  входят в тройную точку  $Sm-N-IL$  с первой степенью гладкости (в том смысле, что  $y_1'(Q^u) = 0$ ,  $y_2'(Q^u) \neq 0$ ; см. вставку к рис. 18в). Подобный, но более трудоемкий локальный анализ показывает, что при выполнении условия (62) фазовая граница  $Sm-IL$  в ближайшей окрестности тройной точки задается параметрически уравнениями

$$\begin{cases} y_1 = y_1^u + (3\gamma^2/\beta)(Q - Q^u)^3 + \dots, \\ y_2 = y_2^u - (b\beta/\chi)(Q - Q^u)^2 - \\ - (3b\gamma/\chi)(Q - Q^u)^3 + \dots \end{cases} \quad (67)$$

и что аналогичные формулы справедливы и для фазовой границы  $Sm-N$ . Следовательно, сформулированный выше вывод о гладкости фазовых границ в тройной точке  $Sm-N-IL$  выполняется и при условии (62), но в этом случае степень гладкости на порядок выше (в том смысле, что, согласно (66),  $y_1'(Q^u) = y_2'(Q^u) = y_1''(Q^u) = 0$ ,  $y_2''(Q^u) \neq 0$ ). Для экспериментальной проверки последнего результата требуются гораздо более тщательные исследования, чем это принято в настоящее время.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. В п. 2 показано, что каноническая модель де Жена СЖК А, служащая примером катастрофы типа  $W_{1,0}$ , не является термодинамически согласованной во всем пространстве управляющих параметров с точки зрения требований, предъявляемых теорией фазовых переходов Ландау.

2. В рамках общего подхода, основанного на идеологии теории катастроф, разработан метод анализа устойчивости средне-полевых многопараметрических моделей – метод сечений бифур-

кационного множества (см. п.п. 2 и 3.3), позволяющий выяснить топологическую структуру термодинамического потенциала в критических точках, соответствующих различным фазовым состояниям системы, и построить все ее принципиально возможные фазовые диаграммы.

3. Предложена и изучена методами теории результатов и сечений бифуркационного множества расширенная модель де Жена СЖК А, служащая примером катастрофы типа  $X_{1,0}$ , в рамках которой проведена классификация топологических типов фазовых диаграмм СЖК А и описаны следующие эффекты, обусловленные конкуренцией ориентационного и трансляционного параметров порядка.

3.1. Существование трикритической точки  $Sm-N$  с возможностями варьирования ее локализации на фазовой границе “сметик–нематик” и изменения ширины нематической зоны в ней в зависимости от выбора мезогена.

3.2. Существование концевой критической точки, в которой оканчивается линия изоструктурных превращений “сильно–слабо модулированная волна плотности” в сметическом состоянии.

3.3. Реализация виртуальной трикритической точки, когда она не проявляется явно, но оказывает влияние на физические свойства вещества.

3.4. Реализация состояния мезоморфной системы, в котором трикритическая точка  $Sm-N$  совпадает с тройной точкой  $Sm-N-IL$ .

3.5. Реализация локальной топологии тройной точки  $Sm-N-IL$  с первой степенью гладкости входящих в нее  $Sm-N$ -,  $Sm-IL$ - и  $N-IL$ -фазовых границ при выполнении условий, обеспечивающих существование виртуальной или реальной трикритической  $Sm-N$ -точки, и со второй степенью гладкости – при выполнении условия, обеспечивающего совпадение трикритической  $Sm-N$  и тройной  $Sm-N-IL$  точек.

4. Результат, сформулированный в п. 3.1, согласно формулам (49), (60), предполагает возможность асимптотического “ухода” трикритической точки вдоль линии  $Sm-N$  на бесконечность, например, за счет усиления взаимодействия трансляционного и ориентационного упорядочений (в (60) параметр  $\chi \rightarrow \infty$ ). С физической точки зрения это означает, что развитая теория позволяет, в принципе, описать фазовый  $Sm-N$ -переход как первородный вплоть до границы кристаллизации вещества. В литературе известен и иной возможный механизм кроссовера “второй–первый род” фазового превращения  $Sm-N$  [23], связанный с перенормировкой термодинамического потенциала де Жена и появлением в нем кубического инварианта  $\sim S^3$  за счет флуктуаций ориентационного параметра порядка.

5. Результат, сформулированный в п. 3.2, по существу, предполагает иной по отношению к

обсуждавшимся в литературе [9, 24] возможный механизм реализации изоструктурного превращения “смектик–смектик” как следствия конкуренции трансляционного и ориентационного параметров порядка в отличие от механизма осуществления фазового перехода “конформационно-упорядоченный смектик–конформационно-разупорядоченный смектик” вследствие влияния на систему внутренних (конформационных) степеней свободы молекул и в отличие от механизма превращения “квазибислойный–бислойный смектик” вследствие взаимодействия трансляционного и антисегнетоэлектрического упорядочений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 444 с.
2. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
3. *McMillan W.* // *Phys. Rev. A.* 1971. V. 4. P. 1238.
4. *de Jeu W.* // *Sol. State Communs.* 1973. V. 13. P. 1521.
5. *McKee T.J., McColl J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 34. P. 1076.
6. *Marynissen H., Thoen J., Van Dael W.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 97. P. 149.
7. *Marynissen H., Thoen J., Van Dael W.* // *Ibid.* 1985. V. 124. P. 195.
8. *Longa L.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 2974.
9. *Prost J.* // *Adv. Phys.* 1984. V. 33. P. 1.
10. *Achard M.F., Sigaud J., Hardouin F.* // *Liquid Crystals in one and two dimensions* / Ed. by G. Vertogen. B.: Springer, 1980. P. 149.
11. *Васильев В.А.* // *Функциональный анализ.* 1977. Т. 11. № 3. С. 1.
12. *Гилмор Р.* Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1985. 635 с.
13. *Першин Вл.К., Коноплев В.А.* // *Хим. физика.* 1991. Т. 10. № 4. С. 545.
14. *Першин Вл.К., Хоменко А.В.* // Там же. 1991. Т. 10. № 11. С. 1563.
15. *Першин Вл.К., Хоменко А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 1991. Т. 17. № 14. С. 63.
16. *Першин Вл.К., Першин В.К., Коноплев В.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 1. С. 246.
17. *Pershin V.I.K.* // *Phys. Lett. A.* 1992. V. 161. № 6. P. 510.
18. *Першин Вл.К.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 2. С. 328.
19. *Першин Вл.К., Хоменко А.В.* // *Хим. физика.* 1993. Т. 12. № 12. С. 1658.
20. *Shashidhar R., Ratna B., Prasad S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. № 11. P. 1209.
21. *Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 276 с.
22. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
23. *Lubensky T.C.* // *J. Chim. Phys.* 1983. № 1. P. 45.
24. *Pershin V.I.K., Konoplev V.A.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990. V. 192. № 1 - 4. P. 1.

**ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ  
И ЖИДКОСТИ**

УДК 532.783

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТОЧЕЧНЫХ  
И ЛИНЕЙНЫХ ДЕФЕКТОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ТИПА  
В НЕМАТИКАХ. ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА**

© 1995 г. Т. В. Кушнарева, С. В. Кушнарев, В. К. Першин

Челябинский государственный университет

В рамках континуальной теории нематического состояния исследованы энергетические характеристики дефектов цилиндрического типа и возможность непрерывных переходов между ними. Показано, что спектр является дискретным и зависит от двух свободных параметров, которые связаны с полем искажений вокруг дефекта. Проведен подробный анализ непрерывной структурной трансформации радиального ежа в гиперболический и изучено распределение силовых линий вокруг соответствующих дефектных структур в различных точках эволюционной траектории.

Одной из задач континуальной теории нематических жидких кристаллов (НЖК) является нахождение устойчивых сингулярных конфигураций поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  ( $n^2 = 1$ ), которые являются решениями уравнений равновесия

$$\mathbf{H} - \mathbf{n}(\mathbf{nH}) = 0 \quad (1)$$

и соответствуют минимуму функционала свободной энергии Франка

$$E = \frac{1}{2} \int_V \{ K_1 (\text{divn})^2 + K_2 (\mathbf{nrotn})^2 + K_3 [\mathbf{nrotn}]^2 \} dV. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{H}$  – молекулярное поле [1],  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – упругие константы НЖК. Наиболее изученными из этих конфигураций являются плоские точечные дефекты и линейные особенности – дисклинации, для которых функция  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$  зависит только от одной или двух переменных [1]. В одноконстантном приближении  $K_i = K$  известны также некоторые частные решения (1) для объемных аксиально-симметричных точечных дефектов [2], имеющих двумерные аналоги целой силы, и точечных дефектов цилиндрического типа [3, 4]. Однако переходы между различными структурными конфигурациями директора в рамках континуальной теории практически не изучены (за исключением классической задачи “вытекания” линейной дисклинации силы +1 при фиксированных граничных условиях [5]), несмотря на то, что принципиальная возможность их показана как при топологическом анализе [6, 7], так и экспериментально [8].

В данной работе представлен анализ решений уравнений равновесия для точечных и линейных сингулярностей без оси симметрии, исследованы их энергетические спектры и изучены условия непрерывных взаимопревращений таких дефектов друг в друга.

При решении этой задачи ограничимся рассмотрением наиболее важного случая зависимости угловых функций  $\alpha$  и  $\beta$ , определяющих ориентацию директора в локальной системе координат (рис. 1), только от полярного  $\theta$  ( $\alpha = \alpha(\theta)$ ) и азимутального  $\varphi$  ( $\beta = \beta(\varphi)$ ) углов сферической системы координат  $(r, \theta, \varphi)$  соответственно. Тогда в одноконстантном приближении операторное уравнение (1)

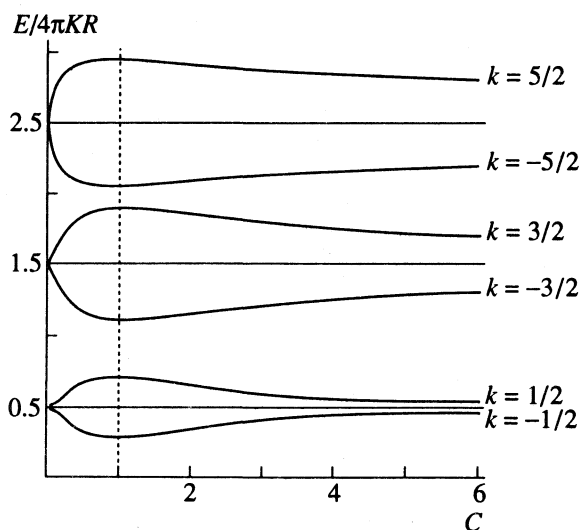


Рис. 1. Энергетический спектр дисклинаций  $k_{\pm(n+1/2)}$  цилиндрического типа.

представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений [2]

$$\frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\alpha}{d\theta} \right) - \left( \frac{d\beta}{d\varphi} \right)^2 \frac{\sin 2\alpha}{2 \sin\theta} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d^2\beta}{d\varphi^2} = 0. \quad (4)$$

Согласно [3], решением уравнения (4) является функция

$$\beta_k(\varphi) = k\varphi + C_0, \quad (5)$$

где параметр  $k$  определяет топологию поля директора в плоскости  $xy$ . Уравнение (3) интегрируется введением независимой переменной  $t = \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right|$ . Используя выражение (5), его можно представить в виде

$$t = \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right| = C_1 \int f_k(C_1, \alpha) d\alpha + C^*. \quad (6)$$

Здесь функция  $f_k(C_1, \alpha)$  определяется выражением

$$f_k(C_1, \alpha) = (1 + k^2 C_1^2 \sin^2 \alpha)^{-1/2} > 0, \quad (7)$$

а  $C_1$  – константа интегрирования ( $-\infty \leq C_1 \leq +\infty$ ,  $C_1 \neq 0$ ). Постоянную  $C^*$  в соотношении (6) удобно выразить через нижний предел интегрирования. Тогда имеем общие решения уравнения (3), содержащие два произвольных параметра  $C_1$  и  $C_2$

$$\ln \left| \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right| = C_1 \int_{C_2}^{\alpha(\theta)} f_k(C_1, x) dx. \quad (8)$$

Последнее соотношение позволяет получить область определения параметров  $C_1$  и  $C_2$  из следующих соображений. При однократном обходе вокруг дефекта и возвращении в исходную точку физического пространства (т.е. при  $r \rightarrow r$ ,  $\theta \rightarrow \theta$  и  $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$ ) может происходить только изменение знака функции директора<sup>1</sup>

$$\mathbf{n}(\alpha_k(\theta), \beta_k(\varphi + 2\pi)) \rightarrow \pm \mathbf{n}(\alpha_k(\theta), \beta_k(\varphi)). \quad (9)$$

Тогда из соотношения (3) имеем, что допустимыми преобразованиями функций  $\alpha_k(\theta)$  и  $\beta_k(\varphi)$  являются следующие:

$$\begin{cases} \alpha_k(\theta) \rightarrow \alpha_k(\theta) + \pi s, \\ \beta_k(\varphi + 2\pi) \rightarrow \beta_k(\varphi) + 2\pi l \end{cases} \quad \text{и} \quad (10)$$

$$\begin{cases} \alpha_k(\theta) \rightarrow -\alpha_k(\theta) + \pi s, \\ \beta_k(\varphi + 2\pi) \rightarrow \beta_k(\varphi) + (2l + 1)\pi, \end{cases}$$

где  $s$  и  $l$  – целые числа. Поэтому параметр  $k$  в выражении (5) может принимать только целые

( $k = l^2$  или полуцелые ( $k = l + 1/2$ ) значения, причем из выражений (9) и (10) видно, что такой обход вокруг дефекта либо сохраняет направление вектора  $\mathbf{n}$  после ( $k + s$ )-кратного “переворачивания” (четные  $s$ ), либо меняет его на противоположное (нечетные  $s$ ). Знак ( $k + s$ ) однозначно связан с направлением “переворачивания” директора относительно направления обхода: положительные значения соответствуют одинаковым, а отрицательные – противоположным направлениям. Следовательно, число ( $k + s$ ) представляет собой силу конфигурации, которая может быть как целой, так и полуцелой. Таким образом, из всех решений уравнения (3) физический смысл имеют только дискретные по аргументу  $k$  угловые функции  $\alpha_k(\theta)$  и  $\beta_k(\varphi)$ , удовлетворяющие условиям периодичности (10).

Из интегрального уравнения (8) с учетом (10) имеем

$$\int_{C_2}^{\alpha_k(\theta)} f_k(C_1, x) dx = \int_{C_2}^{\pm \alpha_k(\theta) + \pi s} f_k(C_1, x) dx. \quad (11)$$

Если в верхнем пределе интегрирования берется знак “+”, то равенство (11) выполняется только при  $s = 0$  и любых значениях параметров  $C_1$  и  $C_2$ ; знак “–” возможен лишь при  $C_1 = \infty$  и четных  $s$ . В предельном случае  $C_1 = \infty$  получаются конфигурации директора целой и полуцелой силы, остальным значениям параметра  $C_1$  соответствуют только структуры с целочисленными значениями  $k$ .

Угловые функции  $\alpha_k(\theta)$  и  $\beta_k(\varphi)$ , являющиеся решениями уравнений (3), (4), при изменении параметров  $C_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ) позволяют исследовать равновесную эволюцию соответствующих им сингулярных структур, которые характеризуются определенными значениями параметра  $k$ . Учитывая энергетические соображения, можно установить предпочтительные пути такой эволюции.

Рассмотрим эту схему для частной задачи  $C_1 = \infty$ , которая допускает целые и полуцелые значения  $k$ . В этом предельном случае независимыми являются только два параметра –  $C_0$  и  $C_2$ , и уравнение (3) имеет аналитическое решение

$$\alpha_{\pm k}^{\pm}(\theta, C) = 2 \operatorname{arctg} \left( C \left| \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right|^{\pm k l} \right), \quad (12)$$

где  $C = \left| \operatorname{tg} \frac{C_2}{2} \right| > 0$ ,  $k = 0, \pm 1/2, \pm 1, \dots$ . При  $C = 1$  выражения (5), (12) совпадают с известными решениями уравнения (3) [3, 4]. В частности, при  $k_{\pm 1}$  и  $C_0 = 0$  имеем радиальный  $\{\alpha = \theta, \beta = \varphi, k_1\}$  и ориентированные по трем координатным осям ги-

<sup>1</sup> Это является следствием эквивалентности направлений  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  для неполярного нематика.

<sup>2</sup> В дальнейшем, где это не вызовет недоразумений, для равенства  $k = l$  используется обозначение  $k_1$ .

перболические ежи  $\{\alpha = \pm\theta, \beta = -\varphi, k_{\pm 1}; \alpha = -\theta, \beta = \varphi, k_1\}$ .

Формулы (5), (12) устанавливают соответствие между значениями параметров  $(C, C_0)$  и полем напряжений дефекта. Изменение этих параметров приводит к преобразованию силовых линий дефекта в объеме немастика. В этом смысле их можно назвать свободными.

Теперь, используя выражения для декартовых компонент поля директора  $n_x = \sin\alpha \cos\beta, n_y = \sin\alpha \sin\beta, n_z = \cos\alpha$  и полагая в (2)  $K_i = K$  ( $i = 1, 2, 3$ ), запишем свободную энергию в виде

$$E_k(\alpha) = \frac{KR}{2} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \left\{ \sin\theta \left( \frac{d\alpha}{d\theta} \right)^2 + (2\sin^2\alpha \sin\theta \cos((k-1)\varphi + C_0) + \sin 2\alpha \cos\theta) k \frac{d\alpha}{d\theta} + \frac{\sin^2\alpha}{\sin\theta} k^2 \right\} d\theta d\varphi. \quad (13)$$

Отсюда видно, что свободная энергия зависит от параметра  $C$ , и лишь при  $k_{\pm 1}$  от параметра  $C_0$ . При изменении этих параметров происходит некоторое преобразование дефекта, сопровождающееся изменением его энергии. Однако роль каждого параметра в этом процессе различна. Так, при  $k \neq 1$  варьирование параметра  $C_0$  соответствует простому повороту дефекта в пространстве вокруг оси  $z$ . Следовательно, при  $k_{\pm 1}$  преобразование дефекта связано с изменением обоих параметров  $C$  и  $C_0$ , а во всех остальных случаях параметр  $C_0$  представляет собой оператор пространственного поворота дефекта, а деформации векторных линий дефекта связаны с изменением параметра  $C$ . Поэтому энергетические спектры рассматриваемых дефектов представляют собой спектральные линии  $E_k(C)$  при  $k \neq 1$  и только в случае  $k_1$  – поверхность  $E_{+1}(C, C_0)$ .

Рассмотрим вид спектральных линий. Если в соотношении (13) подставить выражение для угловой функции (12), то после соответствующих преобразований при  $|k| \neq 1$  имеем  $E_k(\alpha^+) = E_k(\alpha^-) = E_k(C)$ , где

$$E_k(C) = \frac{E_R}{2} |k| \{1 + C^2 k I_{|k|}(C)\}, \quad (14)$$

где  $E_R = 8\pi KR$  – энергия радиального ежа [6],

$$I_{|k|}(C) = \int_0^{\infty} \frac{x^{|k|-1} (1 - C^2 x^{|k|})}{(1 + C^2 x^{|k|})^3} \frac{1-x}{1+x} dx > 0. \quad (15)$$

Интеграл (13) берется в явном виде для  $k_{\pm 1}$ . В этом случае свободная энергия записывается следующим образом:

$$E_1(C, C_0) = \frac{E_R}{2} \begin{cases} 1 - g^2 (1 + u \ln C) + \\ + g (u + g^2 \ln C) \cos C_0, C \neq 1, \\ \frac{2}{3} (2 + \cos C_0), C = 1; \end{cases} \quad (16)$$

$$E_{-1}(C) = \frac{E_R}{2} \begin{cases} 1 + g^2 (1 + u \ln C), C \neq 1, \\ \frac{2}{3}, C = 1; \end{cases} \quad (17)$$

где  $g = 2C(1 - C^2)^{-1}, u = (1 + C^2)(1 - C^2)^{-1}$ .

На рис. 1 представлен энергетический спектр дисклинационных пар  $k_{\pm(n+1/2)}$ . Спектр является непрерывным по параметру  $C$  и дискретным по параметру  $k$ , поскольку каждому значению  $k$  соответствует определенная непрерывная область значений энергии дисклинации. При  $C \rightarrow 0$  и  $C \rightarrow \infty$  происходит его вырождение, так как при этом различные структурные дефекты  $k_{\pm(n+1/2)}$  имеют одинаковую энергию  $E_R |k|/2$ . Относительно этого уровня энергии энергетические кривые симметричны и достигают экстремальных значений при  $C = 1$ . Произвольной величине  $C \neq 0$  соответствует бесконечное множество дисклинационных пар, энергетически выгодная конфигурация в каждой из которых отвечает значению  $k < 0$ , а абсолютно неустойчивая –  $k > 0$ . Ширина разрешенной энергетической полосы равна разности энергий между экстремумами спектральных кривых дисклинационных пар

$$\Delta E_{|k|}^+ = E_{+k} - E_{-k} = E_R k^2 I_k.$$

При увеличении значения  $|k|$  эта величина возрастает, асимптотически приближаясь к энергии  $E_R/2$ , которая является предельным значением для ширины разрешенной полосы. При этом ширина запрещенной полосы или энергетической щели

$$\Delta E_{|k|}^- = E_{-(k+1)} - E_{+k} = \frac{E_R}{2} (1 - (k+1)^2 I_{k+1} - k^2 I_k)$$

уменьшается, обращаясь в нуль в пределе больших значений  $|k|$ . Таким образом, энергетический спектр дисклинаций при возрастании  $|k|$  становится более плотным, переходя в непрерывный при  $|k| \rightarrow \infty$ .

Энергетический спектр точечных дефектов изображен на рис. 2. Сказанное относительно спектра дисклинаций полностью соответствует спектру точечных дефектов для  $|k| \geq 2$ . Особый случай представляет собой сингулярность  $k_{\pm 1}$ , являющаяся исключением из рассмотренной выше схемы. Энергия этого дефекта зависит не только от параметра  $C$ , но и от  $C_0$ . Последнее приводит к снятию вырождения по энергии для

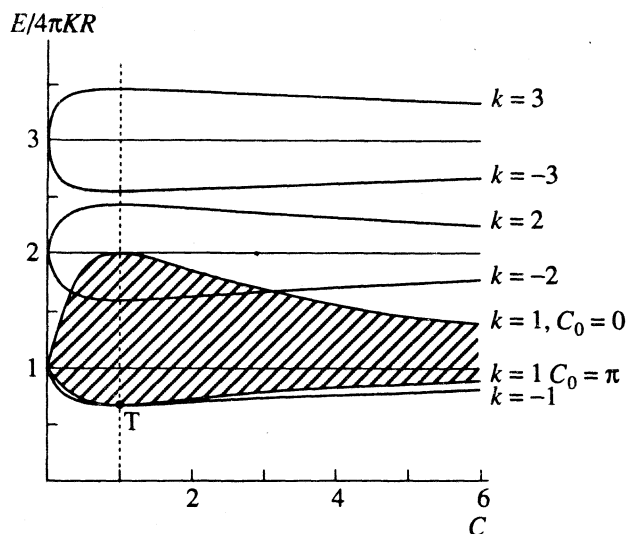


Рис. 2. Энергетический спектр точечных дефектов  $k_{\pm n}$  цилиндрического типа.

всех значений  $C$ , кроме  $C = 0$  и преобразованию спектральной линии в полосу, ширина которой имеет следующий вид:

$$\Delta \epsilon_{\pm 1} = E_R g(4 + g^2 \ln C).$$

Эта величина достигает максимального значения при  $C = 1$

$$\Delta \epsilon^{\max} = \frac{2}{3} E_R = E_R - E_n.$$

В связи с этим отметим, что заданному значению энергии для спектральной линии соответствуют две точки, а для сплошной полосы – непрерывный энергетический интервал. В первом случае это значение энергии может быть достигнуто только при движении вдоль энергетической кривой. Во втором – в любую точку полосы можно попасть по произвольному контуру, полностью лежащему в заштрихованной области (рис. 2).

Согласно рис. 2, энергетическая полоса дефекта  $k_{+1}$  касается спектральной кривой  $k_{-1}$  в точке  $C = 1 (C_0 = \pi)$ . Если учесть, что пары  $k_{\pm n}$  представляют собой различные в структурном отношении дефекты, то необходимо признать, что в точке касания  $\mathcal{E}$  осуществляется преобразование  $k_{+1} \rightarrow k_{-1}$ . Исследуем данный вопрос более подробно. Для этого на рис. 3, в соответствии с выражением (16), представлена энергетическая поверхность дефекта  $k_1$ . Из него, в частности, видно, почему спектр дефекта  $k_{+1}$  является сплошным (рис. 2).

При перемещении вдоль произвольной кривой, расположенной на энергетической поверхности, в реальном пространстве происходит непрерывное изменение линий поля директора дефекта. Последнее обусловлено тем, что каждой точке поверхности соответствуют две непрерыв-

ные угловые функции  $\alpha_1(\theta, C)$  и  $\beta_1(\varphi, C_0)$ , определяющие для нее поле деформационных искажений. На рис. 4 этот процесс представлен для линии  $\mathcal{L}$ , соединяющей экстремумы энергетической поверхности вдоль сечения ее плоскостью  $C = 1$ . Согласно сказанному, линия  $\mathcal{L}$  представляет собой эволюционную траекторию системы, возникающую при изменении ее свободных параметров.

Векторное уравнение силовой линии  $\mathbf{n}(r) \times d\mathbf{r} = 0$  для пространственных состояний, соответствующих кривой  $\mathcal{L} (C = 1)$ , приводится к следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\cos \varphi}{\cos(\varphi + C_0)} \frac{d\rho}{\rho} - \frac{\sin \varphi}{\cos(\varphi + C_0)} d\varphi = \frac{dx_3}{x_3}, \\ \sin C_0 \frac{d\rho}{\rho} = \cos C_0 d\varphi. \end{cases} \quad (18)$$

Теперь рассмотрим, что происходит с векторным полем  $\mathbf{n}$  при изменении параметра  $C_0$  от 0 до  $\pi$ .

1.  $C_0 = 0$  (рис. 4а; рис. 3, точка  $\mathcal{A}$ ).

Полагая в системе (18)  $C_0 = 0$ , получим, что линии поля описываются функциями  $\varphi = A$ ,  $x_3 = B\rho$ , и представляют собой радиальную структуру.

2.  $0 < C_0 < \pi/2$  (рис. 4б; рис. 3, точка  $\mathcal{B}$ ).

Интегрируя уравнения системы (19), имеем

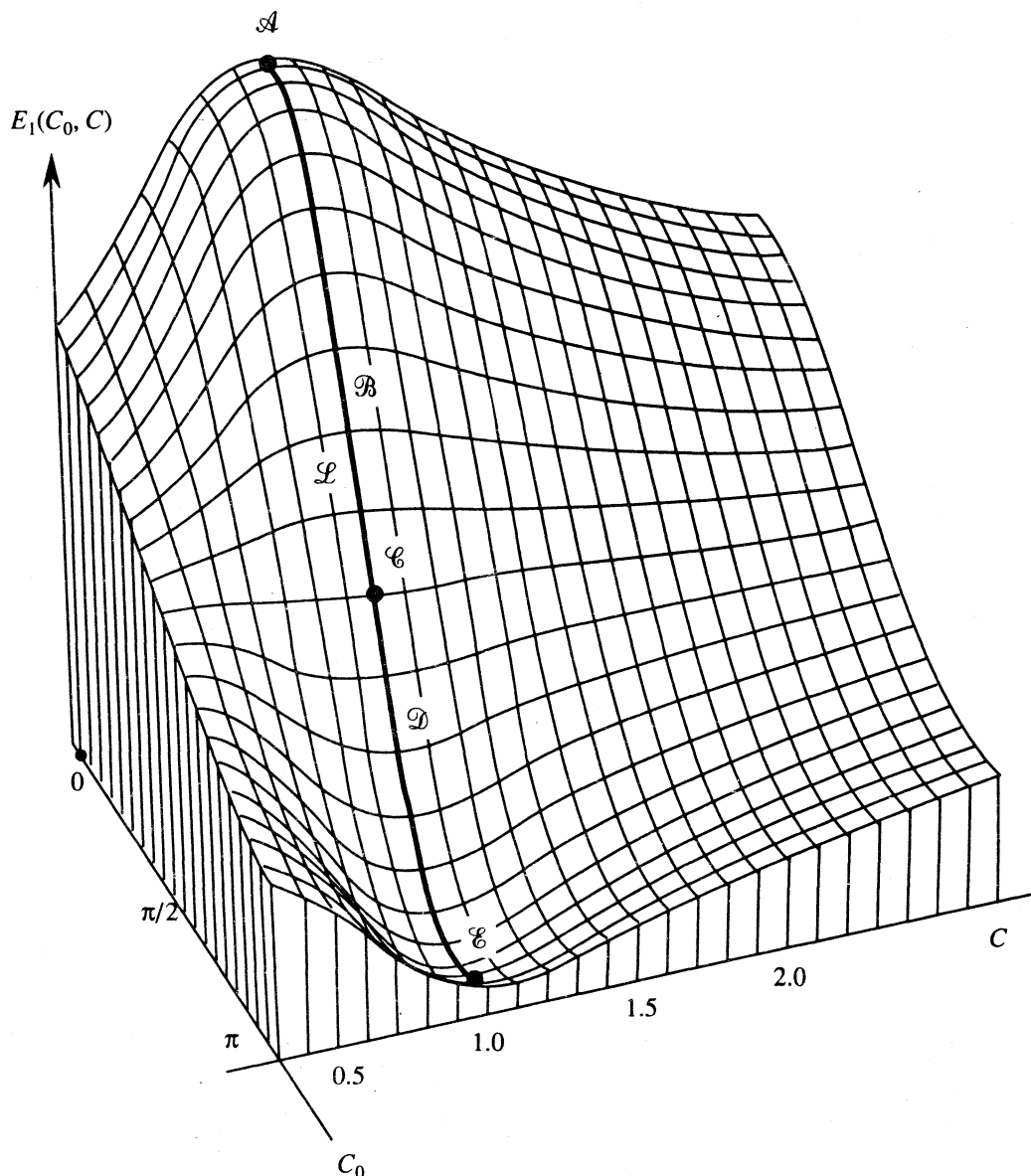
$$\rho = B \exp(\varphi \operatorname{ctg} C_0), \quad (19)$$

$$x_3 = A \exp(\varphi / \sin C_0). \quad (20)$$

Функция (19) описывает цилиндрическую поверхность, параллельную оси  $x_3$  с логарифмической спиралью в плоскости  $x_1x_2$ . Возрастание угла  $\varphi$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  приводит к бесконечному множеству оборотов радиус-вектора  $\rho$  вокруг начала координат против часовой стрелки и быстрому увеличению расстояния между витками. При этом, в соответствии с формулой (20), точка  $x_3$  движется по цилиндрической поверхности вверх, описывая пространственную спираль, которая представляет собой пространственную силовую линию дефекта. С одной стороны, эта кривая, бесконечное множество раз оборачиваясь вокруг оси  $x_3$ , быстро удаляется в бесконечность, а с другой – бесконечно приближается к началу координат, которое является асимптотической точкой как для плоской, так и для пространственной логарифмической спирали.

Следует отметить, что координатная плоскость  $(x_1x_2)$  представляет собой плоскость зеркальной симметрии дефекта, так как для функции (20) выполняется условие

$$x_3(A) = -x_3(-A)$$

Рис. 3. Энергетическая поверхность точечной сингулярности  $k_{+1}$ .

Последнее позволяет здесь и далее рассматривать структуру поля напряжений дефекта только в области пространства  $x_3 \geq 0$ .

3.  $C_0 = \pi/2$  (рис. 4в; рис. 3, точка  $\mathcal{C}$ ).

При  $C_0 \rightarrow \pi/2$  расстояние между витками логарифмической спирали уменьшается, и в пределе  $C_0 = \pi/2$  кривая вырождается в окружность  $\rho = B$ . Пространственная силовая линия расположена на круговом цилиндре и описывается функцией  $x_3 = Ae^\varphi$ . Эта линия при  $\varphi \rightarrow -\infty$  как угодно близко приближается к окружности, лежащей в основании цилиндра, а при  $\varphi \rightarrow +\infty$  — быстро уходит по его поверхности на бесконечность.

4.  $\pi/2 < C_0 < \pi$  (рис. 4г; рис. 3, точка  $\mathcal{D}$ ).

В этой области значений  $C_0$  векторные линии поля  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  также описываются соотношениями (19), (20). Однако, из-за того, что  $\cos C_0 < 0$ , логарифмическая спираль, в противоположность изображенной на рис. 4б, закручивается по часовой стрелке. Это же приводит к изменению расположения силовой линии на цилиндрической поверхности.

5.  $C_0 = \pi$  (рис. 4д; рис. 3, точка  $\mathcal{E}$ ).

В этом случае линии поля, согласно (18), описываются функциями  $\varphi = A$ ,  $x_3 = Br^{-1}$ . Сингулярная структура представляет собой гиперболический еж с осью аксиальной симметрии  $Ox_3$ .

Спектральная линия  $E_{-1}(C)$  соответствует такой же сингулярности, но с осью аксиальной

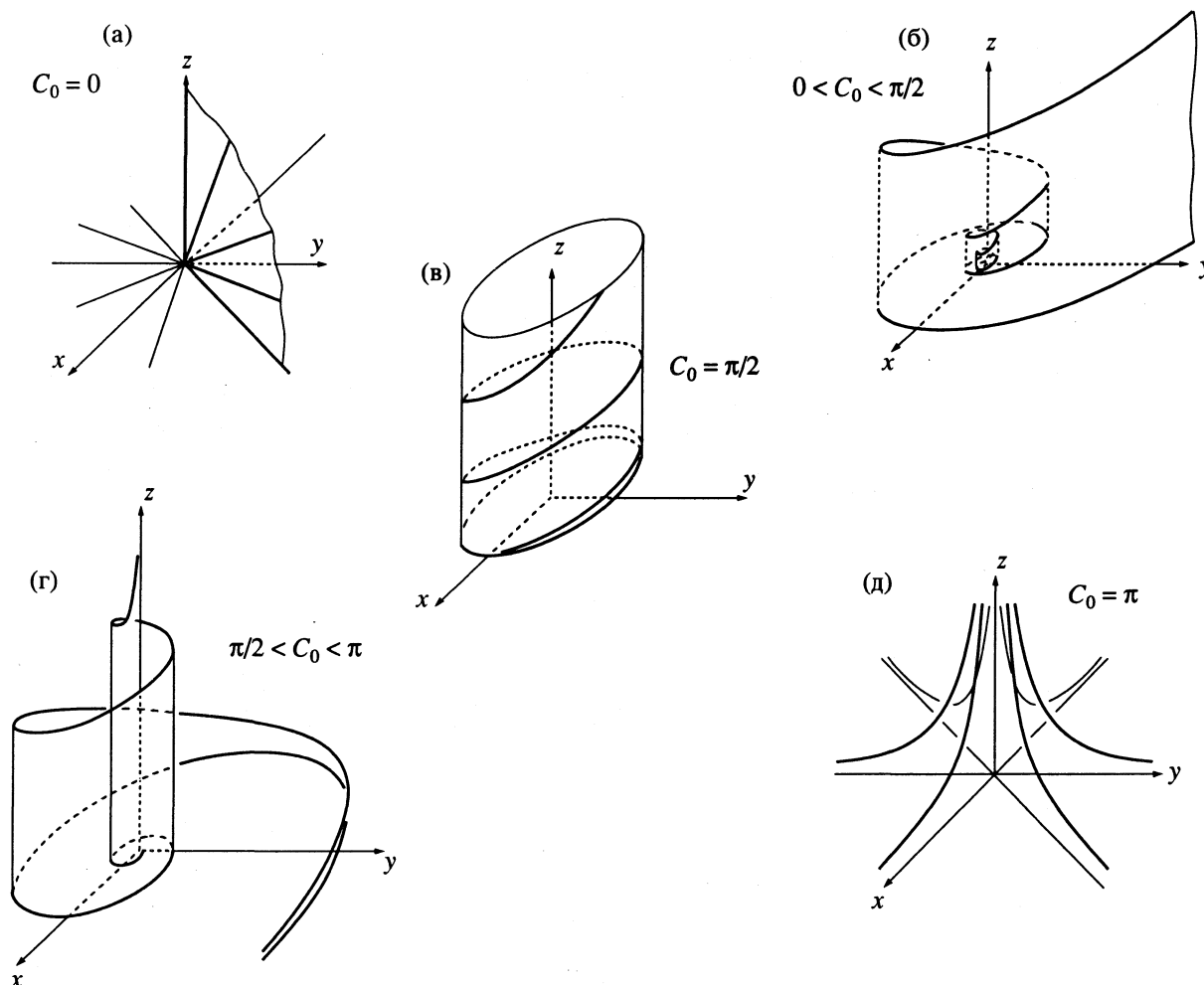


Рис. 4. Последовательные стадии структурного перехода “радиальный еж–гиперболический еж” при различных значениях управляющего параметра  $C_0$  для эволюционной траектории  $\mathcal{L}$  (рис. 3).

симметрии  $Ox_2$  ( $\alpha_{-1} = \theta$ ,  $\beta_{-1} = -\varphi$ ). Поворот любого из этих ежей на угол  $\pi/2$  вокруг оси  $Ox_1$  приводит к их взаимному преобразованию  $k_{\pm 1} \rightarrow k_{\mp 1}$ .

На рис. 4а, 4д представлены хорошо известные точечные дефекты радиального и гиперболического типов. Распределение силовых полей, изображенных на других рис. 4, также указывает на возможный характер соответствующих им сингулярностей. Так, на основании некоторого внешнего сходства силовых линий плоской дисклинации  $k_{-1}$ ,  $C_0 = \pi/2$  [1, 3] с распределением силовых линий на рис. 4в можно предположить, что и в этом случае вдоль оси  $Ox_3$  расположена дисклинация. Очевидно, что “подозрительными” являются и другие распределения силовых линий (рис. 4б, 4г).

Однако только из рассмотрения графического представления поля деформационных искажений в пространстве вокруг сингулярностей нельзя сделать определенные выводы о том, какие дефекты существуют в системе при заданных условиях. В связи с этим отметим, что дефектом

структуры является геометрическое место точек, для которых направление вектора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  не определено. В рассматриваемой выше схеме положение директора в пространстве определяется углами  $\alpha = \theta$  и  $\beta = \varphi + C_0$ . Представим их в декартовой системе координат

$$\alpha = \arccos \frac{x_3}{(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{1/2}}, \quad \beta = \operatorname{arctg} \frac{x_2}{x_1} + C_0.$$

Из этих формул следует, что для любых значений  $C_0$  угловая функция  $\beta$  не определена на оси  $Ox_3$ . Другая же угловая функция,  $\alpha$ , на всей этой оси (кроме точки  $x_3 = 0$ ) имеет определенные значения  $\alpha = 0$  или  $\alpha = \pi$ . Поэтому вырождение по углу  $\beta$  не влияет на значение векторной функции  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \equiv \{0, 0, \pm 1\}$  вдоль оси  $Ox_3$ , за исключением единственной точки, совпадающей с началом координат ( $x_i = 0, i = 1, 2, 3$ ), где не определена также и функция  $\alpha$ . Следовательно, распределение силовых линий на каждом из рис. 4 соответствует точеч-



ным дефектам, а преобразование радиального ежа в гиперболический, осуществляемое вдоль линии  $\mathcal{L}$  энергетической поверхности, происходит путем непрерывной деформации силовых линий без образования в системе других типов дефектов.

Таким образом, трансформация радиального ежа в гиперболический представляет собой энергетически выгодный непрерывный переход с изменением симметрии от сферической, через зеркальную относительно плоскости  $x_1x_2$ , до аксиальной. Этот переход происходит через последовательность спирально закрученных конфигураций с точечными сингулярностями и подобен экспериментально изученному в работе [8]. Структурная неустойчивость радиального ежа и существование подобных непрерывных переходов связаны с такими изменениями свободного параметра  $C_0$ , которые обуславливают релаксацию системы к наиболее выгодному равновесному состоянию. При этом изменение линий поля директора носит глобальный характер, т.е. происходит во всем объеме нематика.

В заключение отметим, что кроме рассмотренной выше точки касания  $\mathcal{E}$  энергетической поверхности  $k_{+1}$  и спектральной линии  $k_{-1}$  (рис. 2, 3), наличие которой приводит к возможности описанного выше перехода радиального ежа в гиперболический, существуют и другие общие по энергии точки, например, возникающие при пересечении спектральной линии  $E_{+2}(C)$  и полосы  $E_{+1}(C, C_0)$ , или при наложении рисунков 1 и 2. В связи с этим встает вопрос о возможности непрерывных переходов между соответствующими дефектами. По видимому, такие переходы происходить не могут.

Причина заключается в дискретности функций  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  относительно индекса  $k$ . Непрерывное изменение параметров  $C$  и  $C_0$  при различных значениях  $k$  не приводит к такому изменению силовых линий, чтобы в точках пересечения они преобразовывались друг в друга без разрывов. Однако этот вопрос, а также поведения сингулярностей в точках вырождения на спектральных кривых нуждается в более детальном анализе. Представляет также интерес изучение эволюции равновесных состояний поля директора дефектов  $k_{+1}$  вдоль других, отличных от кривой  $\mathcal{L}$ , эволюционных траекторий на энергетической поверхности  $E_{+1}(C, C_0)$ .

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 93-02-14725).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. С. 36 - 39.
2. Кушнарев С.В., Кушнарева Т.В., Першин В.К. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 994.
3. Chandrasekhar S., Ranganath G. // Adv. Phys. 1986. V. 35. № 6. P. 507.
4. Кушнарева Т.В., Кушнарев С.В., Першин В.К. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 519.
5. Cladis P.E., Kleman M. // J. Phys. (France). 1972. V. 33. № 5/6. P. 591.
6. Курик М.В., Лаврентович О.Д. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 154. № 3. С. 381.
7. Mermin N.D. // Rev. Mod. Phys. 1979. V. 51. № 3. P. 591.
8. Лаврентович О.Д., Терентьев Е.М. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 6. С. 2084.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ  
И ЖИДКОСТИ

УДК 532.783:547.572

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ИЗОМЕРНЫХ  
2-АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ *n*-МЕНТАНОНОВ  
И *n*-(4-МЕНТЕН)ОНА И ИХ СПОСОБНОСТЬ  
К “ЗАКРУЧИВАНИЮ” НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

© 1995 г. Л. А. Кутуля\*, С. Н. Ярмоленко\*\*, В. В. Ващенко\*,  
Л. В. Чепелева\*\*, Л. Д. Паценкер\*, О. А. Пономарев\*\*

\*Академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

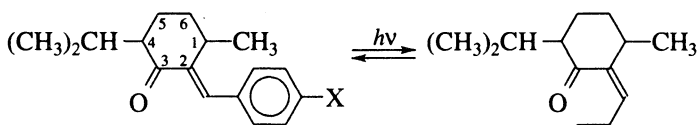
\*\*Харьковский государственный университет

Установлено, что эффективность индуцирования спирального упорядочения в нематической мезо-фазе хиральными *Z*-изомерами 2-арилиденпроизводных диастереомерных *n*-ментанонов и *n*-(4-ментен)она значительно понижена по сравнению с соответствующими *E*-структурами. Обнаружено изменение знака закручивающей способности и характера температурной зависимости шага индуцированной спирали. Выявленные различия интерпретированы на основе анализа особенностей молекулярной структуры исследованных хиральных добавок.

Изучение способности хиральных органических соединений индуцировать формирование спиральной надмолекулярной структуры при введении в нематическую мезофазу (способности к “закручиванию” нематической фазы) и ее зависимости от молекулярной структуры является одной из актуальных задач физикохимии жидкокристаллических (ЖК) систем [1, 2]. Исследование закручивающей способности систематических рядов  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов на основе (-)-ментона позволило установить ее зависимость от степени анизотричности молекул, анизотропии молекулярной поляризуемости и степени хираль-

ности [3, 4]. Уточнение роли этих факторов на различных типах хиральных структур, выяснение их взаимосвязи является важным как для понимания природы явления “закручивания” нематической фазы, так и для реализации направленного поиска хиральных компонентов ЖК-материалов.

В данной работе вопрос о влиянии молекулярной структуры хиральных соединений на закручивающую способность  $\beta$  рассмотрен на примере геометрических *E*- и *Z*-изомеров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов – производных диастереомерных *n*-ментан-3-онов (I - IV) и *n*-(4-ментен)-3-она (V, VI):

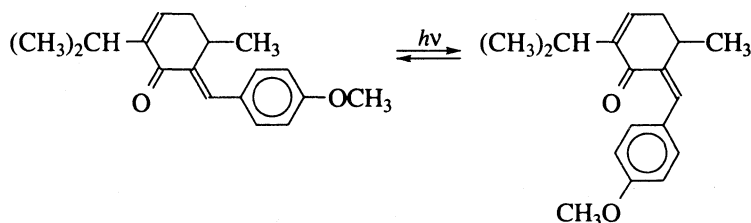


I – *E*-1R,4R-цис-изомеры  
X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Ia), OCH<sub>3</sub> (Iб),  
4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Iв);

III – *E*-1R,4S-транс-изомер  
X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

II – *Z*-1R,4R-цис-изомеры  
X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIa), OCH<sub>3</sub> (IIб),  
4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IIв);

IV – *Z*-1R,4S-транс-изомер  
X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;



V – *E*-1R-изомер

VI – *Z*-1R-изомер

Исследуемые соединения I - IV различаются расположением молекулярных фрагментов относительно двойной связи (*E*, *Z*), а также ориентацией алкильных заместителей в циклогексаноновом кольце (*цис*-, *транс*-диастереомеры). Наличие в молекулах этих соединений двух хиральных центров может усложнить анализ факторов, оказывающих влияние на их закручивающую способность. Поэтому нами изучены также соединения V и VI, у которых отсутствует один из хиральных центров (*C*<sup>4</sup>). Необходимая информация об особенностях пространственного и электронного строения исследуемых соединений получена нами на основе анализа комплекса спектральных характеристик, результатов конформационного анализа методом молекулярной механики и расчетных функций диссимметрии (ФД) как количественных характеристик хиральности молекул [5].

Исследование закручивающей способности *E*- и *Z*-изомерных структур представляет интерес также в связи с наблюдавшимся эффектом изменения при облучении оптических характеристик ЖК-систем, содержащих способные к *E-Z*-фотоизомеризации хиральные  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны [6, 7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения ряда I получены конденсацией (-)-ментона с соответствующими ароматическими альдегидами в суперосновной среде диметилсульфоксид-гидроксид калия по методике, описанной в работе [8]. Синтез соединений III и V описан в работах [9, 10]. Соединения IIa, IIb получены препаративной фотохимической изомеризацией соответственно соединений Ia, Ib: раствор 1 г исходного *E*-изомера в 300 мл октана облучали ртутной лампой (ДРШ-250, стеклянный светофильтр УФС-2) в течение 3 ч при перемешива-

нии, растворитель упаривали под вакуумом и выделяли *Z*-изомер дробной кристаллизацией из гексана (IIa) или октана (IIb). Температуры плавления и спектральные характеристики исследуемых соединений приведены в табл. 1.

Ультрафиолетовые спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord M40", инфракрасные спектры получали на спектрофотометре "Specord M80".

Состав фотостационарной смеси устанавливали методом жидкостной хроматографии на приборе "Миличром-4" (элюент ацетонитрил-вода, 3 : 1; сорбент Сепарон C<sub>18</sub>; аналитические длины волн соответствовали изобестическим точкам в УФ-спектрах исследуемых систем при облучении).

Измерения шага (*P*) индуцированной в ЖК-системах спирали, закручивающей способности и ее знака для соединений I, IIa, IIb, III, V проводили по методу Кано-Гранжана, как описано в работе [11].

Конформационные расчеты методом молекулярной механики выполнены с использованием силового поля MM2 с учетом  $\pi$ -электронного сопряжения [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для суждений об особенностях молекулярной структуры исследуемых хиральных соединений целесообразно проанализировать наблюдаемые закономерности изменения их спектральных характеристик и результаты конформационных расчетов. Изменения в ИК- и УФ-спектрах, сопровождающие процесс *E-Z*-фотоизомеризации при облучении растворов соединений ряда I (высокочастотный сдвиг полосы валентных колебаний карбонильной группы,  $\nu_{C=O}$ , гипсохромное смещение длинноволновой полосы  $\pi,\pi^*$ -поглощения

**Таблица 1.** Спектральные характеристики в октане, состав фотостационарной смеси и температуры плавления соединений I - VI ( $\alpha_\infty$  - доля исходного *E*-изомера в фотостационарной смеси)

Соединение	Конфигурация	$\nu_{max}, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{моль}^{-1} \text{л см}^{-1}$	$\nu_{C=O}, \text{cm}^{-1}$	$\alpha_\infty$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Ia	<i>E-цис</i>	33480	26100	1686	0.11	115 - 116
IIa	<i>Z-цис</i>	34780	23330	1698		44 - 45
Ib	<i>E-цис</i>	33580	17730	1685	0.11	114.5 - 115
IIb	<i>Z-цис</i>	35900	10870	1696		-
Iv	<i>E-цис</i>	32340	28710	1686	0.16	128 - 129
IIv	<i>Z-цис</i>	33820	26470	1698		92.5 - 93
III	<i>E-транс</i>	33280	26000	1686	0.09	93.5 - 94
IV	<i>Z-транс</i>	34900	23200	1701		-
V	<i>E</i>	31260	15960	1659*	0.20	135 - 136
VI	<i>Z</i>	30460	7200	1660*		-

\* Измерено в четыреххлористом углероде.

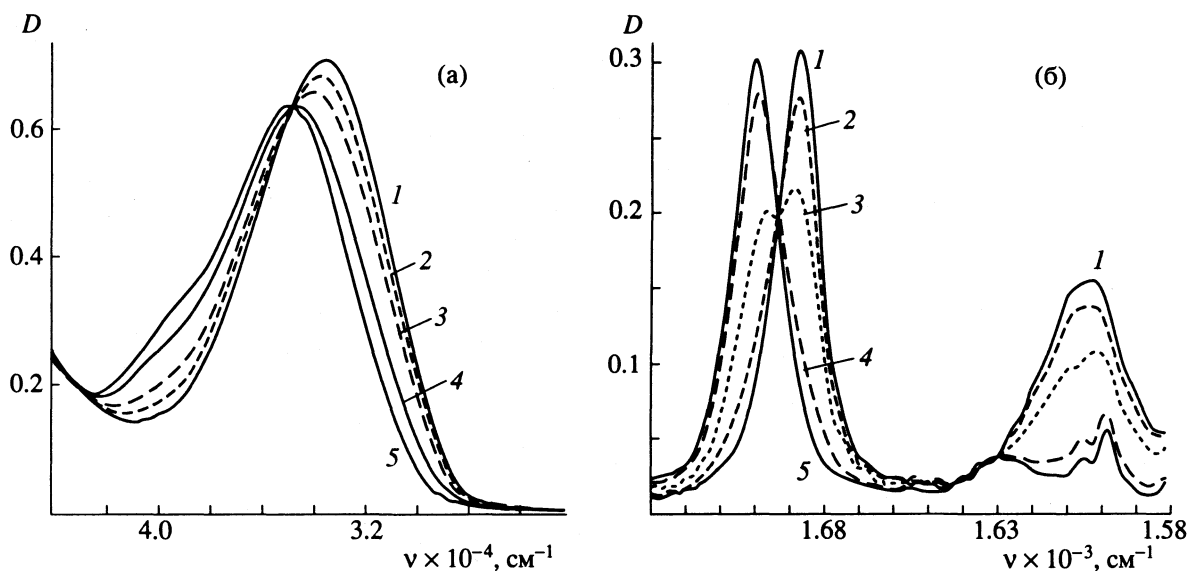


Рис. 1. УФ- (а) и ИК-спектры (б) поглощения соединения Ia в октане при облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 313 \text{ нм}$ ): 1 – исходный; 2 и 3 – при разных временах облучения; 4 – фотостационарной смеси; 5 – индивидуального *Z*-изомера IIa.

с некоторым понижением ее интенсивности), как и различия спектральных характеристик полученных *E*- и *Z*-изомеров Ia, Ib и IIa, IIb (рис. 1, табл. 1) в соответствии с традиционными представлениями [13, 14] должны быть интерпретированы как следствие более непланарного строения *Z*-форм по сравнению с исходными *E*-изомерами. Однако из данных работ [15, 16] следует, что уже исходные *E*-формы 2-арилиден-*n*-ментан-3-онов ряда I обладают существенно непланарным строением циннамоильного фрагмента.

Согласно расчетам методом молекулярной механики, *Z*-*цис*-диастереомеры ряда II, аналогично соответствующим *E*-формам, имеют предпочтительно кресловидную конформацию молекул с аксиальной метильной и экваториальной изопропильной группами (табл. 2). Скрученность еноновой группировки для каждой пары *E*- и *Z*-изомеров характеризуется примерно одинаковым значением торсионного угла  $\phi_1$ . Но в стирольном фрагменте *Z*-форм рассчитанный разворот бензольного кольца относительно плоскости этиленовой группировки даже заметно меньше ( $36^\circ - 39^\circ$  по сравнению с  $43^\circ - 51^\circ$ ). Так как особенности конформационного строения *E*-изомеров по данным расчетов хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа (РСА) [15], можно предположить, что такие расчеты достаточно точно отражают и структуру *Z*-форм.

В случае *транс*-диастереомеров *E*-форма III конформационно неоднородна: для нее равновероятны кресловидный конформер с аксиальными алкильными заместителями и одна из возможных *твист*-форм (табл. 2), которая реализуется и в кристаллической фазе этого соеди-

нения [9]. Важно то, что и в случае *транс*-диастереомеров, согласно данным РСА и конформационным расчетам, уже молекулы *E*-изомера соединения III характеризуются существенной непланарностью еноновой и стирольной группировок. Конформационная неоднородность соединения III, по-видимому, проявляется экспериментально в значительном уширении полосы  $\nu_{\text{C=O}}$  (рис. 2). При этом различие величин  $\nu_{\text{C=O}}$  его возможных конформеров не может быть связано с непланарностью енонового и стирольного фрагментов (см. значения  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , табл. 2). Для *Z*-изомера соединения IV энергетически существенно более выгодной является кресловидная конформация с экваториальными алкильными группами. Такое различие конформаций *E*- и *Z*-форм *транс*-диастереомеров III и IV хорошо согласуется с предположениями [8, 15] о том, что именно невалентные взаимодействия между арильной группировкой и фрагментом  $>\text{C}^1\text{HCH}_3$  у *E*-изомеров являются основной причиной предпочтительно аксиальной ориентации метильной группы. У *Z*-форм как *транс*-, так и *цис*-диастереомеров такие взаимодействия отсутствуют и конформации их молекул становятся аналогичными таковым для незамещенных (-)-ментона и (+)-изоментона<sup>1</sup>. Спектральные проявления *E*-*Z*-изомеризации у *транс*-диастереомеров III и IV аналогичны таковым для *цис*-изомеров I и II (табл. 1).

<sup>1</sup> Согласно нашим расчетам, значение  $E_{\text{ст}}$  кресловидного конформера ментона с экваториальными алкилами на 2.5 ккал/моль ниже, чем с аксиальными; в случае изоментона конформация с аксиальной метильной и экваториальной изопропильной группами несколько предпочтительнее по сравнению с инвертной ( $\Delta E_{\text{ст}} = 0.3 \text{ ккал/моль}$ ).

Таблица 2. Энергии наиболее устойчивых конформеров соединений I - VI и их некоторые геометрические параметры по данным расчетов методом молекулярной механики

Соединение	Конфигурация	Конформация	Ориентация алкилов		Энергетические параметры, ккал/моль						$\Phi_1$	$\Phi_2$
			Me	<i>i</i> -Pr	$E_{ст}$	$E_{деф}$	$E_{тор}$	$E_{ВВ}$	$-\Delta H_{обр}$	$E_{напр}$		
Ia	<i>E</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	46.3	3.5	29.4	12.1	12.6	41.4	56	51
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	48.7	2.6	32.3	12.7	9.5	43.9	-37	-55
IIa	<i>Z</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	45.7	3.2	29.5	11.5	13.1	40.9	53	39
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	48.4	3.2	31.8	11.8	10.5	43.7	-40	-51
Iб	<i>E</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	35.2	5.0	19.2	9.5	74.1	28.3	54	43
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	38.0	3.9	22.3	10.2	71.1	31.0	-40	-50
IIб	<i>Z</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	35.1	4.3	19.6	9.1	75.1	28.1	53	36
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	37.6	4.0	22.4	9.1	72.8	30.6	-40	-52
Iв	<i>E</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	50.0	4.6	30.5	13.5	52.8	43.0	56	51
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	52.5	3.7	33.3	14.1	49.8	45.5	-38	-54
IIв	<i>Z</i> -цис	кресло	<i>a</i>	<i>e</i>	49.6	4.4	30.4	13.0	52.8	42.6	52	38
		твист	<i>a</i>	<i>a</i>	52.3	4.2	33.1	13.0	50.5	45.3	-40	-52
III	<i>E</i> -транс	кресло	<i>a</i>	<i>a</i>	47.2	3.0	32.1	11.1	11.6	42.4	51	-55
		твист	<i>a</i>	<i>e</i>	47.2	2.4	32.4	12.5	11.2	42.4	43	-57
IV	<i>Z</i> -транс	кресло	<i>e</i>	<i>e</i>	45.9	3.7	28.8	11.8	12.9	41.1	-55	-41
		твист	<i>e</i>	<i>a</i>	47.2	2.6	31.5	11.7	11.7	42.4	47	41
V	<i>E</i>	софа	<i>a</i>	-	32.5	3.9	17.7	10.3	39.9	27.2	33	46
		софа	<i>e</i>	-	35.3	5.4	19.3	10.0	36.0	30.0	-33	-87
VI	<i>Z</i>	софа	<i>a</i>	-	33.0	3.9	18.4	9.7	40.6	28.1	40	37
		софа	<i>e</i>	-	33.3	4.4	18.0	10.0	41.2	28.1	-42	-40

Обозначения: *a* – аксиальная (кресло) или псевдоаксиальная (твист), *e* – экваториальная (кресло) или псевдоэкваториальная (твист);  $E_{ст}$ ,  $E_{деф}$ ,  $E_{тор}$ ,  $E_{ВВ}$ ,  $E_{напр}$  – энергии стерическая, напряжения валентных и торсионных углов, ван-дер-ваальсового расталкивания и напряжения цикла соответственно;  $\Delta H_{обр}$  – энтальпия образования конформеров;  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – торсионные углы в еноновом и стирольном фрагментах молекул.

В отличие от *цис*- и *транс*-диастереомеров I - IV, фотоизомеризация соединения V не сопровождается заметными изменениями значений  $\nu_{C=O}$ . В электронных спектрах поглощения положение длинноволновой  $\pi, \pi^*$ -полосы при *E-Z*-изомеризации также не изменяется, наблюдается лишь существенное понижение ее интенсивности (табл. 1). Такие спектральные эффекты аналогичны соответствующим проявлениям *E-Z*-изомеризации ароматических  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов [14]. Значительное понижение частоты  $\nu_{C=O}$  у соединений V и VI по сравнению с соединениями I - IV, несомненно, можно связать с влиянием эндоциклической двойной связи в *s-транс*-ориентации к карбонильной группе [13].

Сопоставление данных о молекулярной структуре исследуемых *E*- и *Z*-изомеров (РСА и молекулярная механика) позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемые спектральные различия этих изомерных структур не могут быть в полной мере обусловлены различной степенью непланарности циннамоильного фрагмента. Ес-

тественно связывать их с основным структурным отличием *E*- и *Z*-изомеров – различным взаимным расположением карбонильной и арильной группировок и, соответственно, с возможным проявлением в *Z*-формах взаимодействия этих групп через пространство (эффект поля).

Проявления эффекта поля заместителя на деполаризацию карбонильной группы (повышение  $\nu_{C=O}$ ) рассматривались ранее на ряде структур:  $\alpha$ -галогенциклогексанолах и  $\alpha$ -галогенкетостероидах, *орто*-замещенных бензальдегидах, ацетофенолах [17] и бензоатах холестерина [18]. Деполаризация карбонильной группы в *Z*-изомерах II, IV практически параллельно ориентированным диполем связи  $(=)C^{\delta+}-C^{\delta-}(ar)$ , а также, по-видимому, за счет взаимодействия орбиталей кислородного атома с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца и может быть основным фактором повышения частоты  $\nu_{C=O}$  по сравнению с *E*-формами. Таким образом, на примере исследуемых в данной работе арилиденпроизводных оказалась возможным наблюдать проявление эффекта влияния

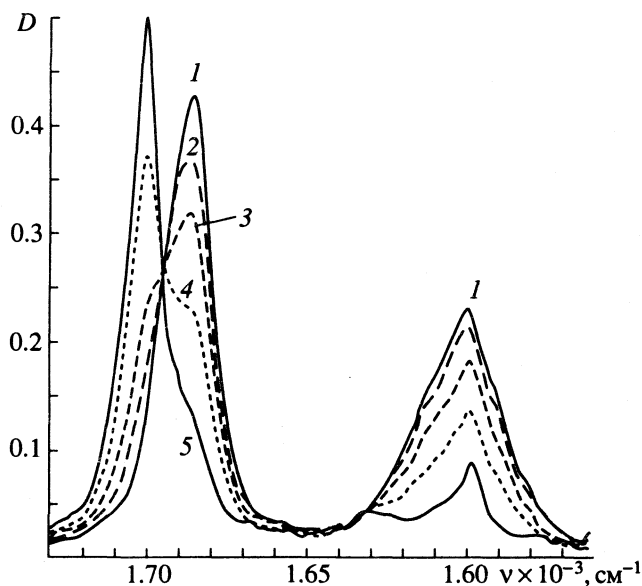


Рис. 2. Изменения в ИК-спектрах поглощения соединения III в октано при разных временах облучения ультрафиолетовым светом: 1 – исходный; 2, 3 и 4 – при разных временах облучения; 5 – фотостационарной смеси.

поля арильной группировки на поляризацию карбонильной группы.

Еще одним важным проявлением взаимодействия группы С=О с арильным фрагментом через пространство является существенное снижение

интенсивности валентных колебаний  $\nu_{C=O}$  и арильного поглощения Z-изомеров в области  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 1б, 2). Это указывает на изменение в Z-формах, по сравнению с E-изомерами, характера распределения электронной плотности в арилиденной группировке, уменьшение ее поляризации карбонильной группой. Такое различие в электронном строении E- и Z-изомеров, в свою очередь, может приводить к изменению эффективности межмолекулярных взаимодействий этих хиральных добавок (ХД) с нематической средой и отразиться в определенной мере на способности к “закручиванию” мезофазы. Однако дать количественную оценку влияния этих впервые обсуждаемых в данной работе эффектов не представляется возможным.

В табл. 3 приведены значения закручивающей способности  $\beta$  ряда исследованных E-изомеров (I, III, V) и выделенных в виде индивидуальных веществ соответствующих Z-форм (IIa, IIв) в нематических растворителях 4-метоксибензилиден-4'-(n-бутил)анилине (МББА) и 4-пентил-4'-цианобифениле (5ЦБ). Из представленных данных видно значительное понижение способности к “закручиванию” нематической мезофазы при переходе от E-структур к их Z-изомерам, для которых величины  $|\beta|$  либо близки к нулю (IIa, IIв в 5ЦБ), либо даже меняют знак (IIa, IIв в МББА).

Такое значительное различие закручивающей способности E- и Z-изомеров приведет к увеличению шага спирали (P) в индуцированных холесте-

Таблица 3. Закручивающая способность, расчетные функции диссимметрии и некоторые геометрические параметры соединений I - VI

Соединения	Конфигурация	$\beta$ , $\text{мкм}^{-1}$ мол. доли $^{-1}$		Функции диссимметрии				Анизометрия	$\gamma$
		МББА	5ЦБ	$\Phi D^M$	$\Phi D_Z^M$	$\Phi D^R$	$\Phi D_Z^R$		
Ia	E-цис	$-41.9 \pm 1.4$	$-36.9 \pm 0.6$	11695	25874	4024	8597	2.6	12
IIa	Z-цис	$+8.8 \pm 0.3$	$-1.1 \pm 0.2$	10140	20140	3550	6820	1.6	19
Iб	E-цис	$-30.5 \pm 1.1$	$-27.8 \pm 0.4$	7710	15990	2536	5004	2.3	12
IIб	Z-цис	–	–	6750	12153	2272	3897	1.5	25
Iв	E-цис	$-49.7 \pm 2.2$	$-40.1 \pm 2.4$	15186	35586	4876	10852	3.3	9
IIв	Z-цис	$+15.1 \pm 0.7$	0	13310	28790	4339	8904	1.7	16
III*	E-транс	–	$-39.8 \pm 1.6$	11450	22860	3875	7490	2.5	12
				11320	23590	3865	7760	3.0	8
IV	Z-транс	–	–6.5	9940	19685	3460	6660	1.6	21
V	E	$-28.0 \pm 0.6$	$-18.8 \pm 0.8$	7470	15440	2470	4820	2.3	11
VI**	Z	–	~0	6610	11290	2210	3545	1.4	25
				6530	10820	2190	3390	1.3	22

Примечание.  $\Phi D^M$  и  $\Phi D^R$  характеризуют диссимметрию распределения в молекулах исследуемых соединений атомных масс и атомных рефракций соответственно;  $\Phi D_Z^M$  и  $\Phi D_Z^R$  – характеризуют диссимметрию молекул относительно длинных осей инерции и поляризуемости [4];  $\gamma$  – угол между осями p и i (рис. 4), град.

\* Приведены значения функции диссимметрии и геометрических параметров для равновероятных кресловидной и твист-конформаций; \*\* – для конформаций с псевдоаксиальной и псевдоэкваториальной метильной группой.

рических ЖК-системах при облучении (рис. 3). При больших временах облучения достигается фотостационарное состояние, для которого закручивание ( $P^{-1}$ ) определяется концентрациями изомеров ( $c_E$  и  $c_Z$ ) и их величинами  $\beta$ :

$$P^{-1} = \beta_E c_E + \beta_Z c_Z.$$

Оказалось, что для фотостационарной смеси Ia и IIa в 5ЦБ полученное с использованием этого уравнения соотношение изомеров ( $c_E/c_Z = 14/86$ ) хорошо согласуется с данными жидкостной хроматографии и УФ-спектров для фотостационарного состояния в ацетонитриле [7]. Это позволило на основе состава фотостационарной смеси в растворах и соответствующих данных  $P^{-1}$  в 5ЦБ оценить значения  $\beta$  для не выделенных препаративно Z-форм IV и VI (табл. 3).

Таким образом, значительное различие закручивающей способности геометрических E- и Z-изомеров является общей закономерностью для исследованного ряда  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов.

Ранее [4] было показано, что значения  $|\beta|$  ряда структурно подобных 2-арилденпроизводных *цис*-*n*-ментан-3-она, 4-бром-*цис*-*n*-ментан-3-она и *n*-(4-ментен)-3-она с E-конфигурацией циннамольного фрагмента коррелируют с расчетными функциями диссимметрии (ФД) как количественными характеристиками хиральности молекул<sup>2</sup>. Однако из табл. 3 видно, что соответствующие значения ФД<sub>i</sub> для Z-изомеров лишь в 1.1 - 1.4 раза ниже, чем для соответствующих E-форм и, таким образом, в полной мере не описывают наблюдаемое значительное понижение величин  $|\beta_Z|$ .

Анализ закономерностей изменения закручивающей способности в систематическом ряду 2-арилденпроизводных E-ряда на основе (-)-ментона [3] показал, что важным фактором проявления высокой закручивающей способности является наличие в молекулах ХД достаточно анизометричного высоко поляризуемого  $\pi$ -электронного фрагмента, обеспечивающего эффективное хиральное дисперсионное взаимодействие с нематической средой. С другой стороны, наличие в этих молекулах ортогонального к  $\pi$ -системе метильного заместителя у хирального центра C<sup>1</sup> обуславливает специфическое межмолекулярное стерическое отталкивание, приводящее к формированию надмолекулярной спирали определенного знака. Дальнейшему уточнению этих представлений может способствовать обнаруженное в данной работе значительное различие закручивающей способности E- и Z-изомеров I - VI, отличающихся относительным пространственным расположением высоко поляризуемой  $\pi$ -элек-

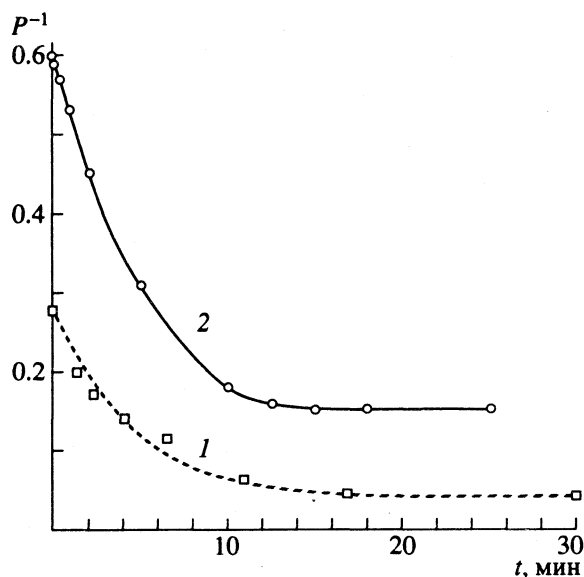


Рис. 3. Изменение "закручивания"  $P^{-1}$  в ЖК-системах 5ЦБ-Ia (1) и 5ЦБ-IIa (2) при облучении светом ртутной лампы ( $\lambda_{\text{возб}} = 366$  нм).

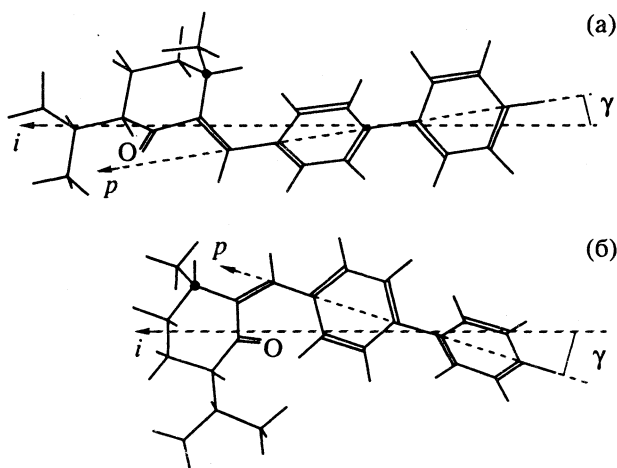


Рис. 4. Ориентация длинной оси инерции ( $i$ ) и оси  $\pi$ -электронного фрагмента ( $p$ ) в молекулах E-изомера Ia (а) и Z-изомера IIa (б).

тронной арилденной группировки и хирального алициклического фрагмента.

Переход от E- к Z-структурам приводит к понижению степени анизометрии и изменению формы молекул (рис. 4). В табл. 3 приведены количественные оценки степени анизометричности молекул исследуемых ХД как отношения их длинной оси инерции [5] к более длинной из двух коротких осей. Эти оценки показывают, что анизометричность молекул Z-изомеров в 1.5 - 1.9 раз ниже, чем для E-форм. Одновременно в Z-структурах уменьшается протяженность фрагмента  $\pi$ -системы, ориентированного вдоль длинной молекулярной оси (арилденная группировка по

<sup>2</sup> Авторы признательны В.Е. Кузьмину и Д.В. Позигуну за предоставление программы расчета функций диссимметрии.

сравнению с более протяженной циннамоильной в *E*-изомерах). Это может обуславливать снижение анизотропии молекулярной поляризуемости *Z*-форм и, как следствие, ослабление их дисперсионного взаимодействия с нематическим окружением. Несомненно, указанные структурные факторы вносят существенный вклад в наблюдаемую закономерность снижения величин  $|\beta|$  *Z*-изомеров по сравнению с *E*-формами. Вместе с тем их учета (как и различий ФД) самого по себе недостаточно для объяснения значительного количественного различия закручивающей способности *E*- и *Z*-структур. Это следует хотя бы из того, что в ряду *E*-изомеров I изменения степени анизометричности молекул практически такого же порядка, как и при переходе к соответствующим *Z*-изомерам II, сопровождаются гораздо более слабым изменением значений  $\beta$  (табл. 3, соединения Ia, Ib и IIa, IIb).

Из сопоставления значений  $\beta$  ряда *E*-изомеров (Ia и III, Ib и V, табл. 3) следует, что изменение конфигурации хирального центра C<sup>4</sup>, как и его элиминирование в соединении V, сравнительно слабо отражается на закручивающей способности. Из этого можно сделать вывод, что на эффективность и знак "закручивания" нематической мезофазы исследуемыми хиральными  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами влияет, в первую очередь, ориентация заместителей у хирального центра C<sup>1</sup>.

Анализ особенностей пространственного строения исследуемых геометрических изомеров позволил выявить еще одно их различие, связанное с ориентацией  $\pi$ -электронной системы относительно длинной молекулярной оси (длинной оси инерции, рис. 4). В *E*-изомерах ось *p* циннамоильного фрагмента<sup>3</sup> ориентирована практически вдоль длинной оси инерции, образуя с ней относительно малый угол  $\gamma$  (табл. 3). При этом во всех *E*-структурах (как *цис*-, так и *транс*-диастереомеров) аксиальная или псевдоаксиальная метильная группа расположена по одну сторону от длинных осей инерции и поляризуемости. В *Z*-изомерах ситуация иная. Направления осей *p* и *i* (анизотропии поляризуемости и длинной оси инерции) существенно различаются (угол  $\gamma$ , табл. 3), а ортогональная группа СН<sub>3</sub> оказывается расположенной по разные стороны от этих двух осей. Если исходить из представлений о тенденции молекул ХД ориентационно упорядочиваться в мезофазе [19], то можно предположить важное значение указанного структурного различия *E*- и *Z*-изомеров на их поведение в ЖК-системах.

Для хиральных молекул с несоосностью длинных осей эллипсоидов инерции и поляризуемости (*i* и *p*, рис. 4) возможны две ситуации их соответствующей ориентации относительно длинных

осей молекул нематика. В ЖК-системах с хиральными добавками *E*-ряда при двух различных ориентациях молекулярных осей компонентов хирализующее воздействие аксиальной метильной группы, обуславливающей, главным образом, стерическое отталкивание и разворот молекул нематика относительно соответствующей оси ХД, согласованно по направленности. В случае *Z*-форм, как нам представляется, реализация двух различных взаимных ориентаций молекул нематика и добавки (приблизительно вдоль оси *i* или *p*) по существу означает возникновение в мезофазе микроскопических локальных областей с противоположным закручиванием. Следствием этого может быть низкое статистическое "закручивание" мезофазы и даже изменение знака индуцированной спирали, что и наблюдается экспериментально (табл. 3).

Необходимо учитывать возможность проявления еще одного до настоящего времени недостаточно изученного фактора [11], обуславливающего различия закручивания в исследуемых ЖК-системах. Действие этого фактора, связанного с особенностями формы молекул, можно представить как изменение шага индуцированной спирали вследствие вызываемого ХД изменения ближнего ориентационного порядка. В работе [19] показано, что разупорядочивающее влияние в мезофазе ХД систематического ряда *E*-изомеров 2-арилиденпроизводных *n*-ментан- и *n*-(4-ментен)-3-онов значительно возрастает с уменьшением анизометрии и анизотропии их молекулярной поляризуемости. Принимая во внимание особенности формы молекул *Z*-изомеров, естественно считать, что эти ХД также оказывают сильный разупорядочивающий эффект. В свою очередь, значительное нарушение ближнего ориентационного порядка в нематике понижает его способность "воспринимать" хирализующее влияние ХД и в итоге ведет к снижению статистического закручивания. Определенным критерием проявления такого эффекта в исследуемых ЖК-растворах является характер температурной зависимости шага спирали. Так, для систем, включающих *E*-изомеры, мы наблюдали тривиальное понижение величин *P* с ростом температуры, обусловленное некоторым понижением параметра порядка и связанным с этим уменьшением упругих констант ЖК [20]. Напротив, в системе с хиральной добавкой *Z*-ряда IIb мы обнаружили увеличение шага спирали с повышением температуры. По-видимому, в данном случае ближнее разупорядочивающее действие добавки растет с температурой сильнее, чем вызванное тем же понижением параметра порядка уменьшение упругих констант. Макроскопическим результатом такого влияния недостаточно анизометричных хиральных добавок *Z*-типа на ближний порядок является тенден-

<sup>3</sup> Мы принимали во всех случаях направление оси *p* вдоль оси 1-4 бензольного кольца, как показано на рис. 4.



ция к раскрутке индуцированной холестерической спирали с повышением температуры.

Таким образом, резкое снижение и изменение знака закручивающей способности *Z*-изомеров, по сравнению с *E*-формами, различный характер температурной зависимости индуцированной ими спирали являются следствием влияния сложной совокупности взаимосвязанных структурных факторов: различий степени анизотричности и анизотропии поляризуемости молекул, различного расположения аксиального метильного заместителя у хирального центра  $C^1$  относительно длинной оси инерции и оси  $\pi$ -электронного фрагмента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solladie G., Zimmermann R.G. // *Angew. Chem.* 1984. В. 96. С. 335.
2. Gottarelli G., Spada G.P. // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. V. 123. P. 127.
3. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Хандримайлова Т.В. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. № 5. С. 1234.
4. Kutulya L.A., Kuzmin V.E., Stelmakh J.B. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* 1992. V. 5. № 5. P. 308.
5. Kuzmin V.E., Stelmakh I.B., Bekker M.B., Pozigun D.V. // *Ibid.* 1992. V. 5. № 5. P. 295.
6. Vinogradov V., Khizhnyak A., Kutulya L. et al. // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 1990. V. 192. P. 273.
7. Yarmolenko S.N., Kutulya L.A., Vashchenko V.V., Chepeleva L.V. // *Liquid Cryst.* 1994. V. 16. P. 877.
8. Кутуля Л.А. Дис. ... докт. хим. наук. Харьков, 1992. 461 с.
9. Кутуля Л.А., Кузнецов В.П., Паценкер Л.Д. и др. // *Кристаллография.* 1994. Т. 39. № 5.
10. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Пивненко Н.С. и др. // *Журн. орган. химии.* 1988. Т. 24. № 8. С. 1671.
11. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н. и др. // *Кристаллография.* 1993. Т. 38. № 1. С. 183.
12. Allinger N.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 8127.
13. Erskine R.L., Waight E.S. // *J. Chem. Soc.* 1960. P. 3425.
14. Митина В.Г., Рейнхардт М., Лаврушин В.Ф. // *Журн. общ. химии.* 1980. Т. 50. № 1. С. 134.
15. Кулишов В.И., Кутуля Л.А., Кузьмин В.Е. и др. // Там же. 1991. Т. 61. № 1. С. 155.
16. Кутуля Л.А., Пивненко Н.С., Немченко И.Б. и др. // Там же. 1987. Т. 57. № 2. С. 397.
17. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
18. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Хандримайлова Т.В. и др. // *Журн. общ. химии.* 1986. Т. 56. № 2. С. 462.
19. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Олейник С.С. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. № 5. С. 1242.
20. Lisetski L.N., Tolmachev A.V. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 5. P. 877.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ  
И ЖИДКОСТИ

УДК 577+547/632.783

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ  
СОЕДИНЕНИЙ – ДИСКОГЕНОВ ИЗ РЯДА  
ПОЛИЗАМЕЩЕННОЙ АРОМАТИКИ

© 1995 г. О. Б. Аكوпова, Л. В. Жукова, Л. С. Шабышев

Ивановский государственный университет

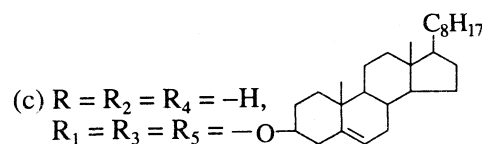
Проведен расчет и анализ молекулярных параметров синтезированной нами и другими авторами новой серии полизамещенных ароматических соединений – дискогенов, где радикалами являются алкильные цепи, присоединенные через гетероатомы –O–, –O(O)C–, –NH– к центральному фрагменту (варьировались длина и число углеводородных цепей, положение заместителей, плотность окружения центрального фрагмента периферийными заместителями). Построены гистограммы распределения соединений с дискофазой и без нее по молекулярно-массовому параметру  $M_m$  и по приведенному молекулярно-массовому параметру  $M_m K_3 = M_{m, пр}$ . Проведен расчет молекулярно-массовых параметров для серии гипотетических структур дискообразных молекул. По значениям  $M_{m, пр}$  отобраны молекулярные структуры, у которых наиболее вероятно ожидать появления дискофазы. Часть из них синтезирована и исследована на мезоморфизм. Обсуждена предсказательная сила вводимых молекулярных параметров.

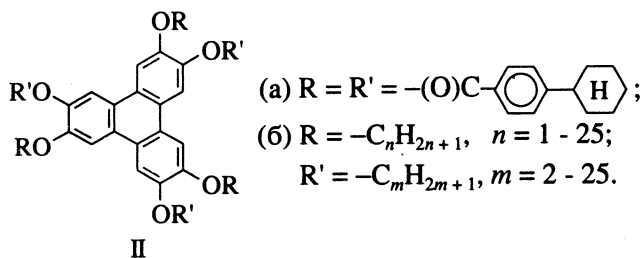
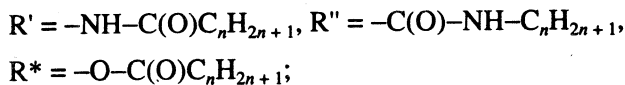
Создание новых молекулярных структур, обладающих дискотическим мезоморфизмом, связано с большим объемом синтетических работ. Поэтому актуальна разработка критериев, позволяющих до проведения опыта решить, будут ли новые молекулярные структуры формировать дискофазу. Такой подход получил развитие в работах [1 - 6].

Авторами работы [6] на основе анализа молекулярного строения 200 мезоморфных и немезоморфных структур введены количественные критерии мезогенности соединений-дискогенов. Это геометрические параметры  $K_c$  и  $K_p$ , первый из которых определяется как отношение длины центральной части молекулы к ее ширине с учетом линейного размера прилегающего к центру гетероатома, второй рассчитывается как отношение длины центральной части молекулы к удвоенной длине концевых групп в предположении, что углеводородные радикалы находятся в *транс*-конформации. Параметры  $M_m$  (молекулярно-массовый параметр) – отношение массы центральной части молекулы, включая гетероатом, к сумме молекулярных масс боковых заместителей;  $K_3$  (параметр замещения) – отношение числа замещенных мест к общему возможному числу заместителей. С целью расширения областей применимости введенных молекулярных параметров и пополнения банка молекулярных структур – потенциальных дискогенов – в данной работе проведен расчет молекулярных параметров уже известных соединений – дискогенов Ia - In и гипотетических молекулярных структур Ip - Ic, IIa, IIб.

Молекулярные структуры исследуемой выборки соединений приведены ниже:

- (a)  $R = R_3 = R'$ ,  
 $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R^*$ ;  
(б)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_1 = -CH_3$ ,  
 $R_3 = R_4 = R_5 = -H$ ;  
(в)  $R = R_2 = R_4 = R''$ ,  $R_1 = R_3 = R_5 = -H$ ;  
(г)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_4 = -H$ ,  $R_1 = R_3 = R_5 = -CH_3$ ;  
(д)  $R = R_2 = R_4 = R'$ ,  $R_1 = R_3 = R_5 = -CH_3$ ;  
(е)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_3 = R^*$ ,  $R_1 = R_4 = R_5 = -CH_3$ ;  
(ж)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_1 = R_3 = R^*$ ,  $R_4 = R_5 = -H$ ;  
(з)  $R = R_2 = R''$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = -H$ ;  
(и)  $R = R_3 = R''$ ,  $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = -H$ ;  
(к)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_1 = R_5 = -CH_3$ ,  $R_3 = R_4 = -H$ ;  
(л)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_3 = -CH_3$ ,  $R_1 = R_4 = R_5 = -H$ ;  
(м)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_1 = R_3 = -CH_3$ ,  $R_4 = R_5 = -H$ ;  
(н)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_3 = R_5 = -CH_3$ ,  $R_1 = R_4 = -H$ ;  
(о)  $R = R_2 = R'$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = -CH_3$ ;  
(п)  $R = R_3 = -OH$ ,  
 $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = -OC(O)(CH_2)_m C(O)OC_n H_{2n+1}$ ,  
 $m = 0 - 4$ ,  $n = 1 - 8$ ;  
(р)  $R = R_3 = -OH$ ,  
 $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = OC(O)(CH_2)_n - C_6H_5$ ,  $n = 0 - 8$ ;





Данные по мезоморфизму производных Ia - In взяты из [7 - 9]; для этих соединений параметр  $K_{ц} = 1$ , молекулярно-массовый параметр меняется в пределах от 0.1 до 1.3, параметр  $K_3$  меняется от 0.3 до 1.

Анализ гистограмм, построенных по параметру  $M_m$  отдельно для мезоморфных и немезоморфных представителей указанного ряда соединений (рис. 1), показал, что затруднительно отличить по этому параметру мезогенные структуры от немезогенных. Гистограммы, построенные по приведенному молекулярно-массовому параметру  $M_{м. пр} = M_m K_3$  (рис. 2), позволяют разделить исследуемую выборку соединений на два класса: дискогены и недискогены. Рассчитав процентное содержание молекулярных структур с заданными значениями  $M_{м. пр}$  и построив графическую зависимость (рис. 3), можно прийти к выводу, что для молекулярных структур с параметром  $M_{м. пр}$ , лежащим в интервале от 0.1 до 1, вероятность появления дискофазы  $>0.5$ , тогда как для немезогенных структур в этой области наблюдается минимум. Таким образом, для новой выборки соединений-дискогенов (всего анализировалось 134 соединения) показано, что, используя значения приведенного молекулярно-массового параметра, можно с вероятностью  $>50\%$  решать вопрос о появлении у них дискофазы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по молекулярным параметрам, приведенным для 200 мезогенных и немезогенных структур в работе [6]. Затем были рассмотрены 760 новых структур, описываемых формулами Ip - Is и Pa, Pb, рассчитаны их молекулярные параметры  $K_{ц}$ ,  $M_m$  и  $M_{м. пр}$ . Параметр  $K_{ц}$  у всех рассматриваемых соединений равен единице. Данные по приведенному молекулярно-массовому параметру сведены в табл. 1 и 2. Указаны значения  $M_{м. пр}$  для тех структур, у которых наиболее вероятно возникновение дискофазы или которые синтезированы и изучены нами в этом отношении.

Синтез соединений Ip, Ir проводили по методике [10], соединение Pa синтезировали по [11], Pb - по [12, 13]. Данные по элементному анализу, идентификации и физико-химическим характери-

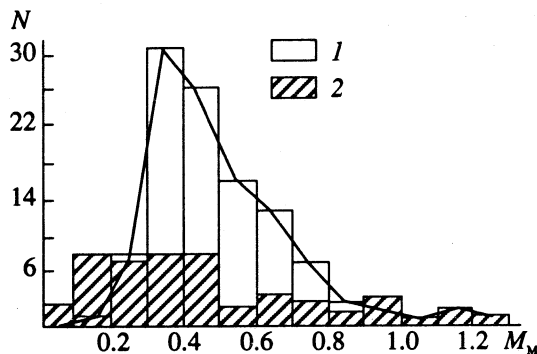


Рис. 1. Гистограмма мезогенных (1) и немезогенных (2) структур по параметру  $M_m$  ( $N$  - число структур).

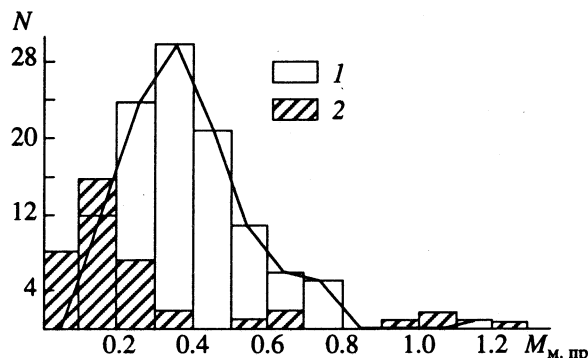


Рис. 2. Гистограмма мезогенных (1) и немезогенных (2) структур по параметру  $M_{м. пр}$  ( $N$  - число структур).

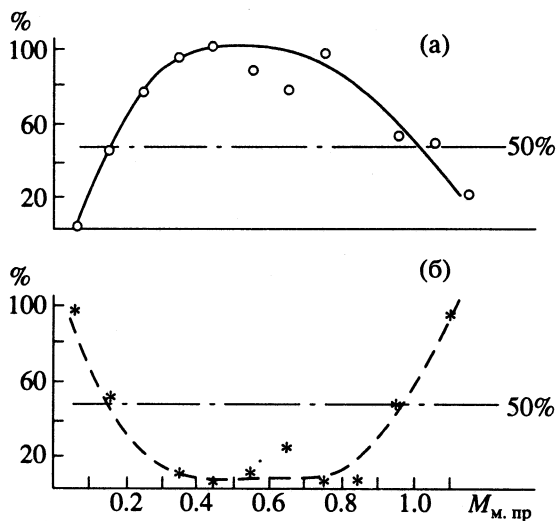


Рис. 3. Процентное содержание мезогенных (а) и немезогенных (б) структур с заданными значениями  $M_{м. пр}$  в изучаемой выборке соединений.

стикам новых молекулярных структур Ip - Is и Pa, Pb приведены в табл. 3 - 5. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры сняты на спектрофотометрах "Specord M-30" и "Specord UV-VIS". Мезоморфизм и температуры фазовых переходов

**Таблица 1.** Значения приведенных молекулярно-массовых параметров для соединений Ip - Ic (у соединений указано значение *n*)

Соединение	$M_{м. пр}$					Соединение	$M_{м. пр}$
	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$		
Ip1	0.32	0.27	0.24	0.21	0.19	Ip0	0.27
Ip2	0.27	0.24	0.21	0.19	0.18	Ip1	0.23
Ip3	0.24	0.21	0.19	0.18	0.16	Ip2	0.21
Ip4	0.21	0.19	0.18	0.16	0.15	Ip3*	0.18
Ip9*	0.14	0.13	0.12	0.11	–	Ip8	0.13
Ip10*	0.13	0.12	0.11	–	–	Ic*	0.065

\* Синтезированные соединения.

**Таблица 2.** Значения приведенных молекулярно-массовых параметров для соединений Па, Пб

№	Значения $n/m$									$M_{м. пр}$
1	Па*	–	–	–	–	–	–	–	–	0.150
	Пб	–	–	–	–	–	–	–	–	
2	1/8	2/7	3/6	4/5	–	–	–	–	–	0.415
3	1/9	2/8	3/7	4/6	–	–	–	–	–	0.370
4	1/10*	2/9	3/8	4/7	5/6	–	–	–	–	0.340
5	1/11	2/10	3/9	4/8	5/7	–	–	–	–	0.310
6	1/12	2/11	3/10	4/9	5/8	6/7	–	–	–	0.290
7	1/13	2/12	3/11	4/10	5/9	6/8	–	–	–	0.270
8	1/14	2/13	3/12	4/11	5/10	6/9	–	–	–	0.260
9	1/15	2/14	3/13	4/12	5/11	6/10	7/9	–	–	0.235
10	1/16	2/15	3/14	4/13	5/12	6/11	7/10	8/9	–	0.220
11	1/17	2/16	3/15	4/14	5/13	6/12	7/11	8/10	–	0.215
12	1/18	2/17	3/16	4/15	5/14	6/13	7/12	8/11	9/10	0.200
13	1/19	2/18	3/17	4/16	5/15	6/14	7/13	8/12	9/11	0.191

\* Синтезированные соединения.

**Таблица 3.** Элементный состав (%) и температуры плавления соединений строения Ip - Ic, Па, Пб

Соединение	Брутто-формула	C	H	C	H	$T_{пл}, ^\circ C$	Соединение	Брутто-формула	C	H	C	H	$T_{пл}, ^\circ C$
		расчет		опыт					расчет		опыт		
Ip9	$C_{58}H_{94}O_{18}$	64.53	8.79	63.65	8.00	58	Ic	$C_{87}H_{198}O_3$	84.70	11.31	83.40	11.00	28
Ip10	$C_{62}H_{102}O_{18}$	65.57	9.07	64.73	8.25	68	Па	$C_{90}H_{102}O_{12}$	78.56	7.49	79.00	6.97	288
Ip3	$C_{46}H_{46}O_{10}$	75.80	6.12	73.25	6.53	116	Пб	$C_{51}H_{78}O_6$	77.80	10.01	76.95	9.50	68

Примечание. У соединения Па интервал существования мезофазы  $\Delta T = 52^\circ C$ , у соединения Пб мезофаза – монотропные жидкие кристаллы, у остальных соединений мезофаза отсутствует.

изучали с помощью поляризационной термо-микроскопии на микроскопе “МИН-8”. Элементный анализ выполняли на установке “ПУМВ”.

Из синтезированных нами структур только два соединения (Па, Пб – где  $n = 1, m = 10$ ) показали наличие мезофазы, остальные немезоморфны. Такие результаты достаточно хорошо согласуются

с выводами, сделанными на основе анализа графических зависимостей (рис. 3, 4а, 4б) и данных табл. 1, 2. Эти данные позволяют ожидать появление дискофазы у соединений Па, Пб (при  $n = 1, m = 10$ ), что и наблюдаем на опыте. Соединения Ip9, Ip10, Ip3, Ic имеют величины  $M_{м. пр}$ , которые лежат на границе и за пределами значений, опре-

**Таблица 4.** Данные УФ-спектроскопии соединений Ип - Ис, Па, Пб

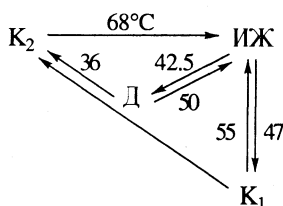
Соединение	$\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ )					Растворитель
Ип9	206(4.38)	207(4.37)	217 <sub>пл</sub>	263(2.52)	323(2.40)	этанол
Ип10	206(4.33)	207(4.32)	217 <sub>пл</sub>	263(2.48)	323(2.30)	этанол
Ис	–	222 <sub>пл</sub>	230	238	247	гептан
Па	–	272(5.49)	–	330(3.45)	357(3.30)	хлороформ
Пб	249(4.64)	259(4.93)	–	267(5.09)	277(5.30)	диоксан

**Таблица 5.** Данные ИК-спектроскопии ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, таблетки KBr) соединений Ип - Ис, Па, Пб

Соединение	А	Б	В	Г	Д	Е
Ип9	1784	1736	1212	1184	–	–
Ип10	1780	1736	1192	1144	–	–
Ип3	1780	–	1150	–	–	3400
Ис	–	–	–	–	1096	–
Па	1744	1420*	1260	1184	–	–
Пб	–	–	–	–	1048	–

Примечание. А, Б – колебания С=О ароматических и концевых групп; В, Г – колебания ароматических и концевых групп –СО(О)С; Д – –С–О–С (простой эфир), Е – группы –ОН. Звездочкой отмечено значение для циклогексанового кольца.

деляющих дискотический мезоморфизм, и должны быть немезоморфны. Этот вывод подтверждается нашими исследованиями по синтезу и изучению мезоморфизма у указанных соединений. Соединение Пб (при  $n = 1, m = 10$ ) при температуре 68°C сразу переходит в изотропную жидкость. При охлаждении в зависимости от условий может реализоваться как переход в мезофазу, так и в твердокристаллическую фазу  $K_1$ , минуя мезофазу.



Одновременное появление твердой фазы  $K_1$  и дискофазы Д можно наблюдать, если препарат приготовлен так, что лишь часть образца находится под покровным стеклом; тогда в капле появляется текстура жидкого кристалла, а под покровным стеклом сферолиты твердого кристалла. Твердая фаза  $K_1$  в течение нескольких дней переходит в устойчивую при комнатной температуре фазу  $K_2$ . Иногда смесь двух твердых фаз остается длительное время в неизменном состоянии. Текстуру, наблюдаемую в поляризационном микроскопе, можно характеризовать, как мелкодоменную мозаику. В табл. 6 приведены данные рентгенографических исследований. Работа выполнялась с помощью прибора УРС-55 (излучение  $SrK_{\alpha}$ , фотометод). Исследовалась структура порошка и вещества в изотропной фазе в виде кап-

ли (подвешенной на держателях-электродах). Получить рентгенограмму жидкокристаллического образца не удалось, так как вещество моноотропно и имеет узкий интервал мезофазы. Соединение Ис при плавлении в области 25 - 30°C быстро переходит в изотропную жидкость, которая при охлаждении стеклется. Переход в мезоморфное состояние так и не удалось наблюдать при любых скоростях нагрева и охлаждения.

Не останавливаясь подробно на изучении мезоморфизма у других синтезированных нами соединений, можно сделать заключение о достаточной предсказательной силе введенных нами молекулярных параметров  $K_c, K_3, M_m, M_{m, пр}$ . В дальнейшем предполагается синтезировать другие молекулярные структуры, у которых, судя по величине  $M_{m, пр}$ , можно ожидать наличие мезофазы (табл. 1, 2), а также попытаться учесть другие факторы, способные увеличить достоверность сделанных выводов.

**Таблица 6.** Рентгенографические данные ( $d$ , Å) соединения Пб при  $n = 1, m = 10$

$K_2$ (20°C)	$K_1$ (46°C)	ИЖ (48°C)	ИЖ (70°C)
25.9	26.1	19.7	19.8
13.0	12.9	–	–
9.7	8.9	–	–
9.0	8.0	–	–
7.3	5.4	–	–

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аكوпова О.Б. // Жидкие кристаллы. Иваново: Изд. ИвГУ, 1987. С. 13.
2. Аكوпова О.Б., Тюнева Г.А., Шабышев Л.С., Ерыкалов Ю.Г. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 37. С. 650.
3. Тюнева Г.А., Шабышев Л.С., Аكوпова О.Б. // Жидкие кристаллы и их применение. Иваново: Изд. ИвГУ, 1990. С. 17.
4. Аكوпова О.Б. // Структура и свойства жидких кристаллов. Иваново: Изд. ИвГУ, 1989. С. 38 - 43.
5. Аكوпова О.Б., Шабышев Л.С., Усольцева Н.В. // Тез. докл. V Всесоюз. науч. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Иваново, 1985. Т. 1. Кн. 2. С. 132.
6. Аكوпова О.Б., Бобров В.И., Ерыкалов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1460.
7. Harada Y., Matsunaga Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 2739.
8. Kawada H., Matsunaga Y., Takamura T. // Canadian J. Chem. 1988. V. 66. № 8. P. 1867.
9. Kawada H., Matsunaga Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. P. 1691.
10. Аكوпова О.Б., Майдаченко Г.Г., Тюнева Г.А., Шабышев Л.С. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1861.
11. Vauchier C., Zann A., Le Barny P. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 66. P. 103.
12. Tinh N.H., Dubois J.C., Malthete J., Destrade C. // C.R. Acad. Sc. Paris, 1978. V. 286. P. C-463.
13. Destrade C., Mondon-Bernaud M.C., Tinh N.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 49. P. 169.

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

УДК 547+532.783+532.14

### ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗА ПЛОТНОСТИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЗОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

© 1995 г. А. В. Белик, В. А. Потемкин, Ю. Н. Гревцева

Челябинский государственный университет

Рассмотрено одно из возможных направлений в прогнозе плотности и фазовых переходов мезогенных веществ на примере соединений ряда 2,3,5,6-тетра-*n*-алканоилоксигидрохинонов, в основе которого находится модель DENSON.

Открытие жидкокристаллической фазы у ряда веществ существенным образом изменило развитие технологий с использованием микроэлектроники. Возникла проблема поиска новых веществ с заданными характеристиками. Для этой цели требуются новые компьютерные технологии, позволяющие осуществлять оперативный скрининг в ряду различных классов широкого спектра органических веществ. Рассмотрению одного из возможных направлений решения данной проблемы посвящена настоящая работа.

В отличие от математики и физики, где явления и процессы описываются математическими символами и их отношениями, в химии ключевым понятием является химическая структура, которая изображается в виде структурной формулы соединения. Не вызывает сомнения то, что замена в молекуле одного атома другим (например, одного атома углерода в бензоле на азот) приводит к появлению нового вещества со своим оригинальным набором физических и химических свойств. Очевидно, что информация о возможных свойствах вещества заложена уже на молекулярном уровне. Возникает конкретная задача, связанная с поиском простого способа оценки интересующих свойств вещества в зависимости от молекулярной структуры соединения.

Для физики жидких кристаллов, в первую очередь, молекула интересна с точки зрения ее формы и размеров, особенно их изменений в зависимости от температуры. Вторая задача связана с вопросом, возможно ли по химической структуре молекулы (без привлечения сложных вычислительных приемов) предсказать наличие у вещества мезофазы с оценкой ее температурного интервала?

Для решения первой задачи удобно воспользоваться новой моделью DENSON [1, 2], которая предназначена для моделирования атомных радиусов ( $r_i$ ) в молекуле как функции межатомных евклидовых расстояний ( $R_{ij}$ ). Модель предполагает,

что каждый химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева имеет свой "собственный" атомный радиус ( $r^\circ$  – параметр модели). При образовании некоторой произвольной молекулярной системы за счет взаимного влияния атомов друг на друга их атомные радиусы изменяются (для атома  $i$ :  $r_i = r_i^\circ + \Delta r_1 + \Delta r_2$ ). Для имитации изменений атомных радиусов за счет образования химических связей ( $\Delta r_1$ ) и невалентных атомных взаимодействий ( $\Delta r_2$ ) в молекулах было рассмотрено семейство различных аналитических функций (например, [3]). В результате на основании расчетных данных по плотности широкого круга веществ предпочтение было отдано функции, приведенной в [1, 2], когда приращение ( $\Delta r_1$ ) к  $r_i^\circ$  атома  $i$ , который связан валентной связью с  $N$  атомами, имеет вид

$$\Delta r_1 = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N r_\mu^\circ \exp(R_{i\mu}) / R_{i\mu}^{n-1},$$

где  $n$  – главное квантовое число атома  $\mu$ . А приращение ( $\Delta r_2$ ) к  $r_i^\circ$  атома  $i$ , который имеет  $S$  соседних валентно несвязанных атомов, может быть записано в виде

$$\Delta r_2 = - \sum_{j=1}^S r_i^\circ \exp(R_{ij}) / R_{ij}^6 - \sum_{j=1}^S r_i^\circ \exp(R_{ij}) / R_{ij}^{12}.$$

Следует отметить, что атомы  $i$  и  $j$  считаются не взаимодействующими, если евклидово расстояние между ними превышает величину  $5.12(r_i^k + r_j^k)$ , где  $r_i^k$  – значение ковалентного радиуса атома  $i$ . Очевидно, что указанную функцию, моделирующую изменения атомных радиусов в зависимости от их пространственного окружения, следует рассматривать как эмпирическую, хотя для нее может

Экспериментальные [6] значения относительной плотности 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона ( $\rho$ ) и отклонения ( $\Delta\rho$ ) их расчетных значений, вычисленных при различных температурах и способах оценки молекулярного объема

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho$	$\Delta\rho(\text{ПС})$	$\Delta\rho(\text{ПП})$	$\Delta\rho(\text{ВП})$	$v'_{\text{ср}}, \text{см}^{-3}$
23.0	1.0416	-0.0034	-0.0127	-0.0107	1152.37
34.9	1.0281	-0.0035	-0.0135	-0.0115	1145.91
44.0	1.0185	-0.0029	-0.0135	-0.0117	1143.29
52.7	1.0104	-0.0015	-0.0127	-0.0110	1140.79
60.8	1.0040	0.0008	-0.0110	-0.0093	1143.10
68.2	0.9989	0.0036	-0.0087	-0.0071	1140.96
77.8	0.9953	0.0101	-0.0030	-0.0015	1138.22
79.7	0.9955	0.0123	-0.0009	0.0006	1137.68
81.9	0.9759	-0.0051	-0.0185	-0.0170	1137.21
82.6	0.9618	-0.0184	-0.0318	-0.0304	1136.98
83.5	0.9577	-0.0216	-0.0351	-0.0336	1136.72
84.1	0.9572	-0.0214	-0.0350	-0.0336	1137.41
85.4	0.9555	-0.0218	-0.0355	-0.0340	1136.18
88.3	0.9480	-0.0263	-0.0402	-0.0381	1134.66

быть предложено определенное теоретическое обоснование.

Следовательно, простая функциональная зависимость  $r_i = f(R_{ij})$  позволяет моделировать атомные радиусы, а значит, форму и размеры молекулы в терминах пространствозаполняющей модели (типа Стюарта–Бриглеба). При этом система становится более “чувствительна” к естественным координатам (т.е. химическому строению), чем в приближении “жестких” сфер.

Следующая задача состоит в способе оценки влияния температуры на атомные радиусы. Очевидно, что в модели DENSON, которая с помощью задания определенного  $r^\circ$  параметризована на температуру  $20^\circ\text{C}$  [3], это легко реализовать за счет приращения  $\Delta r_3$ , которое естественно вписывается в общую схему:  $r_i = r_i^\circ + \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3$ . Как показано в [4], поправка к атомному радиусу ( $\Delta r_3$ ) может быть рассмотрена как линейная функция температуры. В работе [5] впервые показано успешное применение данного подхода к оценке молекулярных размеров и плотности мезогенного 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона в интервале 23 -  $88^\circ\text{C}$ . Более поздние исследования, проведенные на массиве органических веществ (не являющихся мезогенами), позволили остановиться на следующей зависимости:

$$\Delta r_3 = -0.19352 + 6.66196 \times 10^{-4} T.$$

Использование величины  $\Delta r_3$  в указанном выше варианте приводит к новым оценкам относитель-

ной плотности 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона при различных температурах. Для удобства сравнения результатов, как и в [5], в таблице указаны отклонения ( $\Delta\rho$ ) расчетных значений плотности от их экспериментальных [6] величин. Расчетные значения плотности получены при различных способах вычисления молекулярного объема. Поэтому на процедуре расчета плотности веществ остановимся несколько подробнее.

Расчет плотности вещества при известных атомных размерах имеет свои особенности. Во-первых, совершенно очевидно, что за счет колебательного движения атомов “реальный” молекулярный объем будет отличаться от рассчитанного для статической модели. Также очевидно, что наибольший вклад в изменение молекулярного объема внесут концевые атомы молекулы. Поэтому было сделано предположение, что искусственное увеличение радиусов концевых атомов молекулы может имитировать эффект изменения молекулярного объема за счет колебательного движения атомов. Как показано в [1, 2], наиболее простой способ изменения радиусов концевых атомов при выполнении процедуры расчета плотности вещества состоит в их усреднении с радиусами соседних валентносвязанных атомов. Во-вторых, существует проблема расчета самого молекулярного объема в рамках предложенного модельного представления системы в виде совокупности перекрывающихся сфер определенного радиуса. Поскольку вычисленные атомные радиусы в модели DENSON, как правило, близки к хорошо известным ван-дер-ваальсовым радиусам [7], то для конкретных молекулярных систем наблюдается довольно сложная картина перекрывания атомных сфер. Тем не менее, практикуется упрощенная схема вычисления молекулярного объема, когда учитываются только парные перекрывания валентносвязанных атомов, которая названа в [8] приближением “перекрывающихся сфер” (ПС). Для жидких веществ при  $20^\circ\text{C}$ , как показали вычислительные эксперименты (например, [3, 8]), наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин  $d_4^{20}$ .

Более точную оценку молекулярного объема можно получить при использовании процедуры [2], когда вокруг молекулы описывается прямоугольный параллелепипед и происходит его дробление на  $N^3$  элементарных объемов. Далее анализируется каждый из элементарных объемов на его принадлежность к молекуле. Очевидно, что объем молекулы будет равен сумме таких элементарных объемов, которые ей принадлежат (попадают в область атомных сфер). Точность оценки молекулярного объема будет определяться величиной  $N$ . В настоящей работе величина  $N$  была принята равной 200 (относительная погреш-



ность вычисления объема в этом случае, как правило, не превышает 0.3%). Для краткости назовем такой подход приближением “прямоугольных параллелепипедов” (ПП).

Если снова вернуться к образному представлению молекул в виде пространствозаполняющих моделей, то очевидно, что возможны случаи, когда внутри молекулы могут оказаться полости. В таких случаях эти полости необходимо включать в молекулярный объем. Метод ПП в приведенном выше варианте даст ошибочные представления о реальном объеме молекулярной системы. Устранить подобный недостаток предлагается с помощью приближения “включения пустот” (ВП). Наиболее простой путь расчета объемов полостей, на наш взгляд, предложен Ю.И. Наберухиным и соавт. [9] на языке Вороного–Делоне (разбиение пространства на многогранники). Однако учет межатомного пространства внутри единственной молекулы с атомными радиусами, которые определены в рамках модели DENSON, имеет свою специфику, так как за счет различных перекрываний атомных сфер теряется исходный смысл понятия геометрического соседа в пространстве Вороного–Делоне.

Поэтому предлагается следующая процедура оценки полостей в пространстве каждого из атомов молекулы. Вначале по отношению к рассматриваемому атому определяются его “соседи”, сферы которых перекрываются с данным. Затем найденные таким образом “соседние” атомы исключаются из объема пространства всей молекулы. Можно считать, что атом оказывается как бы в ван-дер-ваальсовой жидкости из фрагментов собственной молекулы. Далее применяется известная процедура [9], где пространство вокруг атома разбито на многогранники Вороного, определены положения и радиусы интерстициальных сфер. После чего исключенные ранее “соседи” восстанавливаются на свои места в молекулярном пространстве. Объем молекулы вычисляется по схеме ПП с учетом зафиксированных интерстициальных сфер.

Конкретные результаты, полученные в рамках рассмотренных приближений на примере 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона, приведены в таблице. Из таблицы следует, что во всех случаях получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Имеющийся опыт работы с моделью DENSON показывает, что для соединений, не обладающих сложной пространственной архитектурой, для оценки плотности вещества достаточно очень простого в исполнении приближения ПС. Достоинства приближения ВП проявляются, например, при расчете плотности органических металлокомплексов. По сравнению с результатами расчетов работы [5] новая зависимость в оценке связи величины  $\Delta r_3$  с

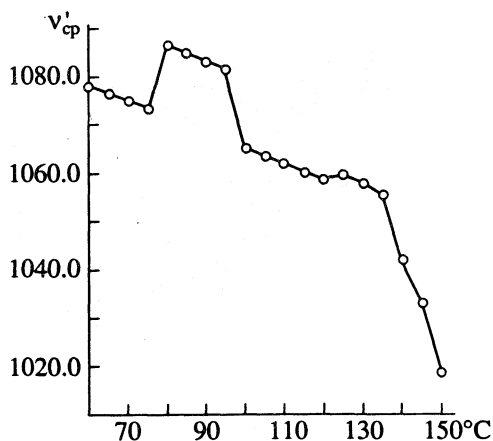


Рис. 1. Зависимость изменения дескриптора  $v'_{cp}$  от температуры для 4,4'-азоксианизола.

температурой значительно лучше воспроизводит температурный коэффициент объемного расширения в кристаллической фазе.

Вторая рассматриваемая в данной работе проблема связана с прогнозом фазовых переходов мезогенных веществ. Для этой цели нами была исследована температурная зависимость дескриптора  $v'_{cp}$ . Дескриптор  $v'_{cp}$  [10] был создан в результате поиска простого способа оценки связи между геометрическим молекулярным строением и способностью вещества к перегруппировке. В качестве модельной была рассмотрена перегруппировка Боултона–Катрицкого на примере замещенных нитробензофураксанов [11], имеющих “встроенную” нитрогруппу. Непосредственно из структурной формулы соединения следует гипотеза о возможности за счет колебательного движения атомов образовать новый цикл с освобождением “встроенной” нитрогруппы.

Найденная линейная зависимость поправки к атомному радиусу от температуры позволила оценить ее влияние на величину  $v'_{cp}$ . Для 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона расчетные значения дескриптора приведены в таблице. Можно отметить, что мезофаза всегда имеет свой специфический рисунок на кривой зависимости  $v'_{cp}$  от температуры, нарушая общую тенденцию изменения дескриптора. Более наглядно это можно показать графически на примере 4,4'-азоксианизола (рис. 1), где мезофаза характеризуется особым плечом на кривой в интервале 118 - 136°C.

Связь “частотных характеристик” соединений с фазовыми переходами давно экспериментально изучается (например, [12]). Однако спектр каждого вещества сугубо индивидуален (количество наблюдаемых полос, их частоты и интенсивности). Возникает проблема отнесения частот и определения способа их отбора для теоретического

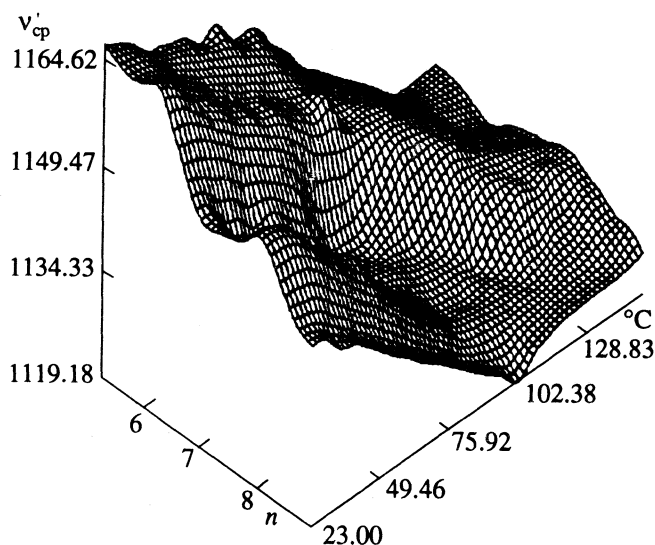


Рис. 2. Поверхность, иллюстрирующая изменения дескриптора  $v'_{sp}$  в зависимости от температуры и химической структуры соединения в ряду 2,3,5,6-тетра- $n$ -алканоилокси-гидрохинонов;  $n$  – число атомов углерода в алкильном радикале.

наблюдения с целью дальнейшего прогноза. В этом отношении преимущества расчетного дескриптора  $v'_{sp}$  очевидны. Он всегда один для любого соединения (вне зависимости от количества атомов в молекуле). Для его вычисления требуется только информация о расположении атомов в пространстве молекулы (единичной структуре вещества, в общем случае).

На наш взгляд, интересным примером использования дескриптора  $v'_{sp}$  в оценке фазовых переходов может служить задача прогноза “мезогенных свойств” 2,3,5,6-тетра- $n$ -алканоилокси-гидрохинонов в зависимости от природы алкильного радикала (R) группы R-C(O)-O-, находящейся в

положениях 2, 3, 5, 6 молекулы гидрохинона. Рассмотрим пять вариантов различных заместителей, начиная от гексаноилокси- и кончая деканоилокси-группой, т.е. когда R = -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> и -C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>. Задавая “стандартным” образом геометрические параметры соединений, можно произвести расчеты  $v'_{sp}$  для всех молекул в интервале 23 - 140°C. Полученные результаты отражены на рис. 2 в виде поверхности в координатах:  $v'_{sp}$  (см<sup>-1</sup>), количество атомов углерода ( $n$ ) в радикале R ( $n = 5, 6, 7, 8, 9$ ) и температура  $t$  (°C). Влияние температуры на атомные радиусы оценено по схеме [4]. Расчеты показали, что при  $n \leq 6$  на поверхности имеются экстремумы, соответствующие точкам плавления веществ. При  $n = 7$  на поверхности наблюдается впадина, связанная с появлением мезофазы, которая с ростом  $n$  расширяется по температурной шкале.

Следовательно, модель DENSON может быть успешно применена для оценки плотности и фазовых переходов органических жидких кристаллов. Предложенный алгоритм позволяет простым образом решать задачи принципиально нового характера, связанные с объемной формой единичной структуры вещества в зависимости от расположения в пространстве атомных ядер для заданной температуры. Анализ температурной зависимости дескриптора  $v'_{sp}$  может служить своеобразным компьютерным тестом для прогноза наличия жидкокристаллического состояния у новых веществ при наличии в качестве исходной информации только структурных данных одной молекулы (естественные координаты).

Удачной иллюстрацией приведенных положений могут служить зависимости  $v'_{sp}$  от температуры, представленные на рис. 3 для 2,3,5,6-тетра- $n$ -гептаноил-, 2,3,5,6-тетра- $n$ -октаноил- и 2,3,5,6-тетра- $n$ -нонаноилокси-гидрохинона. Для первого из перечисленных соединений кривая проходит че-

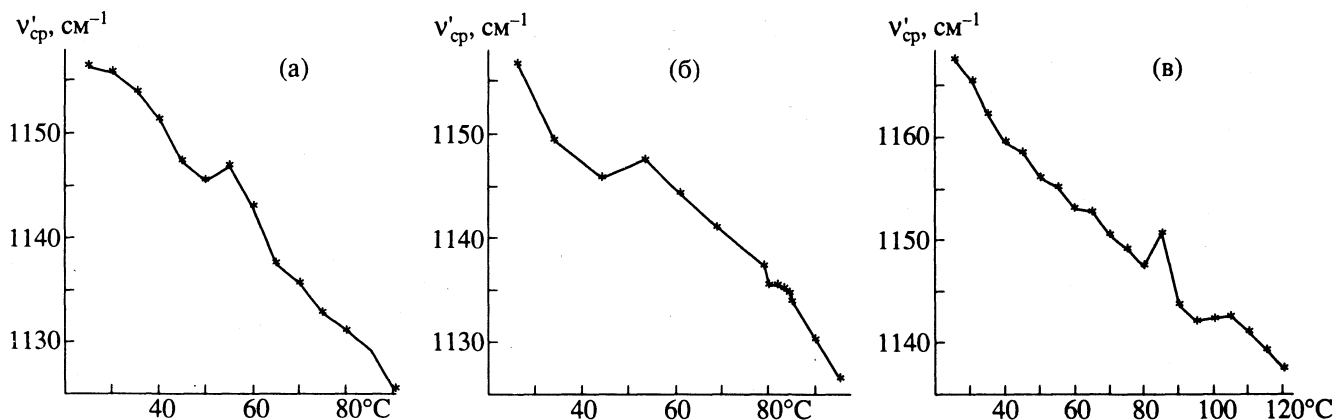


Рис. 3. Температурные зависимости изменения величины  $v'_{sp}$  для 2,3,5,6-тетра- $n$ -гептаноил- (а), 2,3,5,6-тетра- $n$ -октаноил- (б) и 2,3,5,6-тетра- $n$ -нонаноил- (в) оксигидрохинонов.

рез максимум при 55°C. Он соответствует температуре фазового перехода “кристалл–изотропная жидкость”, поскольку за максимумом не наблюдается плеча, которое могло бы свидетельствовать о наличии мезофазы. В случае 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинона вслед за максимумом наблюдается небольшое плечо, в точности отвечающее температурной области существования нематического жидкого кристалла. Для 2,3,5,6-тетра-*n*-нонаноилоксигидрохинона плечо, отвечающее области существования мезофазы, расширяется и смещается выше по температурной шкале по отношению к 2,3,5,6-тетра-*n*-октаноилоксигидрохинону. Очевидно, что все расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Таким образом, простой сравнительный анализ температурной зависимости дескриптора  $v'_{cp}$  для интересующего вещества позволяет с успехом прогнозировать наличие тех или иных фазовых переходов в заданном температурном интервале.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белик А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 4. С. 51.
2. Белик А.В., Потемкин В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 140.
3. Белик А.В., Ульянова Л.В., Зефирова Н.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 628.
4. Белик А.В., Потемкин В.А., Михайлов И.Ю. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 327.
5. Белик А.В., Потемкин В.А., Гревцева Ю.Н. // Докл. РАН. 1992. Т. 327. № 2. С. 226.
6. Шабьшев Л.С., Новиков И.В., Тюнева Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 4. С. 117.
7. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
8. Белик А.В., Потемкин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 11. С. 72.
9. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 155.
10. Белик А.В., Потемкин В.А., Белоусов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 3. С. 49.
11. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуросанов (реакции и применение). М.: Наука, 1983. 312 с.
12. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 411.

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

УДК 539.218:532.74+541.572.6+541.572.7

### РАСЧЕТ АТОМНЫХ РАДИУСОВ С ПОПРАВКОЙ НА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 1995 г. В. А. Потемкин, Е. В. Барташевич, А. В. Белик

Челябинский государственный университет

Предложен новый способ оценки изменений атомных радиусов модели DENSON с учетом реального распределения зарядов на атомах, полученных в приближении CNDO/2 на примере 50 органических соединений. Получен удовлетворительный прогноз плотности как для неполярных веществ (жидкостей и кристаллов), так и соединений с существенными электростатическими взаимодействиями.

В работах [1 - 4] сформулирован новый подход к расчету атомных радиусов, которые являются аналогами ван-дер-ваальсовых. При этом не решается сложная задача упаковки молекул в кристалле или определения структуры жидкости, а рассматривается геометрическое строение одной единственной молекулы. В основе подхода лежит предположение, что молекулярная структура является первичным носителем информации о свойстве вещества. Эту информацию можно получить с помощью ряда имитационных функций. В результате радиус ( $r$ ) каждого из атомов в молекуле (например, атома А) складывается из его собственного значения ( $r_A^0$ ) и серии поправок ( $\Delta r$ ):

$$r_A = r_A^0 + \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4,$$

где  $\Delta r_1$  – поправка к радиусу атома А за счет его взаимодействия с соседними атомами, расположенными на валентных расстояниях (т.е. связанных с А ковалентной связью);  $\Delta r_2$  – за счет невалентных взаимодействий А с другими атомами молекулы;  $\Delta r_3$  – поправка, учитывающая влияние температуры;  $\Delta r_4$  – поправка, учитывающая электростатические взаимодействия данного атома А со всеми остальными. Имитационные функции, осуществляющие оценку поправок атомного радиуса для валентных и невалентных взаимодействий ( $\Delta r_1$  и  $\Delta r_2$ ), представлены в [2, 3]. Поправка  $\Delta r_3$ , как показано в [5], может быть выбрана в виде линейной функции температуры. Однако для 20°C она может быть опущена без существенной потери качества прогнозируемых атомных радиусов. Остается проблема оценки поправок к атомным радиусам за счет электростатических взаимодействий.

Цель настоящей работы состоит в оценке простого способа расчета поправок  $\Delta r_4$  к атомным радиусам для любых молекул. Такие изменения атомных радиусов обусловлены сокращениями

межмолекулярных контактов под действием сил электростатической природы. Величина сокращения в каждом конкретном случае может быть определена, если известно строение единичной структуры вещества, в качестве которой могут выступать различные молекулярные ассоциаты. Следовательно, для решения задач прогностического характера, необходимы априорные знания о структуре возможных ассоциатов. В случае полифункциональных молекул, молекул с несколькими полярными группами, а также стерически затрудненных молекул, подобные оценки структуры ассоциата сильно усложняются. Более того, имеются данные [6], показывающие поливариантность структур ассоциатов даже в относительно простых случаях. Традиционно задачи определения строения ассоциатов решаются путем оптимизации потенциальной энергии или коэффициента заполнения пространства по взаимному расположению молекул. Часто для этой цели используются методы молекулярной механики и динамики. В результате такой способ решения задачи становится слишком сложным и громоздким.

В данной работе предлагается новый путь решения проблемы. Вначале получим аналитическое выражение, позволяющее оценить поправку  $\Delta r_4$ . Для этого запишем в общем виде энергию взаимодействия атома А с атомом  $i$ , используя хорошо известный и широко используемый потенциал Леннард-Джонса (например, [7]). Тогда

$$E_{Ai} = -2V_{Ai} \left( \frac{R_{Ai}^e}{R_{Ai}} \right)^6 + V_{Ai} \left( \frac{R_{Ai}^e}{R_{Ai}} \right)^{12},$$

где  $V_{Ai}$  – глубина минимума на кривой зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния  $R_{Ai}$ ;  $R_{Ai}^e$  – значение равновесного расстояния между атомами А и  $i$ , соответствующее минимальной энергии. Если значения зарядов на атомах молекул не являются пренебрежимо ма-

лыми, то в выражение для  $E_{Ai}$  необходимо включить член кулоновского взаимодействия вида

$$q_A q_i / 4\pi\epsilon_0 R_{Ai},$$

где  $q_A$  и  $q_i$  – заряды на атомах  $A$  и  $i$  соответственно;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Очевидно, что изменение энергии межатомных взаимодействий после учета кулоновского члена приведет к изменению положения ее минимума. Требуется определить изменение равновесного расстояния для пары атомов  $A$  и  $i$  ( $\Delta R_{Ai} = R_{Ai} - R_{Ai}^e$ ). Для этого запишем выражение, определяющее частную производную от  $E_{Ai}$  по  $R_{Ai}$ :

$$\frac{\partial E_{Ai}}{\partial R_{Ai}} = 12V_{Ai} \frac{(R_{Ai}^e)^6}{R_{Ai}^7} - 12V_{Ai} \frac{(R_{Ai}^e)^{12}}{R_{Ai}^{13}} - \frac{q_A q_i}{4\pi\epsilon_0 R_{Ai}^2}.$$

Разложим величину  $\partial E_{Ai} / \partial R_{Ai}$  в ряд Тейлора по степеням  $\Delta R_{Ai}$  и ограничимся линейным членом. Поскольку в точке минимума  $E_{Ai}$  производная равна нулю, то получим следующее уравнение:

$$-\frac{q_A q_i}{4\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^2} + \left( 72V_{Ai} \frac{1}{(R_{Ai}^e)^2} + \frac{q_A q_i}{2\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^3} \right) \Delta R_{Ai} = 0.$$

Следовательно, искомая величина  $\Delta R_{Ai}$  равна

$$\Delta R_{Ai} = \frac{q_A q_i / 4\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^2}{72V_{Ai} / (R_{Ai}^e)^2 + q_A q_i / 2\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^3}.$$

По смыслу  $\Delta R_{Ai}$  есть сумма изменений атомных радиусов атомов  $A$  и  $i$  за счет их кулоновского взаимодействия. Для удобства вычислений будем считать, что каждый из атомов получает одинаковое приращение к радиусам в виде  $0.5\Delta R_{Ai}$ . Тогда суммарная поправка к радиусу атома  $A$  за счет его кулоновского взаимодействия со всеми остальными атомами в молекуле будет равна

$$\Delta r_4 = \sum_{i=1}^N \frac{q_A q_i}{4\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^2} / \left[ \sum_{i=1}^N \frac{36V_{Ai}}{(R_{Ai}^e)^2} + \frac{q_A q_i}{4\pi\epsilon_0 (R_{Ai}^e)^3} \right],$$

где  $N$  – количество атомов в молекуле.

Для практических расчетов поправок  $\Delta r_4$  могут быть использованы “традиционные” значения параметров потенциала Леннард-Джонса (например, [7, 8]). Однако в рамках рассматриваемого подхода с целью сокращения числа эмпирических параметров удобно значения  $R_{Ai}^e$  принять равными сумме атомных радиусов атомов  $A$  и  $i$ , вычис-

ленных с учетом поправок  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$  и  $\Delta r_3$ . Получить оценки величин  $V_{Ai}$  можно из следующих посылок.

Согласно [5], коэффициент линейного расширения атомной сферы (в нашем случае – температурная поправка  $\Delta r_3$ ) – величина постоянная и не зависит от сорта атома. С другой стороны, согласно известным закономерностям, в первом приближении коэффициент линейного расширения ( $\alpha$ ) равен:

$$\alpha = \kappa_{Ai} k / 2f_{Ai}^2,$$

где  $\kappa_{Ai}$  – первая постоянная ангармоничности тепловых колебаний;  $f_{Ai}$  – силовая постоянная тепловых колебаний;  $k$  – постоянная Больцмана. Вычислить величины  $f_{Ai}$  и  $\kappa_{Ai}$  можно, определив соответственно вторую и третью частные производные  $E_{Ai}$  по  $R_{Ai}$  при  $R_{Ai} = R_{Ai}^e$ . Следовательно,  $f_{Ai} = 72V_{Ai} / (R_{Ai}^e)^2$  и  $\kappa_{Ai} = 1512V_{Ai} / (R_{Ai}^e)^3$ . После подстановки этих значений в выражение для  $\alpha$  получаем  $\alpha = 7kR_{Ai}^e / 48V_{Ai}$ . Тогда  $V_{Ai} = 7kR_{Ai}^e / 48\alpha$ . Согласно [5], величина  $\alpha$  может быть принята равной  $8.3622 \times 10^{-14}$  м/К). Это означает, что все необходимые величины, за исключением зарядов на атомах, могут быть рассчитаны в рамках предложенной идеологии, получившей обобщенное название – модель DENSON [1 - 5].

Как было отмечено выше, атомный радиус атома  $A$  в модели DENSON – аналог ван-дер-ваальсового радиуса, только получен при рассмотрении одной молекулы, являясь функцией эвклидовых внутримолекулярных межатомных расстояний. Следовательно, можно рассчитать молекулярный объем и оценить плотность вещества. Сопоставляя расчетные и экспериментальные значения плотностей ряда веществ, можно решить вопрос о приемлемости предложенного способа расчета атомных радиусов.

В качестве объектов исследования были выбраны 50 соединений, относящихся как к полярным (карбоновые кислоты, спирты, амины), так и неполярным веществам (алканы). Заряды на атомах могут быть рассчитаны любым приближенным способом. В данном случае для выяснения “работоспособности” предложенной формулы для  $\Delta r_4$  желательнее иметь более достоверные оценки зарядовых распределений в молекулах. Согласно [9], и как было показано нами ранее [10, 11], для этой цели может быть использовано приближение CNDO/2 [12]. Квантово-химические расчеты соединений, представленных в таблице, выполнены по программе [13] для фиксированной геометрии, т.е. без оптимизации геометрических параметров. Длины связей и валентные углы имели “стандартные” значения, которые были выбраны с учетом статистики [14].

Экспериментальные [15, 16] и вычисленные значения относительной плотности  $d_4^{20}$  ряда веществ (1 – без учета электростатических взаимодействий, 2 – с учетом поправок к атомным радиусам  $\Delta r_4$ )

Соединение	Опыт	(1)	(2)	Соединение	Опыт	(1)	(2)
Ацетон	0.7908	0.8081	0.8119	Линолевая кислота	0.9025	0.8912	0.8922
4-Метил-3-пропилфуроксан	1.1071	1.1031	1.1055	Пентан	0.6263	0.6808	0.6809
4-Метил-3-бутилфуроксан	1.0794	1.0571	1.0800	Гексан	0.6548	0.6997	0.6997
4-Метил-3-амилфуроксан	1.0525	1.0405	1.0419	Гептан	0.6594	0.7136	0.7136
4-Метил-3-гексилфуроксан	1.0274	1.0191	1.0202	Октан	0.7026	0.7245	0.7245
3-Пропил-4-этилфуроксан	1.0678	1.0836	1.0749	Нонан	0.7176	0.7336	0.7336
4-Пропил-3-бутилфуроксан	1.0262	1.0323	1.0289	Декан	0.7301	0.7405	0.7405
Изопентан	0.6146	0.7043	0.7043	3-Метилпентан	0.6643	0.7438	0.7438
Неопентан	0.6135	0.7001	0.7001	Нитрометан	1.1382	1.1353	1.1678
Изогексан	0.6599	0.7226	0.7226	Анилин	1.0217	0.9536	0.9544
Неогексан	0.6492	0.7456	0.7456	Бензол	0.8790	0.8841	0.8782
2,3-Диметилбутан	0.6616	0.7608	0.7481	<i>o</i> -Ксилол	0.8802	0.9012	0.8957
Фуразан	1.1680	1.2352	1.2361	<i>m</i> -Ксилол	0.8642	0.8733	0.8701
Диметилфуразан	1.0512	1.0644	1.0649	<i>n</i> -Ксилол	0.8611	0.8710	0.8697
Диметилнитратфуразан	1.5754	1.5726	1.5903	Пировиноградная кислота	1.2670	1.1881	1.2051
Муравьиная кислота	1.2196	1.0875	1.1567	Хинолин	1.0929	1.0645	1.0647
Уксусная кислота	1.0492	0.9988	1.0166	<i>N,N</i> -Диметиланилин	0.9557	0.9399	0.9403
Изомасляная кислота	0.9504	0.9468	0.9510	<i>N,N</i> -Диэтиланилин	0.9351	0.9527	0.9529
2-Метилмасляная кислота	0.9410	0.9591	0.9647	<i>N</i> -Метиланилин	0.9868	0.9606	0.9760
Пеларгоновая кислота	0.9057	0.8798	0.8816	2,3-Ксилидин	0.9931	0.9593	0.9637
Энантовая кислота	0.9187	0.8917	0.8947	2,4-Ксилидин	0.9740	0.9379	0.9409
Пропионовая кислота	0.9920	0.9569	0.9708	2,6-Ксилидин	0.9796	0.9632	0.9667
Метакриловая кислота	1.0153	0.9864	0.9947	3,5-Ксилидин	0.9720	0.9241	0.9284
Акриловая кислота	1.0511	1.0154	1.0325	Метанол	0.7928	0.7428	0.7488
Линоленовая кислота	0.9046	0.8623	0.8629	Этанол	0.7893	0.7448	0.7477

Расчет молекулярного объема производился путем численного интегрирования по схеме, описанной нами в [2]. При вычислении плотности вещества коэффициент упаковки принимался равным 0.6022. В таблице приведены экспериментальные [15, 16] и вычисленные значения  $d_4^{20}$ .

Из данных таблицы следует, что учет влияния электростатических взаимодействий на атомные радиусы позволяет существенно улучшить точность расчета плотностей полярных соединений, не снижая при этом точности расчета плотности для неполярных соединений. Изменения в атомных радиусах у алканов за счет электростатических взаимодействий не превышают  $5 \times 10^{-5}$  Å, в то время как радиус карбонильного кислорода муравьиной кислоты уменьшился на 0.0285 Å, гидроксильного водорода – на 0.0688 Å. Суммарное уменьшение этих радиусов несколько ниже экспериментального наблюдаемого сокращения контактов O...H, что вполне объяснимо специфично-

стью взаимодействия, которое не сводится только к электростатическому. В целом по таблице стандартное отклонение расчетных плотностей с учетом электростатических взаимодействий составляет 0.0418 (без учета  $\Delta r_4$  – 0.0473).

Таким образом, предложенный метод позволяет эффективно учесть влияние электростатических взаимодействий на атомные радиусы и оценить реальное влияние зарядовых характеристик на плотность вещества.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белик А.В., Ульянова Л.В., Зефирова Н.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 628.
2. Белик А.В., Потемкин В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 140.
3. Белик А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 4. С. 51.

4. *Белик А.В., Потемкин В.А.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 6. С. 1201.
5. *Белик А.В., Потемкин В.А., Михайлов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 327.
6. *Дуров В.А.* // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
7. *Дашевский В.Г.* Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
8. *Полозов Р.В.* Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе полимеров. М.: Наука, 1981. 364 с.
9. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
10. *Белик А.В., Захарян Р.З., Шляпочников В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 8. С. 1714.
11. *Белик А.В., Бакеева С.К., Шляпочников В.А.* // Там же. 1977. № 11. С. 2608.
12. *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. N.Y.: McGraw-Hill, 1970. 213 p.
13. *Торгашев П.А., Белик А.В.* // Тез. докл. II Межвуз. конф. "Актуальные проблемы современной химии". Куйбышев, 1982. С. 48.
14. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
15. Свойства органических соединений. Справ. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
16. *Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И.* Химия фуросанов. (Строение и синтез.) М.: Наука, 1981. С. 71.

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

УДК 541.1

### ОСОБЕННОСТИ ВЫНУЖДЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ ГЛИЦЕРИНЕ

© 1995 г. С. В. Лищук, Н. П. Маломуж

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Исследованы физические параметры оптического сигнала, формирующегося в глицерине под действием интенсивного импульсного излучения. Рассмотрение основано на концепции о микронеоднородном строении переохлажденных сильновязких состояний глицериноподобных жидкостей. Произведено детальное сравнение с экспериментальными данными.

Глицерин – характерный представитель одного из типов жидкостей, которые при переохлаждении не кристаллизуются, а плавно переходят в сильновязкие состояния и при определенных глубинах переохлаждения стеклуются [1]. Молекулы этого типа жидкостей, в основном спиртов, имеют протяженную структуру, обладают анизотропным межчастичным взаимодействием с участием сильных водородных связей. Благодаря им упорядочение центров масс молекул и их ориентаций в объеме всей системы при понижении температуры оказывается сильно затрудненным, вследствие чего кристаллизация этих жидкостей возможна только при определенных внешних воздействиях. Однако это не исключает возникновения частично упорядоченных компактных групп молекул – кластеров. В результате структура переохлажденного состояния глицериноподобных жидкостей становится микронеоднородной.

Теоретические представления, опирающиеся на концепцию с микронеоднородным строением глицериноподобных жидкостей, сформулированы и развиты в работах [2 - 4]. Показано, что на их основе находят естественное объяснение многие нетривиальные термодинамические и кинетические свойства жидкостей. Вместе с тем поведение глицерина и однотипных с ним жидкостей объясняется и в рамках теории взаимодействующих мод [5, 6]. Развиваются и другие подходы [7 - 9].

В такой ситуации решающее значение приобретает постановка многоплановых экспериментов. Среди них особое значение принадлежит спектроскопии молекулярного рассеяния света, поскольку влияние полезного сигнала на систему в этом случае пренебрежимо мало. Имеются достаточно подробные данные по салолу, бензофенону [10, 11], но по более характерному глицерину вследствие малой эффективной поляризуемости молекул отсутствуют. Указанный пробел устраняется путем использования вынужденного импульсного рассеяния света [12].

В настоящей работе ставится задача воспроизведения результатов эксперимента [12] на основе развитой в работах [2 - 4] картины релаксационных процессов в сильновязких жидкостях. Помимо выявления возможностей теории на материале [12], будут описаны также сопутствующие эффекты.

#### СТРУКТУРА СЕЧЕНИЯ ВЫНУЖДЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Наиболее существенные вклады в дважды дифференциальное сечение  $\sigma$  вынужденного импульсного рассеяния света определяются выражением [13]

$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) \sim T_{iklm} e_{2i} e_{1k}^* e_{2l}^* e_{1m}, \quad (1)$$

в котором

$$T_{iklm} = \langle \delta \epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t) \cdot \delta \epsilon_{lm}^*(0, 0) \rangle_{\mathbf{q}, \omega}, \quad (2)$$

$\omega$  и  $\mathbf{q}$  – изменения частоты и волнового вектора световой волны при рассеянии,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  – орты поляризации падающего и рассеянного света, угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение по распределению тепловых флуктуаций. В общем случае [14]

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \left[ (-\beta \mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) \sin \frac{\Psi_1}{2} + [\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2] e^{i\varphi_1} \cos \frac{\Psi_1}{2} \right], \quad (3)$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \left[ (\mathbf{n}_1 - \beta \mathbf{n}_2) \sin \frac{\Psi_2}{2} + [\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2] e^{i\varphi_2} \cos \frac{\Psi_2}{2} \right], \quad (4)$$

где  $\beta = \cos \varphi$  – косинус угла рассеяния;  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$  – орты, задающие направления распространения



падающего и рассеянного лучей;  $\varphi_1, \psi_1$  и  $\varphi_2, \psi_2$  – фазовые углы.

С приемлемой точностью флуктуации тензора диэлектрической проницаемости можно аппроксимировать соотношением

$$\delta\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t) = (c_1\delta\rho + c_2\delta T)\delta_{ik} + c_3\xi_{ik} + \dots \quad (5)$$

Здесь  $\delta\rho$  и  $\delta T$  – флуктуации плотности и температуры,  $\xi_{ik}$  – тензор анизотропии, имеющий нулевой след:  $\sum_i \xi_{ik} = 0$ . Из соображений симметрии следует, что

$$\langle \delta\rho \xi_{ik} \rangle = 0, \quad \langle \delta T \xi_{ik} \rangle = 0,$$

$$t_{iklm} \equiv \langle \xi_{ik}(\mathbf{r}, t) \xi_{lm}^*(\mathbf{0}, 0) \rangle_{\mathbf{q}, \omega} = \\ = K_1 S_{iklm}^{(1)} + K_2 S_{iklm}^{(2)} + K_3 S_{iklm}^{(3)} + K_4 S_{iklm}^{(4)}, \quad (6)$$

где

$$S_{iklm}^{(1)} = \Delta_{ik} \Delta_{lm}, \quad S_{iklm}^{(2)} = \Delta_{il} \Delta_{km} + \Delta_{im} \Delta_{kl}, \\ S_{iklm}^{(3)} = n_i n_l \Delta_{km} + n_i n_n \Delta_{kl} + n_k n_m \Delta_{il} + n_k n_l \Delta_{im}, \quad (7) \\ S_{iklm}^{(4)} = n_i n_k n_l n_m - \frac{1}{2} n_i n_k \Delta_{lm} - \frac{1}{2} n_i n_m \Delta_{ik}, \\ \mathbf{n} = \mathbf{q}/q, \quad \Delta_{ik} = \delta_{ik} - n_i n_k.$$

Коэффициентные функции  $K_i$  связаны с компонентами тензора  $t_{iklm}$  в системе координат, ось  $z$  которой направлена вдоль  $\mathbf{n}$ , а направления осей  $x$  и  $y$  произвольны, следующими соотношениями:

$$K_1 = t_{MM, NN}, \quad K_2 = t_{MN, MN}, \\ K_3 = t_{ML, ML}, \quad K_4 = t_{LL, LL}. \quad (8)$$

Буквы  $M, N, L$  служат обозначениями компонент  $(x', y', z')$  и указывают на их поперечный ( $M, N$ ) или продольный ( $L$ ) характер. При выводе (8) использованы уравнения

$$t_{MM, LL} = -\frac{1}{2} t_{LL, LL}, \quad (9)$$

$$t_{MM, MM} + t_{MN, MN} = -t_{MM, LL},$$

вытекающие из условия бесследовости тензора анизотропии и соображений симметрии, которые приводят также к тождеству (см. [15]):

$$t_{MM, MM} = t_{MM, NN} + 2t_{MN, MN}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) имеем, что след тензора  $t_{ik, lm}$  и по первой, и по второй парам индексов равен нулю.

Выражения (1), (2), (5) и (7) позволяют получить сечение рассеяния света при произвольных поляризациях и фазовых сдвигах падающего и рассеянного лучей. Рассмотрим явный вид сечений рассеяния света в наиболее характерных случаях: 1) оба орта поляризации падающего и рассеянного излучения перпендикулярны плоскости рассеяния ( $\sigma^{VV}$ ); 2) один из ортов перпендикулярен плоскости рассеяния, а второй – находится в этой плоскости ( $\sigma^{VH}$  и  $\sigma^{HV}$ ); 3) оба орта поля-

ризации находятся в плоскости рассеяния ( $\sigma^{HH}$ ). Полагая для простоты  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  и  $\mathbf{n}_1 = (0, 1, 0)$  и  $\mathbf{n}_2 = (\sin \vartheta, \cos \vartheta, 0)$  – в лабораторной системе координат, для указанных сечений рассеяния находим

$$\sigma^{VV} = \langle \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \delta\epsilon(\mathbf{0}, 0) \rangle_{\omega\mathbf{q}} + c_3^2 t_{MM, MM}, \quad (11)$$

$$\sigma^{VH} = \sigma^{HV} =$$

$$= \frac{1}{2} [(1 - \beta) t_{MN, MN} + (1 + \beta) t_{ML, ML}], \quad (12)$$

$$\sigma^{HH} = \beta^2 \langle \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \delta\epsilon(\mathbf{0}, 0) \rangle_{\omega\mathbf{q}} + \\ + \frac{1}{2} (1 + \beta) t_{LL, LL} + \frac{1}{4} (1 - \beta)^2 t_{MM, MM}, \quad (13)$$

где  $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = c_1\delta\rho(\mathbf{r}, t) + c_2\delta T(\mathbf{r}, t)$ .

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Остановимся на особенностях зависимости коэффициентов  $c_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) от плотности и температуры системы. В соответствии с [16 - 18] поляризационные свойства среды в объеме  $\sim \lambda^3$  ( $\lambda$  – длина волны света) описываются эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{ef}$ , величина которой определяется диэлектрической проницаемостью системы в объеме сильносвязанных кластеров  $\epsilon_2 = \epsilon_2(\rho_g(T), T)$ , диэлектрической проницаемостью слабокластеризованного окружения  $\epsilon_1 = \epsilon_1(\rho_l(T), T)$  и удельным объемом  $\varphi = \varphi(T)$  занимаемым сильносвязанными кластерами. При этом

$$\varphi = [\rho - \rho_l(T)] / [\rho_g(T) - \rho_l(T)],$$

где  $\rho_g$  – плотность системы в объеме сильносвязанных кластеров,  $\rho_l(T)$  – плотность окружающей их жидкости,  $\rho$  – наблюдаемая плотность среды. Флуктуации  $\epsilon_{ef}$  обусловлены изменением всех перечисленных выше параметров, однако изменения  $\rho_g$  и  $\varphi$ , как подчеркивалось в [4], существенно меньше по величине и изменяются медленнее по сравнению с изменениями плотности слабокластеризованной жидкости. Поэтому

$$c_1 = \left. \frac{\partial \epsilon_{ef}}{\partial \rho} \right|_T \approx \frac{1}{1 - \varphi} \left. \frac{\partial \epsilon_{ef}}{\partial \epsilon_l} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial \rho_l} \right|_T. \quad (14)$$

Производная  $\partial \epsilon_{ef} / \partial \epsilon_l$  может быть оценена в приближении самосогласованного поля (см. [18]), в согласии с которым,

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_l}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_l} = \frac{\epsilon_g - \epsilon_l}{\epsilon_g + 2\epsilon_l} \varphi. \quad (15)$$

Величину  $[\partial \epsilon_l / \partial \rho_l]_T$  можно получить путем экстраполяции экспериментальных данных из

“маловязкой” области. Если переохлаждение жидкости не слишком велико ( $\phi \ll 1$ ), то из (14) и (15) следует

$$c_1 = \left. \frac{\partial \epsilon_l}{\partial \rho_l} \right|_T [1 + A\phi + \dots], \quad (16)$$

$$A = 1 + 3 [(\epsilon_g - \epsilon_l)^2 - 3\epsilon_l^2] / (\epsilon_g + 2\epsilon_l)^2.$$

При понижении температуры вместе с величинами  $\epsilon_l(\rho_l, T)$  и  $\phi(T)$  должен также определенным образом изменяться и коэффициент  $c_1$ .

Аналогичным путем приходим к выражению для коэффициента  $c_2$

$$c_2 \approx \left. \frac{\partial \epsilon_{ef}}{\partial \epsilon_l} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial T} \right|_{\rho_l}, \quad (17)$$

возрастающего подобно  $c_1$  с понижением температуры. Что касается коэффициента  $c_3$ , то его величина и характер температурной зависимости могут быть оценены путем экстраполяции из “маловязкой” области. В ней, как следует из данных [13], величина  $c_3 \approx 1$  и оставалась практически постоянной.

## УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ

Рассмотрим теперь явный вид корреляторов, определяющих особенности поведения спектров рассеянного излучения. Наиболее простой вид они имеют в “маловязкой” области. Здесь низкочастотное поведение спектров может быть описано на основе линеаризованных уравнений гидродинамики:

$$\partial \rho_1 / \partial t + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (18)$$

$$\rho_0 c_v \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{c_v (\gamma - 1)}{\sigma} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \chi \Delta T_1 = 0, \quad (19)$$

$$\rho_0 \frac{\partial v_\alpha}{\partial t} = - \frac{c_0^2}{\gamma} \nabla_\alpha \rho_1 - \frac{c_0^2 \sigma \rho_0}{\gamma} \nabla_\alpha T_1 + \eta_0 \Delta v_\alpha +$$

$$+ (\zeta_0 + \frac{1}{3} \eta_0) \nabla_\alpha \operatorname{div} \mathbf{v} + \frac{G_\infty}{\gamma_1} \nabla_\beta \xi_{\alpha\beta},$$

$$\partial \xi_{\alpha\beta} / \partial t = - \Gamma \xi_{\alpha\beta} + \gamma_1 g_{\alpha\beta}, \quad \Gamma = 1/\tau_a. \quad (21)$$

Здесь  $\rho_1$  и  $T_1$  – отклонения плотности и температуры системы от их равновесных значений;  $\gamma = c_p/c_v$ ,  $c_p$  и  $c_v$  – теплоемкости единицы массы при постоянном давлении и объеме соответственно;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности;  $\sigma$  – коэффициент теплового расширения;  $\zeta_0$  и  $\eta_0$  – значения затравочных статических объемной и сдвиговой вязкостей;  $\tau_a$  – время релаксации анизотропии,  $G_\infty$  – высокочастотный модуль сдвига;  $g_{\alpha\beta} = (\nabla_\alpha \nabla_\beta + \nabla_\beta \nabla_\alpha - 2/3 \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{v})$ . Физический смысл параметров, входящих в уравнения (18) – (21), становится более понятным, если им сопоставить

свободную энергию и диссипативную функцию системы:

$$\delta F = \frac{1}{2} c_0^2 \delta \rho^2 + \frac{1}{2} \frac{c_v}{T} \delta T^2 + \frac{\alpha_2}{2} \xi_{\alpha\beta}^2 + \dots, \quad (22)$$

$$R = \frac{\eta}{2} g_{\alpha\beta}^2 + \frac{1}{2} \zeta (\operatorname{div} \mathbf{v})^2 + \frac{\lambda_1}{2} \xi_{\alpha\beta}^2 - \lambda g_{\alpha\beta} \dot{\xi}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \chi (\nabla T_1)^2 + \dots$$

При этом  $\tau_a = \lambda_1/\alpha_2$ ,  $G_\infty = \lambda \gamma_1/\tau_a$ . Полная сдвиговая вязкость  $\eta$ , как вытекает из (19) и (21), определяется выражением

$$\eta = \eta_0 + \eta_a(\omega), \quad \eta_a(\omega) = \eta_0 + G_\infty / (i\omega + \Gamma), \quad (23)$$

в котором при достаточно выраженной анизотропии затравочная вязкость  $\eta_0 \ll \eta_a(0)$  (см. [19]).

Если наряду с релаксацией тензора анизотропии имеет место также колебательная релаксация, коэффициент объемной вязкости также распадается на затравочную  $\zeta_0$  и релаксирующую  $\zeta_v(\omega)$  составляющие:

$$\zeta \rightarrow \zeta(\omega) = \zeta_0 + \zeta_v(\omega), \quad \zeta_v(\omega) = \zeta_v(0) / (1 + i\omega\tau_v), \quad (24)$$

где  $\tau_v$  – время колебательной релаксации.

При переходе в “сильновязкую” область общая структура уравнений (18) – (21) остается неизменной, однако происходит существенное изменение характера частотной дисперсии сдвиговой и объемной вязкостей, нетривиальную частотную зависимость приобретает величина  $\Gamma$ , определяющая эволюцию тензора анизотропии. Природа кинетических процессов в сильновязких состояниях обсуждалась в [3, 4].

Основным релаксационным механизмом в сильновязких состояниях, как показано в [3, 4], является эволюция размеров слабосвязанных кластеров. Корреляционная функция изменений массы  $\delta g$  кластеров в отсутствие взаимодействия с флуктуациями поля скоростей имеет структуру:

$$\langle \delta g(t) \delta g(0) \rangle = \langle (\delta g(0))^2 \rangle f(t),$$

$$f(t) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 t/\tau), \quad (25)$$

при этом  $\tau$  имеет смысл времени релаксации распределения масс слабосвязанных кластеров к его равновесной форме. Поскольку изменения массы кластеров и тензора анизотропии жестко взаимосвязаны (см. [3, 4]), такой же характер временной зависимости будет свойствен и коррелятору одноименных компонент тензора анизотропии:

$$\langle \xi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) \xi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}, 0) \rangle = \langle |\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle f(t). \quad (26)$$

С формальной точки зрения, главное отличие сильновязкой жидкости от маловязкой заключается

в том, что в бесконечном ряду для функции  $f(t)$  существенны вклады всех его членов.

Частотную дисперсию объемной и сдвиговой вязкостей можно получить, опираясь прямо на их определения и выражение (25). Так, согласно [20], сдвиговая вязкость определяется соотношением

$$\eta(\omega) = \frac{1}{k_B T} \langle \sigma_{xz}(0) \sigma_{xz}(t) \rangle_{\omega}, \quad (27)$$

в котором  $\sigma_{xz}$  —  $x, z$ -компоненты тензора напряжений. Поскольку в жидкостях с развитыми флуктуациями тензора анизотропии  $\sigma_{xz} \sim \xi_{xz}$ , то из (25) - (27) вытекает, что

$$\eta(\omega) = \eta_0 + \eta_c(0)F(i\omega\tau), \quad \eta_c \sim \tau, \quad (28)$$

где  $\eta_0$  — составляющая вязкости, формирующаяся, как и ранее, высокочастотными модами неориентационного происхождения,

$$F(i\omega\tau) = \frac{1}{\tau} (f(t))_{\omega} = \frac{1}{z} \left\{ 1 + \frac{3}{\pi^2 z} - \frac{3}{\pi z^{1/2}} \operatorname{cth} \pi z^{1/2} \right\}, \quad z = i\omega\tau. \quad (29)$$

В предельных случаях  $z \ll (\gg) 1$  функция  $F(i\omega\tau)$  имеет асимптотки:

$$F(z) = \begin{cases} \frac{\pi^2}{15} \left( 1 - \frac{2\pi^2 z}{21} + \frac{\pi^4 z^2}{105} + \dots \right), & z \ll 1, \\ \frac{1}{z} \left( 1 - \frac{3}{\pi z^{1/2}} + \frac{3}{\pi^2 z} + O[\exp(-2\pi z^{1/2})] \right), & z \gg 1, \end{cases} \quad (30)$$

которые показывают, что физически существенное изменение закона дисперсии сдвиговой вязкости по сравнению с обычной релаксационной теорией [13] имеет место только в высокочастотной области  $z \gg 1$ .

Таким же образом из выражения

$$\zeta(\omega) = \frac{V}{k_B T} \langle \delta p'(t) \delta p'(0) \rangle_{\omega}, \quad (31)$$

( $\delta p'$  — составляющая флуктуаций давления, ортогональная изменениям плотности и температуры [20],  $\delta p' \sim \xi_{zz}$ ) и (26) следует, что

$$\zeta(\omega) = \zeta_0 + \zeta_v(\omega) + \zeta_c(\omega), \quad (32)$$

$$\zeta_c(\omega) = \zeta_c(0)F(i\omega\tau), \quad \zeta_c(0) \sim \tau.$$

Составляющие  $\zeta_0$  и  $\zeta_v(\omega)$  имеют тот же смысл, что и в (24). При достаточно глубоких переохлаждениях  $\zeta_0, \zeta_v \ll \zeta_c$ .

Что касается процесса теплопроводности, то его зависимость от кластеризации системы по сравнению с объемной и сдвиговой вязкостями значительно более слабая, поэтому перенорми-

ровкой коэффициента теплопроводности  $\chi$  в дальнейшем будем пренебрегать.

Взаимосвязь флуктуаций плотности, поля скоростей и тензора анизотропии по-прежнему может быть описана на основе уравнений гидродинамики (18) - (21). Более определенно последние задают структуру функций Грина, в которых, однако, должна быть произведена следующая корректировка законов дисперсии:

$$\eta(\omega) = \eta_0 + \frac{G_{\infty}}{i\omega + \Gamma} \rightarrow \eta_0 + \eta_c(0)F(i\omega\tau), \quad (33)$$

$$G_{\infty} \tau_a \rightarrow \eta_c(0), \quad \zeta \rightarrow \zeta(\omega),$$

$$\frac{\Gamma}{i\omega + \Gamma} \rightarrow \alpha_2 G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega). \quad (34)$$

Здесь  $G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega)$  — функция Грина “свободного” поля анизотропии, определяемая в соответствии с (26) соотношениями:

$$\frac{1}{\omega} \operatorname{Im} G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega) = \operatorname{Re} \tau \cdot F(i\omega\tau). \quad (35)$$

Отличие характеров частотной дисперсии функции Грина  $G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega)$  и сдвиговой вязкости  $\eta(\omega)$  связано с тем, что последняя определяется фурье-образом коррелятора поля анизотропии. В “маловязкой” области законы дисперсии  $G_{\xi\xi}^{(c)}(\omega)$  и  $\eta(\omega)$  совпадают по случайным причинам. Флуктуациями удельного объема  $\phi$ , занятого сильносвязанными кластерами, как более медленными по сравнению с изменениями  $\rho, v$  и  $\zeta_{\text{эф}}$ , мы пренебрегаем.

Еще одно замечание необходимо сделать относительно области применимости излагаемых результатов. Подстановка (33) будет иметь место только при условии достаточно развитой кластеризации, точнее, когда кластеры достигают квазимакроскопических размеров (100 - 200 Å, см. [4]). В качестве количественного критерия можно выбрать неравенства

$$\eta_0 \ll \eta_c(0) \quad \text{или} \quad \zeta_0, \zeta_v \ll \zeta_c(0). \quad (36)$$

## ФУНКЦИИ ГРИНА УРАВНЕНИЙ ГИДРОДИНАМИКИ И КОРРЕЛЯТОРЫ

Непосредственный расчет функций Грина  $G_{\rho\rho}, G_{v_i v_j}$  и  $G_{\xi_{ik} \xi_{lm}}$  в гидродинамическом приближении производится стандартным образом. Поскольку наше основное внимание будет сосредоточено на описании особенностей рассеяния света в “сильновязкой” области, влиянием эффектов колебательной релаксации и теплопроводности как

относительно быстрых будем пренебрегать. В результате находим

$$G_{pp} = \rho_0^2 \frac{k^2}{\omega^2} D_l, \quad (37)$$

$$G_{v_i v_j} = D_l n_i n_j + D_l \Delta_{ij}, \quad (38)$$

$$G_{\xi_{ik} \xi_{im}} = G_1 S^{(1)} + G_2 S^{(2)} + G_3 S^{(3)} + G_4 S^{(4)}. \quad (39)$$

Здесь

$$D_l(\omega) = v(0)k^2 \{i\omega + v(\omega)k^2\}^{-1}, \quad (40)$$

$$D_l(\omega) = \left(\frac{4}{3}v(0) + \zeta'(0)\right)k^2 \times \\ \times \left\{i\omega + \left(\frac{4}{3}v(\omega) + \zeta'(\omega)\right)k^2 + \frac{c_0^2 k^2}{i\omega}\right\}^{-1}, \quad (41)$$

$$G_1(\omega) = G_2(\omega) = G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega), \quad (42)$$

$$G_3^{-1}(\omega) = \left(G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega)\right)^{-1} + \alpha_2 \frac{v_c(0)i\omega k^2}{i\omega + v_0 k^2}, \quad (43)$$

$$G_4^{-1}(\omega) = \left(G_{\xi\xi}^{(0)}(\omega)\right)^{-1} + \\ + \alpha_2 \frac{v_c(0)i\omega k^2}{i\omega + \left(\frac{4}{3}v_0 + \zeta'(\omega) + \frac{c_0^2}{i\omega}\right)k^2}, \quad (44)$$

$$v(\omega) = \frac{\eta(\omega)}{\rho_0}, \quad v_0 = \frac{\eta_0}{\rho_0}, \quad \zeta'(\omega) = \frac{\zeta(\omega)}{\rho_0}.$$

Таким же путем при необходимости могут быть восстановлены и перекрестные функции Грина  $G_{\xi_{ik} v_j}$  и  $G_{v_j \xi_{ik}}$ .

Корреляторы величин, определяющих спектры рассеянного излучения связаны с функциями Грина соотношениями

$$K_{AB}(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \text{Im} G_{AB}(\omega),$$

вытекающими из флуктуационно-диссипативной теоремы [20]. Отметим, что используемая нами гидродинамическая модель приводит к равенству независимых функций Грина  $G_1$  и  $G_2$  и соответствующих им корреляционных функций  $K_1$  и  $K_2$ .

### ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПОЛЯ СКОРОСТЕЙ

Основной вклад в вынужденное импульсное рассеяние света в "сильновязкой" области состояний глицерина, как следует из структуры функций Грина (37) - (44), вносят продольная и поперечная моды поля скоростей. Частота  $\omega$  и волновой век-

тор  $k$  соответствующих гидродинамических возмущений связаны дисперсионным уравнением

$$\omega^2 - L_i(\omega)k^2 = 0, \quad i = l, t, \quad (45)$$

вытекающим из структуры функции Грина  $G_{v_i v_j}$  (39). В (45)  $L_l$  и  $L_t$  имеют смысл вязкоупругих модулей и равны

$$L_l(\omega) = \rho c_c^2 + \frac{4}{3}L_l(\omega) + M(\omega), \quad (46)$$

$$L_t(\omega) = i\omega[\eta_0 + \eta_c(0)F(i\omega\tau)], \quad (47)$$

$$M_l(\omega) = i\omega[\zeta_0 + \zeta_c(0)F(i\omega\tau)]. \quad (48)$$

Частотная дисперсия обратных скоростей  $c_i^{-1}(\omega)$  ( $i = l, t$ ) продольного и поперечного звуков и их коэффициентов поглощения  $(\alpha\lambda)_i$  на длине волны определяется действительной и мнимой частями отношения  $k/\omega$  и в согласии с (45) задается выражениями

$$c_i^{-1}(\omega) = \left(\frac{\rho}{2}\right)^{1/2} \frac{(|L_i| + L_i')^{1/2}}{|L_i|}, \quad (49)$$

$$(\alpha\lambda)_i(\omega) = 2\pi \left( \frac{(|L_i| - L_i')}{(|L_i| + L_i')} \right)^{1/2}. \quad (50)$$

В общем случае поведение  $c_i^{-1}(\omega)$  и  $(\alpha\lambda)_i(\omega)$  определяется всеми рассмотренными нами релаксационными механизмами. Однако, при достаточно глубоких переохлаждениях, когда  $\tau_v \ll \tau$  и  $\chi k^2 \ll \tau$ , определяющую роль будет играть только механизм сильновязкой релаксации. Здесь  $L_i$  можно аппроксимировать выражениями

$$L_l(\omega) = \rho [c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) i\omega\tau F(i\omega\tau)], \quad (51)$$

$$L_t(\omega) = \rho c_{t\infty}^2 i\omega\tau F(i\omega\tau), \quad (52)$$

где

$$c_\infty^2 = c_0^2 + \frac{1}{\rho\tau} \left(\frac{4}{3}\eta_c(0) + \zeta_c(0)\right),$$

$$c_{t\infty}^2 = \frac{1}{\rho\tau} \eta_c(0).$$

Наиболее характерной особенностью поведения функций  $c_i^{-1}(\omega)$  и  $(\alpha\lambda)_i(\omega)$  является дробностепенной характер их высокочастотных асимптотик. Так, для продольного звука имеем

$$c_l^{-1}(\omega) \approx c_\infty \left[ 1 - \frac{3}{2^{3/2}\pi} \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}} \right], \quad (53)$$

$$\omega\tau \gg 1,$$

$$(\alpha\lambda)_l(\omega) \approx \frac{3}{2\pi} \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}}, \quad \omega\tau \gg 1. \quad (54)$$

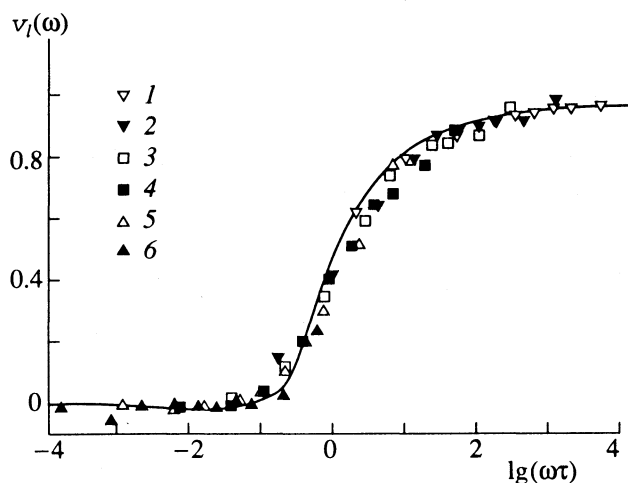


Рис. 1. Экспериментальные [12] (точки) и рассчитанная по формулам (49) и (51) (линия) частотные зависимости приведенной скорости  $v_l(\omega) = [c_l(\omega) - c_0]/[c_\infty - c_0]$  продольного звука в глицерине; 1 – 241.0, 2 – 258.2, 3 – 269.7, 4 – 286.9, 5 – 309.9, 6 – 355.8 К.

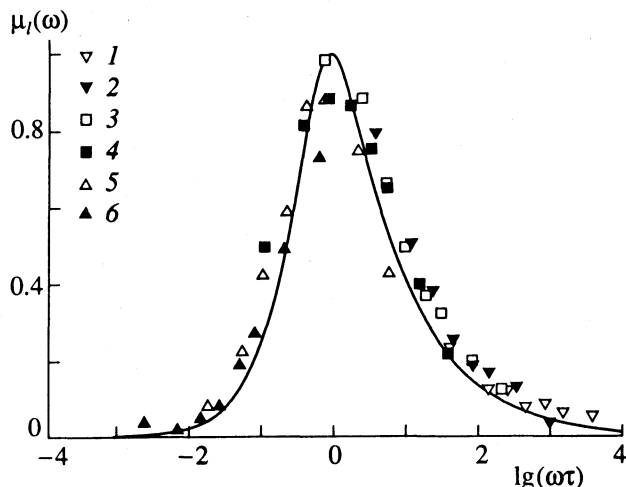


Рис. 2. Экспериментальные [12] (точки) и рассчитанная по формулам (55) и (51) (линия) частотные зависимости приведенного коэффициента  $\mu_l(\omega) = \beta_l(\omega)/[\beta_l(\omega)]_{\max}$  затухания интенсивности сканируемого сигнала; 1 – 6 – см. рис. 1.

В работе [3] было продемонстрировано очень хорошее согласие между теоретически ожидаемыми законами дисперсии скоростей распространения и коэффициентов поглощения продольного и поперечного звуков и акустическими экспериментальными данными по глицерину [24].

Что касается сопоставления с результатами измерения импульсного вынужденного рассеяния света, то здесь следует сравнивать значения скорости звука и скорости затухания сигнала  $\beta_l$  со временем. Последняя в [12] определена произведением мнимой части частоты  $\omega''$  при фиксированном  $k$  на длину волны. Можно убедиться, что

$$\beta_l = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{1/2} (|L_l| - L_l')^{1/2} \quad (55)$$

и при больших  $\omega\tau$  имеют место асимптотики

$$\beta_l = \frac{3}{2\pi^{1/2}} \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}}, \quad \omega\tau \gg 1, \quad (56)$$

$$\beta_l = \frac{3c_\infty^2}{2\pi^{1/2}} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}}, \quad \omega\tau \gg 1. \quad (57)$$

#### СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения законов дисперсии вязкоупругих модулей с экспериментальными данными необходимо знание величины и температурной зависимости следующих независимых параметров теории:  $\rho$ ,  $\eta_c(0)$ ,  $\zeta_c(0)$ ,  $c_\infty$ ,  $c_0$  и  $\tau$ . Важно отметить, что только время релаксации анизотропии явля-

ется нетривиальным параметром, зависящим от характера сделанных предположений. Значения плотности  $\rho$  и кластерных вкладов  $\eta_c(0)$  в сдвиговую вязкость  $\eta(0)$  при условии, что  $\eta_c(0) \approx \eta(0)$ , допускают непосредственное экспериментальное определение [21–23]. Предельные высоко- и низкочастотные значения скорости звука  $c_\infty$  и  $c_0$  легко восстанавливаются по экспериментальным измерениям скорости продольного звука  $c_l(\omega)$ . Обработка по методу наименьших квадратов кривых частотной дисперсии скорости продольного звука  $c_l(\omega)$  по формуле (49) является наиболее прямым путем определения времени релаксации  $\tau$ . Величина  $\zeta_c(0)$  с использованием полученных результатов может быть найдена по формуле (51). Полученные таким образом значения искомых параметров при разных температурах приведены в таблице. Из нее следует, что отношения  $\eta_c(0)/\tau$  и  $\zeta_c(0)/\tau$  с понижением температуры изменяются значительно медленнее по сравнению с каждой из входящих в них величин

Таблица

$T, K$	$\rho, \text{г/см}^3$ [21]	$\eta_c(0), \text{П}$ [22, 23]	$\zeta_c, \text{П}$	$c_\infty, \text{км/с}$ [12]	$c_0, \text{км/с}$ [12]	$\tau, \text{нс}$
241.0	1.293	10 100	65000	3.304	2.025	893
258.2	1.282	630	6100	3.206	1.990	86.0
269.7	1.275	144	1370	3.140	1.966	20.4
286.9	1.263	27	230	3.043	1.931	3.82
309.9	1.248	4.0	32	2.912	1.884	0.610
355.8	1.218	0.31	3.6	2.650	1.790	0.0862

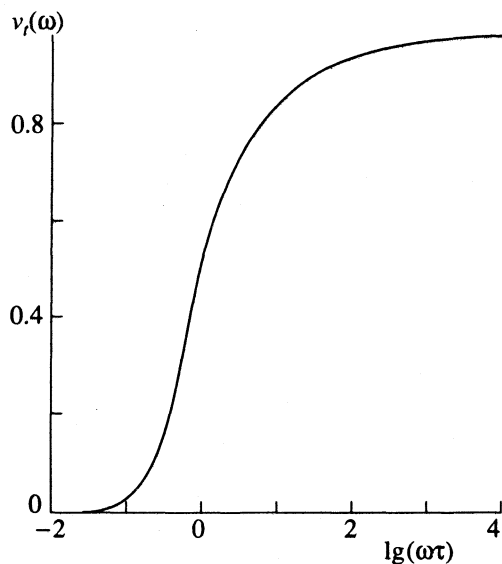


Рис. 3. Частотная зависимость приведенной скорости  $v_r(\omega) = c_l(\omega)/c_{l\infty}$  поперечного звука в глицерине, рассчитанная по формулам (49) и (52).

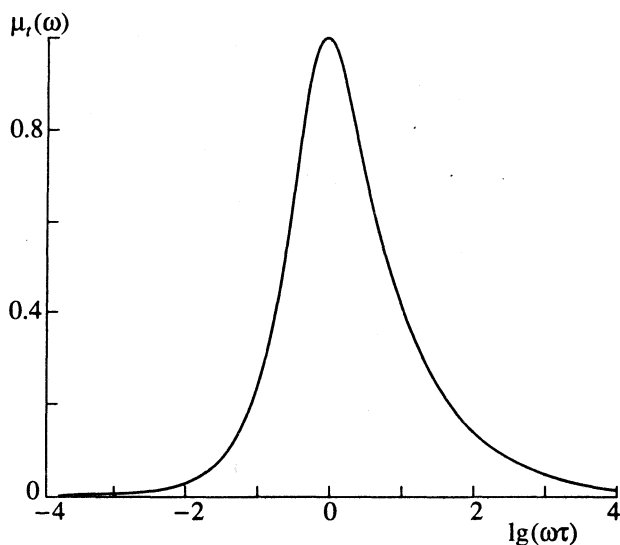


Рис. 4. Частотная зависимость приведенного коэффициента  $\mu_r(\omega) = \beta_l(\omega)/[\beta_l(\omega)]_{\max}$  затухания интенсивности сканируемого сигнала, рассчитанная по формулам (52) и (55).

в согласии с предположениями, сделанными при выводе формул (51) и (52). Необходимо отметить хорошее согласие результатов акустических экспериментов и данных по импульсному вынужденному рассеянию света [12]. Теорию следует считать внутренне последовательной, если на основе данных, извлеченных из рассмотрения частотной зависимости  $c_l(\omega)$ , она в состоянии с одинаковой точностью воспроизвести и законы дисперсии других характеристик жидкости в переохлажденном состоянии, в первую очередь, скорость распространения  $c_l(\omega)$  поперечного звука и скорости затухания сигнала  $\beta_i$  ( $i = l, t$ ) со временем.

Степень согласованности описания скорости распространения продольного звука и скорости затухания сигнала  $\beta_l$  в эксперименте по поляризованному рассеянию видна из рис. 1, 2. Хорошо воспроизводятся низко- и высокочастотная асимптотики, положение максимума и ход кривой  $\beta_l(\omega)$  на промежуточных частотах, асимметрия  $\beta_l(\omega)$ .

На рис. 3, 4 приведены кривые, на которые должны укладываться данные, сканируемые в экспериментах по деполаризованному рассеянию. Сравнение с ними не произведено вследствие их отсутствия.

Имеющийся в нашем распоряжении материал достаточен и для детального описания спектров молекулярного рассеяния света. К сожалению, такие данные по глицерину нам также неизвестны. Остановимся здесь только на одном обстоятельстве, характерном как для молекулярного, так и для импульсного вынужденного рассеяния света. Интегральная интенсивность поляризованного молекулярного рассеяния света и интенсивность сигнала

ла поляризованного импульсного вынужденного рассеяния света при понижении температуры должны изменяться по закону (см. (16)):

$$I \sim \frac{k_B T}{c_l(0)} c_1^2 \sim \frac{k_B T}{c_l(0)} \left( \frac{\partial \epsilon_l}{\partial \rho_l} \right)^2 (1 + 2A\phi + \dots).$$

Из этой формулы следует, что увеличение удельного объема  $\phi$ , занимаемого сильносвязанными кластерами, будет сопровождаться все более заметным отклонением температурной зависимости интенсивности от линейной. Такая особенность поведения интенсивности молекулярного рассеяния света ранее наблюдалась для триацетина и некоторых других жидкостей [25] и не получила должного объяснения.

Дальнейшее обсуждение следствий развиваемого нами подхода к описанию термодинамических и кинетических свойств глицериноподобных жидкостей в их переохлажденных состояниях будет произведено в последующих работах.

Авторы выражают глубокую благодарность П.М. Зоркому и В.С. Старунову за обсуждение результатов работы. Ее выполнение было бы невозможным без финансовой поддержки фонда фундаментальных научных исследований ГКНТ Украины (тема 2/381) и Попечительского совета Одесского университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 420.
2. Маломуж Н.П., Пелищенко С.Б. // Укр. физ. журн. 1990. Т. 35. № 3. С. 388.

3. Маломуж Н.П., Пелишенко С.Б. // Там же. 1990. Т. 35. № 4. С. 577.
4. Malomuzh N.P., Pelishenko S.B. // Phys. Lett. A. 1991. V. 154. № 5, 6. P. 269.
5. Götze W. // Liquids, freezing and the glass transitions / Ed. by J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin. North-Holland, 1990. P. 186.
6. Bengtzelius U. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. № 5. P. 3433.
7. Marchetti M.C. // Ibid. 1986. V. 33. № 6. P. 3363.
8. Kivelson D., Kivelson S.A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 8. P. 4464.
9. McPhail R.A., Kivelson D. // Ibid. 1989. V. 90. № 11. P. 6555.
10. Сабиров Л.М. // Тр. ФИАН. 1974. Т. 72. С. 107.
11. Колесников Г.И. // Там же. 1980. Т. 118. С. 58.
12. Yan Y.-X., Cheng L.-T., Nelson K.A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 10. P. 6477.
13. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. С. 510.
14. Зельдович Б.Я. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 1. С. 75.
15. Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидромеханика. Ч. 2. М.: Наука, 1967. С. 720.
16. Кузьмин С.В., Маломуж Н.П. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. № 9. С. 1346.
17. Кузьмин С.В., Маломуж Н.П. // Укр. физ. журн. 1993. Т. 38. № 4. С. 569.
18. Локотюш Т.В., Маломуж Н.П. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5.
19. Leontovich M.A. // J. Phys. (USSR). 1941. V. 4. P. 499.
20. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. С. 416.
21. McDuffie G.E., Forbes J.W., Madigosky W.M., Von Bretzel J.J. // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. P. 176.
22. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Госхимиздат, 1962. С. 1072.
23. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Киикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 1007.
24. Бердыев А.А., Лысенко В.А., Хемраев Б. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 3. С. 1040.
25. Величкина Т.С. // Тр. ФИАН. 1958. Т. 9. С. 59.

УДК 541.128

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

© 1995 г. Ю. К. Товбин

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

Предложен способ расчета энергетических параметров решеточных моделей, описывающих жидкие и адсорбционные системы, на основе информации о межмолекулярных потенциалах взаимодействия. Рассмотрена методика построения функций распределения узлов разного типа решеточной структуры. Предлагаемый подход применен к описанию изотерм адсорбции молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и атомов Кг в стеклообразной матрице на основе поликарбоната.

Решеточные модели жидких и адсорбционных систем активно используются для описания их термодинамических характеристик [1 - 9]. Они применяются для расчета фазовых равновесий, теплот смешения, поверхностного натяжения и т.д. Однако их использование для объемных жидкофазных систем и для границы твердое тело-флюид постоянно связано с обсуждением двух вопросов: статистической обоснованности этих моделей и расчета энергетических параметров межмолекулярного взаимодействия. Первый вопрос рассматривается в работе [10], а решение второго вопроса является темой данного сообщения. Этот вопрос постоянно (явно или неявно) присутствует при сопоставлении результатов, полученных в решеточной модели и с помощью теории интегральных уравнений, и численными методами Монте-Карло и молекулярной динамики [11 - 14].

Решеточная модель оперирует с энергетическими параметрами, значения которых дискретно меняются по мере увеличения номера координационной сферы, окружающей некоторый узел, рассматриваемый как центральный. В других подходах используется непрерывная зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния. Очевидно, что зная энергетический параметр решеточной модели, трудно получить представление о потенциале взаимодействия. С другой стороны, использование значения минимума потенциальной кривой в качестве энергетического параметра предполагает, что данный минимум достаточно узкий и глубокий, чтобы вероятностью смещения молекулы из точки минимума можно было пренебречь. Такую оценку можно использовать для молекул, образующих монослой (речь идет об энергии связи адсорбент-адсорбат), но не для молекул, находящихся

во втором слое (над монослоем) или в объеме раствора. В итоге величина межмолекулярного параметра должна зависеть от способа усреднения по различным возможным положениям молекул.

В данной работе предлагается способ расчета энергетических параметров решеточной модели на основе информации о межмолекулярных потенциалах взаимодействия. Это позволяет отказаться от использования их как параметров, определяемых из экспериментальных данных, и рассчитывать их на основе имеющихся данных о взаимодействиях молекула-молекула и молекула-адсорбент. Таким образом, не теряя информации о молекулярной природе системы, можно использовать известные достоинства решеточных моделей, связанные с простотой их численного расчета: равновесное распределение молекул в решеточной модели описывается алгебраическими системами уравнений вместо интегральных уравнений или численных экспериментов.

В работе обсуждается методика построения функций распределения узлов разного типа и приводится пример использования предлагаемого подхода к описанию адсорбции молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и атомов Кг в стеклообразной матрице поликарбоната. Основной упор делается на метод расчета параметров решеточной модели, поэтому ограничимся смесью многоатомных молекул, имеющих примерно одинаковые объемы и не сильно отличающихся по форме. Это позволяет считать, что все молекулы занимают по одному узлу решетки, размер которого совпадает с размером молекул, и не останавливаться на комбинаторных аспектах распределения молекул при их разных объемах. (Основная идея расчета решеточных параметров непосредственно обобщается на смесь молекул разных объемов.)



Будем рассматривать смесь жестких многоатомных молекул. Каждая молекула характеризуется положением центра тяжести и ориентацией во внешнем (мысленном) поле или в поле стенки адсорбента. Опишем одну и ту же систему с помощью решеточной модели и континуальной модели (все координаты, характеризующие положение молекул, меняются непрерывно). Будем исходить из простого положения, что свободная энергия системы не зависит от способа описания, и выделим в "чистом" виде вклады, вносимые в полную свободную энергию системы одной и парой молекул при каждом способе описания. Такая процедура позволяет непосредственно сопоставить одно- и двухчастичные вклады в свободную энергию и связать между собой параметры разных способов описания. Так как свободная энергия  $F = -\beta^{-1} \ln Q$ , где  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $Q$  – статистическая сумма системы, то равенство свободных энергий означает равенство статистических сумм системы в дискретной и континуальной моделях:  $Q_{\text{реш}} = Q_{\text{кон}}$ . Поэтому рассмотрим выражения статистических сумм в обеих моделях.

Решеточная модель для смеси многоатомных молекул с учетом парного потенциала взаимодействий, описывающего ориентационную направленность связей, наиболее полно сформулирована в работе [15]. Следуя этой работе, имеем

$$Q_{\text{реш}} = \sum_{l_1=1}^{\Phi} \dots \sum_{l_N=1}^{\Phi} \exp[-\beta H(\{\gamma_f^l\})], \quad (1)$$

$$H(\{\gamma_f^l\}) = \sum_{f=1}^N \sum_{l=1}^{\Phi} v_f^l \gamma_f^l - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^R \sum_{f,g}^{\Phi} \sum_{l,m}^{\Phi} \epsilon_{fg}^{lm}(r) \gamma_f^l \gamma_g^m, \\ v_f^l = -\beta^{-1} \ln F_f^l,$$

где  $F_f^l$  – статистическая сумма внутренних состояний частицы  $l$ , находящейся в узле  $f$ ;  $\epsilon_{fg}^{lm}(r)$  – энергетический параметр взаимодействия частицы  $l$  в узле  $f$  с соседней частицей  $m$  в узле  $g$  на расстоянии  $r$ ,  $1 \leq r \leq R$ ;  $R$  – радиус потенциала взаимодействия, наибольшее число из радиусов потенциалов взаимодействий пар частиц  $1 \leq l, m \leq \Phi$ ;  $\Phi$  – полное число сортов частиц. Под частицей понимается сорт молекулы  $i$ , находящейся в ориентации  $\phi_i(l \leftrightarrow i, \phi_i)$ . Ориентация задается углом между вектором молекулы (выбранное направление из центра массы молекулы к какому-либо ее атому) и внешним полем. Ориентации молекул меняются дискретно, если через  $\Phi_i$  обозначить число реализуемых ориентаций для молекулы  $i$ , то  $\Phi = \sum_{i=1}^s \Phi_i$ , где  $s$  – число сортов молекул смеси плюс свободные узлы (вакансии), последние индексы  $s$  и  $\Phi$  зарезервируем за вакансиями ( $\Phi_s = 1$ , такая как вакансия не имеет ориентаций). Значе-

ния энергетических параметров  $\epsilon_{fg}^{lm}(r)$  зависят от сортов частиц  $l$  и  $m$ , а также от взаимного расположения узлов  $f$  и  $g$  на расстоянии  $r$ , так как при изменении положения многоатомных молекул ( $\text{var}g_r$ ) при постоянных  $l, m, r$  меняются ближайшие между собой атомы этих молекул. В формуле (1) индекс  $f$  пробегает все  $N$  узлов решетки, а индекс  $g_r$  – все  $z_f(r)$  соседних узлов в  $r$ -ой координационной сфере центрального узла  $f$ . Случайные величины  $\gamma_f^l$  описывают состояние занятости узла  $f$  частицей  $l$ :  $\gamma_f^l = 1$ , если в узле  $f$  находится частица  $l$ , иначе  $\gamma_f^l = 0$ . При расчете статистической суммы  $Q_{\text{реш}}$  проводится суммирование по состояниям занятости всех  $N$  узлов решетки.

Для того, чтобы "выделить" из выражения (1) одно- и двухчастичные вклады в статистическую сумму системы воспользуемся [8]: 1) "проеекционными" свойствами величин  $\gamma_f^l$ , и 2) определением локальных корреляторов решеточной системы. Обозначая эти вклады через  $B_f^l$  и  $B_{fg}^{lm}(r)$ , соответственно, получим

$$B_f^l = \theta_f^l Q_{\text{реш}} = \exp[-\beta v_f^l] = F_f^l, \quad (2)$$

$$B_{fg}^{lm}(r) = \theta_{fg}^{lm}(r) Q_{\text{реш}} = F_f^l F_g^m \exp[\beta \epsilon_{fg}^{lm}(r)].$$

Статистическая сумма такой же системы в континуальной модели запишется как

$$Q_{\text{кон}} = \iint d\bar{q} d\bar{p} \exp[-\beta H(\bar{q}, \bar{p})] / \left[ \prod_{i=1}^{s-1} h^{N_i p_i} \sigma_i^{N_i} \right], \quad (3)$$

$$H(\bar{q}, \bar{p}) = \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{n_i=1}^{N_i} \left[ H_{\text{вн}}^i(n_i) + \sum_{\alpha} p_{i\alpha}^2 / 2m_i + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{s-1} \sum_{n_j=1}^{N_j} \epsilon(|q(n_i) - q(n_j)|) \right],$$

где  $H_{\text{вн}}^i(n_i)$  – энергия внутренних состояний молекулы  $i$ ,  $n_i$  – номер молекулы сорта  $i$ ,  $1 \leq n_i \leq N_i$ ;  $p_{i\alpha}$  – компоненты импульса поступательного движения центра массы молекулы  $i$ ,  $\alpha = x, y, z$ ;  $\bar{q}$  – вектор координат всех молекул  $q_i = (r_i^\alpha, \Omega_i^\delta)$ ,  $\delta$  – нумерует углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы;  $\bar{p}$  – вектор всех импульсов молекул,  $p_i$  – число степеней свободы и  $\sigma_i$  – число симметрии молекулы  $i$ ;  $\epsilon$  – потенциальная функция взаимодействия молекул  $i$  и  $j$ . Проводя

интегрирование по всем импульсам молекул, перепишем (3) в следующем виде:

$$Q_{\text{кон}} = \prod_{i=1}^{s-1} Z_{\{N\}} / (v_i^0)^{N_i}, \quad v_i^0 = \lambda_i^3, \quad (4)$$

$$\lambda_i = h / (2\pi M_i \beta^{-1})^{1/2},$$

$$Z_{\{N\}} = \int d\bar{q} \exp \left\{ \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{n_i=1}^{N_i} \left[ \ln F_i^0 - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{1}{2} \beta \sum_{j=1}^{s-1} \sum_{n_j=1}^{N_j} \varepsilon (|q(n_i) - q(n_j)|) \right] \right\},$$

где  $F_i^0$  – статистическая сумма внутренних состояний молекулы  $i$ ;  $v_i^0$  – объем, приходящийся на тепловые волны де-Бройля молекулы  $i$ . В формулах (3) и (4) молекулы каждого сорта пронумерованы индексами  $n_i$ . Это сделано с целью выделения вкладов конкретных молекул, находящихся в фиксированных объемах пространства. Нумерация молекул делает их различимыми, поэтому в формулах (3), (4) в отличие от формул [4, 16] отсутствует сомножитель  $(\prod_{i=1}^{s-1} N_i!)^{-1}$ . Разобьем объем системы  $V$  на такие же элементарные объемы  $v(f)$ , которые фигурируют в решеточной модели, где  $f$  – номер ячейки (узла);  $V = \sum_{f=1}^N v(f)$ ,  $N$  – число узлов решетки. (В общем случае при этом не накладывается никаких условий на размер каждого узла.) Аналогично “объем” пространства вращений молекулы  $i$  относительно центра массы разобьем на  $\Phi_i$  секторов, “объемом”  $\Omega_i^0$ , каждый из которых содержит “свою” ориентацию  $\phi_i$ , определенную в решеточной модели:  $\sum_{\phi_i=1}^{\Phi_i} \Omega_i^0 = 8\pi^2 = V_\Omega$  – “объем” пространства вращений многоатомной молекулы [17]. Для простоты записи формул здесь и ниже сомножитель  $\tilde{V}_i = \sigma_i h^3 / \prod_{i=1}^3 (2\pi J_i^\alpha \beta^{-1})^{1/2}$ , где  $J_i^\alpha$  – главный центральный момент инерции молекулы  $i$  ( $\alpha = 1 - 3$ ), нормирующий пространство “вращения” при получении статистической суммы по вращательным состояниям  $F_{\text{вр}} = V_\Omega / \tilde{V}_i$ , получающийся из формулы (3) при интегрировании по вращательным импульсам в классическом приближении, отнесли в выражение для  $F_i^0$ . Интеграл в формуле (4) есть многократный интеграл, его кратность равна числу молекул  $\sum_{i=1}^{s-1} N_i$ . Каждый из таких интегралов по  $dq(n_i)$  может быть представлен в виде суммы интегралов по  $d\nu(f)$ ,  $d\nu(f)$  – элемент трехмерного пространства ячейки  $f$ , и суммы ин-

тегралов по  $d\Omega_i^0$ ,  $d\Omega_i^0$  – элемент трехмерного пространства вращения  $\Omega_i^0$ :

$$\int_{v, v_\Omega} (\dots) dq(n_i) = \int_{v, v_\Omega} (\dots) d\nu d\Omega =$$

$$= \sum_{f=1}^N \sum_{\phi_i=1}^{\Phi_i} \int_{v(f)} \int_{\Omega_i^0} (\dots) d\nu(f) d\Omega_i^0.$$

В результате формула (4) перепишется как

$$Q_{\text{кон}} = \prod_{i=1}^{s-1} \prod_{n_i=1}^{N_i} \sum_{f=1}^N \sum_{\phi_i=1}^{\Phi_i} \frac{1}{v_i^0} \int_{v(f)} \int_{\Omega_i^0} \exp \left\{ \ln F_i^0 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \beta \sum_{j=1}^{s-1} \sum_{n_j=1}^{N_j} \varepsilon (|q(n_i) - q(n_j)|) \right\} d\nu(f) d\Omega_i^0. \quad (5)$$

Здесь в каждой ячейке  $\nu(f)$  допускается нахождение одной молекулы сорта  $i$  с номером  $n_i$  и ориентацией  $\phi_i$ . Каждая другая молекула находится в своей ячейке. Выбирая номер узла  $g$ , и помещая в нее молекулу сорта  $j$  с номером  $n_j$  и ориентацией  $\psi_j$ , получаем однозначное соответствие между указанными индексами. Понятие нахождения молекулы в ячейке означает нахождение в ней центра массы молекулы.

Формула (5) представляет решеточный аналог в континуальной модели. Из нее непосредственно можно “выделить” локальные одно- и двухчастичные вклады в величину  $Q_{\text{кон}}$ . Одночастичный вклад для молекулы  $i$  с ориентацией  $\phi_i$ , находящейся в узле  $f$ , соответствует

$$B_f^i = \int_{v(f)} \int_{\Omega_i^0} F_i^0 d\nu(f) d\Omega_i^0 / v_i^0 = F_i^0 \Omega_i^0 \nu(f) / v_i^0. \quad (6)$$

Второе равенство есть следствие независимости  $F_i^0$  от положения центра массы в объеме ячейки и ориентации в секторе  $\Omega_i^0$ ; отношение  $\nu(f)/v_i^0$  – поступательная сумма по состояниям движения центра массы молекулы. Сопоставление формул (2) и (6) дает связь между решеточным одночастичным параметром  $F_i^i$  и его молекулярной интерпретацией через суммы по состояниям различных движений молекулы: ориентационные, поступательные и внутренние (электронные, колебательные).

Двухчастичный вклад для молекулы  $i$  с ориентацией  $\Omega_i^\circ$  в узле  $f$  и молекулы  $j$  с ориентацией  $\psi_j$ , находящейся в узле  $g$ , запишется как

$$B_{fg}^{lm}(r) = \frac{1}{v_i^\circ v_j^\circ} \int \int \int \int F_i^\circ(q_i) F_j^\circ(q_j) \times \exp[-\beta \varepsilon(|q_i - q_j|)] d\nu(f) d\nu(g) d\Omega_i^\circ d\Omega_j^\psi \quad (7)$$

(при записи координат молекул  $q_i$  и  $q_j$  опущены их номера). В общем случае величины  $F_i^\circ$  и  $F_j^\circ$  зависят от текущих значений координат  $q_{ij}$  и не могут быть вынесены из-под знака интеграла. Однако, если "внешнее" поле межмолекулярного взаимодействия  $\varepsilon$  слабо меняет внутренние состояния молекул  $i$  и  $j$ , то величины  $F_{ij}^\circ$  можно вынести за знак интеграла. В то же время в случае образования сильной связи принято говорить об образовании новой молекулы (ассоциата). Формула (7) предполагает, что изменения в ассоциате носят аддитивный характер, т.е. присоединение к данной паре молекул третьей молекулы практически не меняет данную ассоциативную связь (так как мы ограничились рассмотрением только парных потенциалов). Если это не так, то следует использовать более сложные потенциалы взаимодействий. Это выходит за рамки данного сообщения, хотя излагаемый подход может быть обобщен на многочастичные потенциалы.

Энергетический параметр взаимодействия, согласно (2) и (7) выражается следующим образом:

$$\varepsilon_{fg}^{lm}(r) = \beta^{-1} \ln D_{fg}^{lm}(r), \quad D_{fg}^{lm}(r) = B_{fg}^{lm}(r) / B_f^l B_g^m = (F_i^\circ F_j^\circ v(f) v(g) \Omega_i^\circ \Omega_j^\psi)^{-1} \times \int \int \int \int F_i^\circ(q_i) F_j^\circ(q_j) \times \exp[-\beta \varepsilon(|q_i - q_j|)] d\nu(f) d\nu(g) d\Omega_i^\circ d\Omega_j^\psi. \quad (8)$$

Если величины  $F_{i,j}^\circ$  можно вынести из-под знака интеграла, то формула (8) упрощается

$$D_{fg}^{lm}(r) = (v(f) v(g) \Omega_i^\circ \Omega_j^\psi)^{-1} \times \int \int \int \int \exp[-\beta \varepsilon(|q_i - q_j|)] \times d\nu(f) d\nu(g) d\Omega_i^\circ d\Omega_j^\psi. \quad (9)$$

Структуру выражения (8) удобно проанализировать, полагая, что: 1)  $\varepsilon(|q_i - q_j|) = \hat{\varepsilon}_{fg}^{lm}(r) +$

$\delta \varepsilon_{fg}^{lm}(|q_i - q_j|)$ , где  $\hat{\varepsilon}_{fg}^{lm}(r)$  – среднее значение потенциала в ячейках  $f$  и  $g$  на расстоянии  $r$  при средних ориентациях молекул  $\varphi_i$  и  $\psi_j$  и  $\delta \varepsilon_{fg}^{lm}(|q_i - q_j|)$  – отклонение реального значения потенциала от среднего значения; 2) внутренние статистические суммы молекул отличаются от своих значений в отсутствие соседних молекул, но их средние значения  $\hat{F}_i^\circ$  и  $\hat{F}_j^\circ$  можно вынести за знак интеграла. Если  $\delta \varepsilon_{fg}^{lm}(r) \ll \hat{\varepsilon}_{fg}^{lm}(r)$ , то

$$\varepsilon_{fg}^{lm}(r) = -\hat{\varepsilon}_{fg}^{lm}(r) + \beta^{-1} \ln \left[ \hat{F}_i^\circ \hat{F}_j^\circ / F_i^\circ F_j^\circ \right] - \langle \delta \varepsilon_{fg}^{lm}(r) \rangle, \quad (10)$$

$$\langle \delta \varepsilon_{fg}^{lm}(r) \rangle = (v(f) v(g) \Omega_i^\circ \Omega_j^\psi)^{-1} \times \int \int \int \int \varepsilon(|q_i - q_j|) d\nu(f) d\nu(g) d\Omega_i^\circ d\Omega_j^\psi.$$

Значение параметра взаимодействия решеточной модели в основном определяется средней величиной потенциала в рассматриваемой области изменения положений центра масс и ориентаций. Кроме этого, оказывают влияние отношения внутренних статистических сумм молекул и усредненная величина отклонений текущих значений потенциала от своего среднего значения. В гамильтониане (1) знак параметра взаимодействия выбран так, чтобы притяжению соответствовали положительные величины, а отталкиванию – отрицательные. Такой выбор знака соответствует увеличению теплоты адсорбции с увеличением заполнения для притягивающихся молекул в случае физической адсорбции и уменьшению – для отталкивания молекул при хемосорбции. Области притяжения потенциала в континуальной модели отвечают отрицательные значения.

Соотношение (10) является тем более точным, чем ближе потенциал к своему среднему значению, т.е. чем меньше отклонения  $\delta \varepsilon_{fg}^{lm}(r)$  и меньше области  $v(f)$  и  $\Omega_i^\circ$ . Параметры решеточной модели для разных  $r$  заменяют непрерывную потенциальную кривую на дискретный набор усредненных величин потенциальной энергии.

Анализ адсорбционных систем осуществляется аналогичным образом. Их отличие от объемной фазы раствора заключается в присутствии в

формулах (1), (3) дополнительного потенциала взаимодействия с поверхностью твердого тела

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H - \sum_{f,i} \epsilon_f^i \gamma_f^i, \\ \tilde{H}(\bar{q}, \bar{p}) &= H(\bar{q}, \bar{p}) + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{n_i=1}^{N_i} U(q(n_i)), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\epsilon_f^i$  – энергия связи частицы  $l$ , находящейся в узле  $f$ , с поверхностью адсорбента,  $U(q(n_i))$  – потенциал взаимодействия молекулы сорта  $i$  с номером  $n_i$  и ориентацией  $\phi_i$  с той же поверхностью. В обеих моделях это взаимодействие входит в одностичный вклад адсорбированной молекулы. В результате получаем

$$\begin{aligned} \tilde{B}_f^l &= \tilde{F}_f^l \exp(\beta \epsilon_f^l) = \\ &= \int \int_{\nu(f)\Omega_i^\circ} \tilde{F}_i^\circ(q_i) \exp[-\beta U(q_i)] d\nu(f) d\Omega_i^\circ / \nu_i^\circ. \end{aligned} \quad (12)$$

В общем случае потенциал взаимодействия с адсорбентом может влиять на внутренние состояния адсорбата и величина  $\tilde{F}_i^\circ$  не может быть вынесена за знак интеграла, т.е. решеточные параметры  $\tilde{F}_f^l$  и  $\epsilon_f^l$  выразить через молекулярные параметры (3), (11) порознь, без дополнительных предположений, нельзя. Этот факт обычно “обходят”, вводя модифицированные средние значения  $\hat{F}_i^\circ$  ( $\neq F_i^\circ$  в объеме фазы), которые выносят за знак интеграла [7 - 9]:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_f^l &= \hat{F}_f^\circ, \\ \epsilon_f^l &= \beta^{-1} \ln \left\{ \int \int_{\nu(f)\Omega_i^\circ} \exp[-\beta U(q_i)] d\nu(f) d\Omega_i^\circ / \nu_i^\circ \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

При слабом взаимодействии молекул с поверхностью, что, по-видимому, реализуется при физической адсорбции, можно полагать  $\hat{F}_i^\circ = F_i^\circ$ .

Отношение одностичных вкладов  $\tilde{a}_f^l = \tilde{B}_f^l / B_f^l$  представляет собой локальную константу Генри (речь идет о полном содержании молекул)

$$\begin{aligned} \tilde{a}_f^l &= \tilde{F}_f^l \exp(\beta \epsilon_f^l) / F_f^l = \\ &= \int \int_{\nu(f)\Omega_i^\circ} \tilde{F}_i^\circ(q_i) \exp[-\beta U(q_i)] d\nu(f) d\Omega_i^\circ / (\nu(f)\Omega_i^\circ F_i^\circ), \end{aligned} \quad (14)$$

связывающую концентрации молекул в адсорбированном состоянии и в таком же объеме узла  $\nu(f)$  в отсутствие влияния потенциала адсорбента (в объемной фазе). Если концентрация молекул в объемной (газовой) фазе выражается через давление, то локальная константа Генри  $a_f^l$  определяется как  $a_f^l = \tilde{a}_f^l \beta$ .

Выделение двухчастичных вкладов адсорбционной системы позволяет выразить энергетические параметры решеточной модели, по аналогии с формулой (8):

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{fg}^{lm} &= \beta^{-1} \ln \tilde{D}_{fg}^{lm}(r), \\ \tilde{D}_{fg}^{lm}(r) &= \int \int \int_{\nu(f)\nu(g)\Omega_i^\circ \Omega_j^\circ} \tilde{F}_i^\circ(q_i) \tilde{F}_j^\circ(q_j) \times \\ &\times \exp[-\beta \{ U(q_i) + U(q_j) + \epsilon(|q_i - q_j|) \}] \times \\ &\times d\nu(f) d\nu(g) d\Omega_i^\circ d\Omega_j^\circ / (\tilde{B}_f^l \tilde{B}_g^m). \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, в общем случае энергетические параметры решеточной модели зависят не только от потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\epsilon(|q_i - q_j|)$  для объемной фазы, но и от характера взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента. Формула (15) переходит в формулу (9) только если  $\tilde{F}_{i,j}^\circ$  и  $U(q_{i,j})$  не зависят от положения молекул внутри ячеек  $f$  и  $g$ .

Полученные результаты позволяют предложить методику использования информации о потенциальной энергии неперестраивающегося адсорбента к решеточным параметрам с целью расчета ее равновесных характеристик при произвольных плотностях адсорбата. Она включает в себя следующие этапы (см. схему).

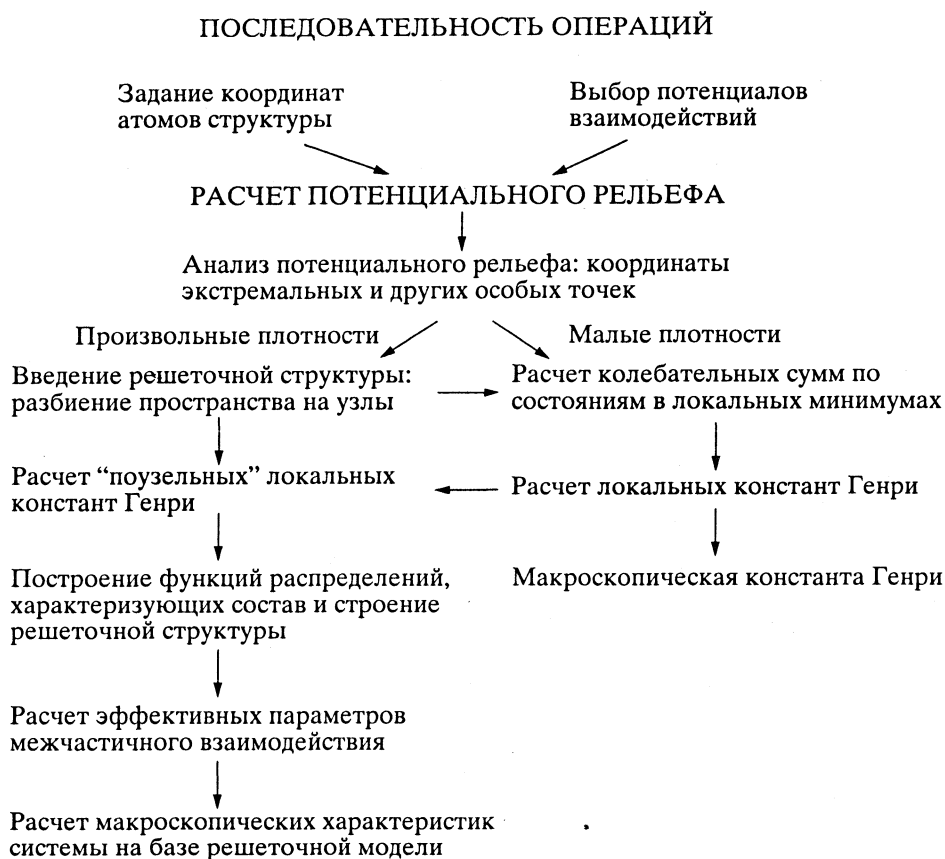
I. Задание координат атомов поверхностного слоя и приповерхностной области твердого тела; выбор потенциалов взаимодействий молекулы адсорбата с поверхностными атомами твердого тела.

II. Расчет потенциальной энергии взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом  $U_i$  в той области пространства над поверхностью, в которой проявляется действие поверхностного потенциала.

III. Определение координат особых точек на картах потенциальной энергии (минимумы, максимумы, седловые точки и т.д.) и значений энергий в них.

IV. Расчет колебательной суммы по состояниям адсорбата в окрестности каждого локального минимума  $n$ . В гармоническом приближении  $F_f(n) = \prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_i(n))]^{-1}$ ,  $\omega_i(n)$  – собственные частоты колебаний по осям  $\xi_i = x, y, z$  ( $i = 1 - 3$ ),

## Схема.



получающиеся диагонализацией матрицы вторых производных  $\|\partial^2 U / \partial \xi_i^2\|$  в минимуме  $n$ .

V. Расчет локальных и макроскопических констант Генри. Для каждого локального минимума рассчитывается локальная константа Генри (14). Для расчета макроскопических констант Генри, представляющих собой среднее значение локальных констант Генри, находящихся на единице поверхности адсорбента:  $a_l = \sum_{n=1}^{N_m} a_n^l / N_m = \sum_{q=1}^t a_n^l f_q, f_q = N_q / N_m$ , где  $N_m$  – число локальных минимумов на единице поверхности; второе равенство представляет обычную форму записи, использующую функцию распределения адсорбционных центров [7 - 9] по энергиям связи,  $N_q$  – число центров с адсорбционной способностью, отвечающих дискретному индексу  $q$ ;  $t$  – число разных типов адсорбционных центров. Если число  $t$  велико, вместо знака суммы во втором равенстве используют знак интеграла.

VI. Для описания произвольных заполнений поверхности необходимо использовать решеточную модель. Для этого пространство системы разбивается на узлы: 1) размер узла выбирается равным характерному размеру (диаметру) моле-

кулы, чтобы в каждом узле находилась одна молекула (условие решеточной модели); 2) при выполнении условия 1) допускаются отличия в размерах узлов, чтобы объем всех узлов равнялся объему системы. В общем случае процедура разбиения не однозначна, но выполнение обоих условий и учет особенностей карт потенциальной энергии обеспечивает достаточную точность аппроксимации. Не останавливаясь на конкретных деталях этой процедуры, отметим, что в ее основе лежит выявление наиболее глубоких минимумов (координаты минимума соответствуют центру ячейки) и окаймление глубоких минимумов их ближайшими ячейками. Это отражает тот факт, что глубокие минимумы заполняются в первую очередь и нахождение в них молекул адсорбата влияет на вероятность заполнения соседних ячеек. При разбиении пространства учитывается информация о положениях максимумов и седловых точек, окаймляющих локальный минимум.

VII. Расчет локальной константы Генри для каждого узла. Если в узле имеется один локальный минимум, то локальная константа Генри для этого минимума представляет для него локальную константу Генри. Во многих случаях в области узла может находиться несколько

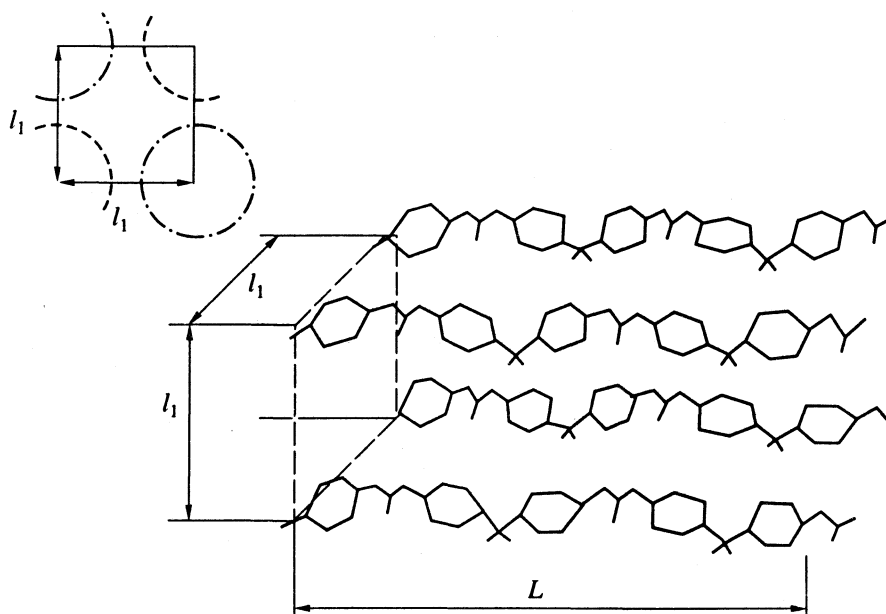


Рис. 1. Схема расположения полимерных цепей поликарбоната (параллельное расположение), образующих каналы миграции молекул сорбата.

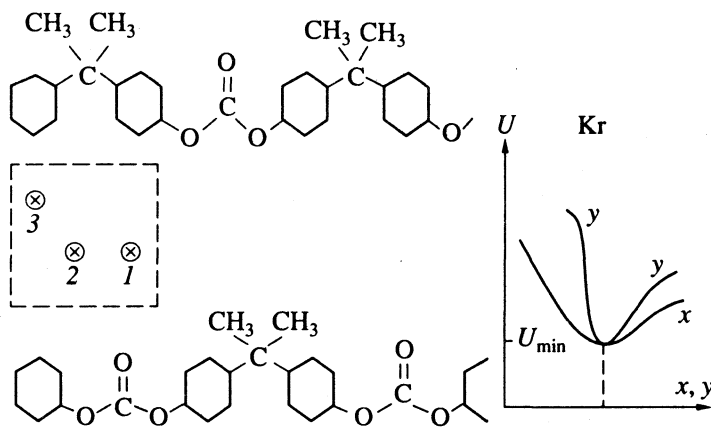


Рис. 2. Схема расположения полимерных цепей со сдвигом друг относительно друга и область узла первого типа для системы Кг-2; выделены три наиболее глубоких минимума. Справа приведены энергетические кривые для первого (наибольшего по абсолютной величине) минимума  $U_{\min} = 4.3$  ккал/моль в узле первого типа.

локальных минимумов или отсутствовать вообще. Формула (14) остается справедливой и в этих ситуациях.

VIII. Неоднородная решетчатая структура характеризуется функциями распределений узлов, пар узлов и кластеров из узлов. Первые описывают состав решетки, остальные ее структуру. Функция распределения узлов по адсорбционной способности строится по данным о величинах  $a_f^l$ : если величины  $a_f^l$  и  $a_n^l$  отличаются незначительно ( $|a_f^l - a_n^l| < \Delta a$ , где  $\Delta a$  – критерий различия типов узлов), то их можно отнести к одному типу, в противном случае они принадлежат разным типам

узлов. Обозначая число узлов, принадлежащих одному типу  $q$ , например, через  $N_q$ , определим функцию распределения узлов как  $f_q = N_q/N_y$ , где  $N_y$  – число узлов структуры. Парные функции распределения  $f_{qp}(r)$  характеризуют вероятность нахождения узлов типа  $q$  и  $p$  на расстоянии  $r$ . Эти функции усредненно отражают структуру системы. Более точно локальное строение отражают кластерные функции распределения [8, 18]. Простейшими из них являются функции, характеризующие вероятность реализации кластеров с одним или двумя центральными узлами и их  $R$  координационными сферами.

IX. Расчет решеточных энергетических параметров осуществляется по формулам (8), (15) при заданном разбиении пространства на узлы.

Таким образом, исходная информация о строении поверхностной области адсорбента и потенциалах взаимодействия адсорбент-адсорбат позволяет получить все параметры решеточной модели и с их помощью рассчитать все термодинамические характеристики системы. Аналогичным способом можно рассматривать адсорбцию не только на границе раствор-твердое тело, но и сорбцию в пористых и непористых сорбентах. Именно для последнего случая приводится пример использования данной методики. Рассматривается процесс сорбции молекул CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и атомов Kr в стеклообразной матрице на основе поликарбоната. Ниже точки стеклования подвижность цепей заморожена и поэтому можно использовать данную методику, так как в ней предполагается, что строение матрицы не меняется в ходе процесса сорбции.

На рис. 1 схематично изображены полимерные цепи поликарбоната-бис-фенол А, образующие локальный канал в стеклообразной матрице, и сечение этих цепей. Координаты атомов взяты из работы [19]. Линейный размер  $L \approx 20 \text{ \AA}$  позволил исключить граничные эффекты для центральной области канала, а значение  $l_1 \approx 8 \text{ \AA}$  выбрано из условия такого сближения цепей, которое обеспечивает возможность движения молекул адсорбата. Эта величина несколько больше, чем оценки [19], однако данные работы [19] не позволяют определить один из главных параметров модели – полное число центров сорбции  $N$ , с которым должна коррелировать величина  $l_1$ .

Расчет потенциальной энергии проводился в атом-атомном приближении. Учитывались леннард-джонсоновские вклады с простейшими правилами комбинирования:

$$U_i = \sum_j \Phi_{ij}, \quad \Phi_{ij} = 4\epsilon_{ij} [ (\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6 ],$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2,$$

где индекс  $i$  относится к адсорбату,  $j$  – к атомам матрицы;  $\sigma_{ii} = 3.82(\text{CH}_4)$ ,  $4.49(\text{CO}_2)$ ,  $3.60 \text{ \AA}$  (Kr);  $\epsilon_{ii}/k_B = 148.2(\text{CH}_4)$ ,  $189(\text{CO}_2)$ ,  $171 \text{ K}$  (Kr); остальные параметры потенциалов для атомов и групп атомов полимерной цепи приведены в [20 - 22]. В данных системах на область всех узлов приходилось несколько локальных минимумов. На рис. 2 схематически показан узел, содержащий три локальных минимума (Kr-2, см. таблицу). Там же показаны профили потенциальной энергии в окрестности первого минимума по координатам  $x$  ( $y = \text{const}$ ) и  $y$  ( $x = \text{const}$ ), которые иллюстрируют локальную анизотропию потенциальной поверхности.

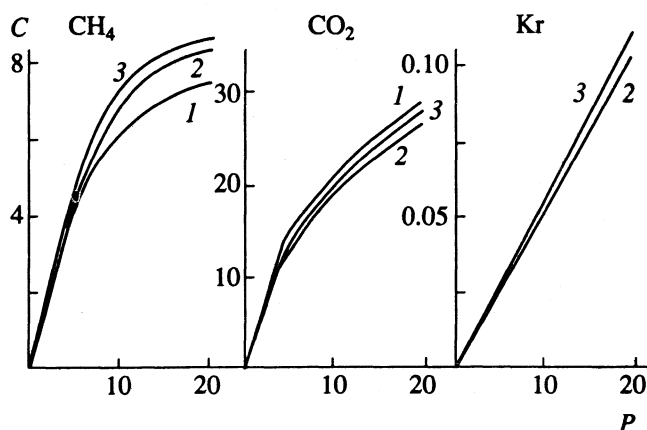


Рис. 3. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2, 3) изотермы сорбции: 2 – цепи без сдвига, 3 – цепи сдвинуты на 4.5 Å.

Учитывая недостаточность независимых экспериментальных данных для расчета изотермы сорбции только на основании данных о строении матрицы и потенциалов взаимодействия, использовались по одной экспериментальной точке при малых заполнениях для изотерм сорбции CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> [23]. Это позволяет снять неопределенность величины  $N$ , которая входит в соотношение  $C = \theta V_m / (V N_A)$ ,

Локальные константы Генри ( $T = 35^\circ\text{C}$ ) в стеклообразном поликарбонате

Система	$t$	$f_q$	$a_q$	$Q_q$
Kr-1	4	0.15	0.033	3.72
		0.10	0.007	2.85
		0.05	0.003	1.31
		0.70	0.0009	1.02
Kr-2	3	0.05	0.043	3.98
		0.05	0.0099	3.00
		0.90	0.00097	1.20
CO <sub>2</sub> -1	3	0.05	0.31	3.92
		0.05	0.24	3.89
		0.90	0.024	3.42
CO <sub>2</sub> -2	3	0.05	0.43	4.02
		0.05	0.27	3.91
		0.90	0.026	3.46
CH <sub>4</sub> -1	4	0.05	0.048	3.37
		0.05	0.030	3.51
		0.10	0.0063	2.54
		0.80	0.0019	2.26
CH <sub>4</sub> -2	3	0.05	0.052	3.43
		0.05	0.034	3.46
		0.90	0.0068	2.42

Обозначения:  $t$  – число типов центров,  $f_q$  – составов,  $a_q$  – локальные константы Генри,  $Q_q$  – локальные теплоты сорбции.

где  $C$  – измеряемая величина адсорбции ( $\text{см}^3$  газа, стандартные условия/ $\text{см}^3$  полимера),  $N_A$  – число Авогадро,  $V_m$  – объем одного моля,  $\theta = N_{\text{ад}}/N$  – безразмерная величина степени заполнения, используемая в теоретических расчетах.

Расчеты проведены для двух взаимных расположений соседних цепей; 1 – цепи параллельны друг другу, 2 – цепи сдвинуты друг относительно друга на  $4.5 \text{ \AA}$  ( $T = 35^\circ\text{C}$ ). Результаты расчетов приведены в таблице и на рис. 3. Сравнение экспериментальных данных (кривая 1) и теоретических (кривые 2, 3) изотерм указывает на качественное согласие. Отклонение изотерм от линейных свидетельствует о взаимном влиянии молекул друг на друга. Этот фактор для уточнения модели, с целью подгонки экспериментальных и теоретических кривых, не учитывался. Тем не менее, разумные оценки полученных локальных констант Генри предсказывают качественно верное поведение изотермы и при больших заполнениях. Кривые 2 и 3 иллюстрируют влияние молекулярной структуры на вид изотерм. В данном случае изотермы чувствительны к сдвигу цепей, что в принципе можно использовать для согласования структурных характеристик, получаемых из независимых экспериментальных измерений. Проведенный расчет дает не независимое определение макроскопических констант Генри, а оценку числа типов узлов и их локальных констант Генри, необходимых для расчета диффузии молекул в матрицах.

В заключение отметим, что данный способ определения решеточных параметров принципиально отличается от предложенного ранее в работах [1, 6, 24] в рамках теории свободного объема для чистой жидкости и жидких растворов не только наличием ориентационных эффектов. В нем учитываются все допустимые расположения каждой молекулы в “своей” ячейке. В работах [1, 6, 24] движение “центральной” молекулы рассматривалось в поле всех своих неподвижных соседей, находящихся в центрах своих ячеек. Это фактически означает одновременное рассмотрение многочастичных вкладов (центральная молекула + все ее соседи). Предложенный в работе подход, естественно, легко обобщается на многочастичные вклады. Вопрос о соотношении обоих подходов будет рассмотрен в отдельном сообщении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecula Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
2. *Guggenheim E.A.* Mixtures. Oxford: Univer. Press, 1952.
3. *Prigogine I.P.* The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam; N.Y.: Interscience Publishers Inc., 1957.
4. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
5. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1987.
6. *Ono S., Kondo S.* Molecular Theory of Surface Tention in Liquids. Handbuch der Physik, Herausgegeben van S. Flugge. Band X. Berlin; Gottingen; Heidelberg: Springer-Verlag, 1960.
7. *Steele W.A.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974.
8. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990.
9. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. L.: Acad. Press. Inc., 1992.
10. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. В печати.
11. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
12. *Croxtan C.A.* Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge: Univer. Press, 1974.
13. *Levesgue D., Weis J.-J., Hansen J.-P.* // Monte-Carlo Methods in Statistical Physics / Ed. by K. Binder. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1979.
14. *Nicholson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. L.: Acad. Press, 1982.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2.
16. *Gray C.G., Gubbins K.E.* Theory of Molecular Fluids. V. 1. Fundamentals. Oxford: Clarendon Press, 1984.
17. *Годнев И.Н.* Вычисления термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТТЛ, 1956.
18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 865.
19. *Perez S., Scaringe R.P.* // Macromoleculs. 1987. V. 20. P. 68.
20. *Niketic S.R., Rasmussen K.* The Consistent Force Field: a Documentation. Lecture Notes in Chemistry. V. 3. Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
21. *Полозов П.В.* Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе биополимеров. М.: Наука, 1981.
22. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. С. 93.
23. *Muruganandam N., Koros W.J., Paul D.R.* // J. Pol. Sci. B. 1987. V. 25. P. 1999.
24. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 380.



УДК 541.128

## ПОЛИСЛОЙНАЯ АДСОРБЦИЯ И КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЕ

© 1995 г. Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова

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

Решеточная модель применена к описанию эффекта капиллярной конденсации в щелевых порах. Исследовано влияние потенциала стенок и ограниченности объема на понижение давления капиллярной конденсации и критической температуры флюида в поре. Показано, что результаты согласуются с численным экспериментом Монте-Карло. Рассчитаны профили плотности на границе раздела плотной и разреженной фаз в поре, что позволяет оценить форму профиля мениска на границе раздела и рассчитать поверхностное натяжение жидкости в поре. Обсуждена применимость уравнения Кельвина.

Изучение адсорбции мезопористыми адсорбентами связано с необходимостью интерпретации и описания петли гистерезиса – изотерм IV и V типов по классификации [1]. На их основе осуществляется оценка удельной поверхности и распределения пор по размерам [2, 3]. Эти характеристики необходимы для анализа процессов переноса в пористых телах [4], и проблема описания процессов капиллярной конденсации постоянно привлекает к себе внимание исследователей. Основы теории конденсации в порах были сформулированы в работе [5] и ее принципиальные положения: о начальном послойном заполнении поверхности пор и об объемном заполнении пор при давлениях насыщенного пара  $P$  меньших, чем  $P_0$ , для макроскопической плоской поверхности раздела, остались неизменными.

Для интерпретации связи между давлением насыщенного пара в поре  $P$  и ее размером активно используют уравнение Кельвина

$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\sigma V_L}{r_m RT},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $V_L$  – молярный объем жидкости,  $r_m$  – средний радиус кривизны мениска. Использование этого уравнения подразумевает сферическую форму поверхности границы раздела газ–жидкость для цилиндрических пор радиуса  $r_n$  ( $r_m = r_n - h$ ) и цилиндрическую форму в щелевых порах шириной  $H$  ( $r_m = H - 2h$ ). Речь идет о жидкости, находящейся в “сердцевине” (коре) поры: ее стенки покрыты адсорбционным слоем молекул толщиной  $h$ . Упрощенность данной модели была отмечена Дерягиным [6], который указал, что между сферической частью поверхности раздела и адсорбционным слоем находится переходная область, в которой профиль пленки жидкости обеспечивает непрерывный пе-

реход от сферы к постоянной толщине пленки. Более детально этот вопрос не рассматривался, хотя он непосредственно связан с исследованиями адсорбции в тонких порах (такие исследования осуществлялись на основе решеточных моделей [7 - 11], численными методами Монте-Карло [12 - 14] и молекулярной динамики [15], в рамках теории функционала плотности [15 - 18]).

В данной работе рассмотрена методика расчета профиля переходной области при капиллярной адсорбции в микро- и мезопорах, а также влияние потенциала стенок щелевидной поры и ее ширины на понижение давления насыщенного пара и критической температуры в поре. На основании расчетов профиля плотности на границе раздела плотной и разреженной фаз в поре сделана попытка оценить значение избыточной свободной энергии граничной области и проанализировать влияние потенциала стенок на поверхностное натяжение жидкости в поре (обычно применяя уравнение Кельвина для описания экспериментальных изотерм адсорбции с гистерезисом [2], используют значения поверхностного натяжения жидкого адсорбата  $\alpha$ , измеряемые для объемной жидкости, не учитывая влияние на величину  $\sigma$  кривизны поверхности и потенциала стенок поры).

Расчеты проводились по решеточной модели: пространство поры разбивается на моноатомные слои, параллельные стенке щелевидной поры. Используется кубическая решетка адсорбционных узлов с координационным числом  $z = 6$ . В работах [19, 20] построены уравнения полислойной адсорбции в решеточной системе, учитывающие энергетическую неоднородность адсорбционных узлов решетки и взаимодействие между молекулами адсорбата. Изотерма полислойной адсорбции,

определяющая степень заполнения объема поры, имеет вид

$$\theta(P) = \sum_{q=1}^t f_q \theta_q(P), \quad (1)$$

где  $t$  – число типов узлов в решетке (для однородной поверхности стенок пор  $t = H/2$ )  $f_q$  – доля узлов типа  $q$  в решетке.

Локальные концентрации молекул в узлах решетки  $\theta_q$  определяются из решения системы уравнений

$$a_q p (1 - \theta_q) = \dots = \theta_q \sum_{\sigma_q} d(\sigma_q) \prod_{r=1}^R \prod_{p=1}^t [1 + X_{qp}(r) t_{qp}(r)]^{m_{qp}(r)}, \quad (2)$$

где  $\sigma_q$  – означает суммирование по всем окружениям узла типа  $q$ ,  $d(\sigma_q)$  – вероятность данного окружения узла типа  $q$ ,  $R$  – радиус учета межмолекулярного взаимодействия потенциала  $\epsilon(r)$ ,  $X_{qp}(r) = \exp(-\beta\epsilon(r)) - 1$ ,  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $t_{qp}(r) = \theta_{qp}(r)/\theta_q = 2\theta_p/[\Delta_{qp}(r) + b_{qp}(r)]$ ,  $\Delta_{qp}(r) = 1 + X_{qp}(r)(1 - \theta_q - \theta_p)$ ,  $b_{qp}(r) = [\Delta_{qp}(r) + 4X_{qp}(r)\theta_q\theta_p]^{1/2}$ . Здесь парный коррелятор  $\theta_{qp}(r)$ , определяющий вероятность нахождения частицы в узле типа  $p$  на расстоянии  $r$  от частицы в узле типа  $q$ , рассчитывается в квазихимическом при-

ближении;  $a_q$  – локальные константы адсорбции Генри в узлах решетки:  $a_q = a_q^0 \exp(\beta Q_q)$ , где  $a_q^0$  – предэкспонента локальной константы Генри,  $Q_q$  – энергия на узле типа  $q$ , определяемая взаимодействием со стенкой.

Потенциал взаимодействия молекулы адсорбата с однородной стенкой, состоящей из решетки атомов с параметром решетки  $\Delta$ , получается путем суммирования леннард-джонсоновского потенциала взаимодействия с каждым атомом поверхности и имеет вид [12]:

$$U(r) = 2\pi\epsilon_{sf}\sigma_{sf}\rho_s\Delta \times \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(r+0.61\Delta)^3} \right], \quad (3)$$

где  $\rho_s$  – поверхностная плотность атомов стенки,  $\sigma_{sf}$  и  $\epsilon_{sf}$  – параметры леннард-джонсоновского потенциала. Расчеты проводились для параметров, соответствующих взаимодействию молекулы азота с базисной гранью графита:  $\epsilon_{sf}/k = 52$  К,  $\sigma_{sf} = 3.57$  Å,  $\Delta = 3.35$  Å,  $\rho_s = 0.114$ , а энергия взаимодействия между молекулами адсорбата в ближайших узлах решетки  $\epsilon_{ff}/k = 95$  К. В приближении однородной поверхности все адсорбционные узлы в монослое, параллельном стенке поры, имеют один тип  $q$ , определяемый расстоянием  $r_q$  от этого слоя до стенки. Энергия связи на узле типа  $q$  вычислялась как:  $Q_q = U(r_q)$ , где  $r_1 = \sigma_{sf}$ ,  $r_{q+1} = r_q + \sigma_{ff}$ ,  $\sigma_{ff} = 3.75$  Å ( $q$  принимает значения от 1 до  $H/2$ ). Характерным параметром системы является отношение энергий взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью в первом слое и с соседней молекулой, для приведенных выше параметров:  $Q_1/\epsilon \approx 10$ . Сравнительные расчеты проводились также для соотношения  $Q_1/\epsilon \approx 2$ .

Следует отметить, что критическая температура объемного трехмерного флюида  $T_c$  в решеточной модели не совпадает с реальной и с расчетом Монте-Карло. Использование в расчетах относительных значений температуры ( $T/T_c$ ) позволяет проводить сравнение результатов, полученных разными методами. Так, значение критической температуры двумерного флюида в решеточной модели  $T_c^{(2)} = 0.58T_c$ , а в численном эксперименте Монте-Карло [21]:  $T_c^{(2)} = 0.53T_c$ .

На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнениям (1) и (2) изотермы адсорбции в щелевой поре с  $H = 10d_0$  ( $d_0$  – диаметр молекулы адсорбата, определяющий размер узла решетки). На изотермах имеется участок с отрицательной сжимаемостью (петля типа Ван-дер-Ваальса), что свидетельствует о наличии фазового перехода. Положение секущей (т.е. значение давления фазового перехода) определяется по правилу равных пло-

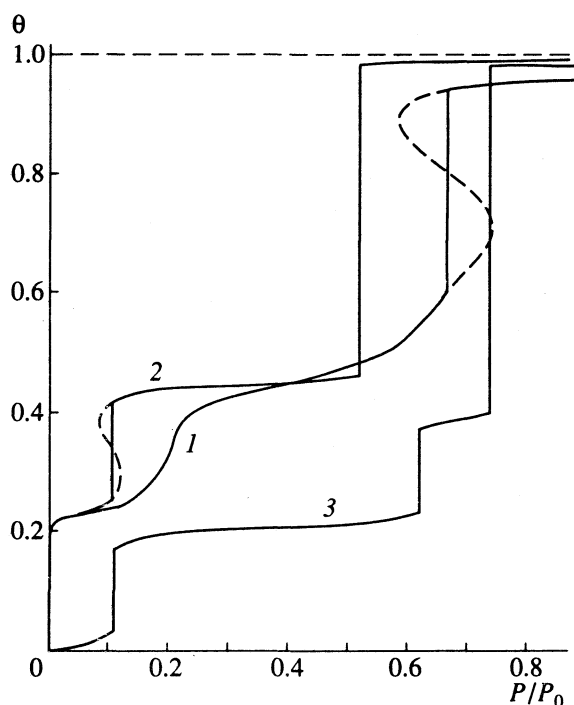


Рис. 1. Изотермы адсорбции в щелевой поре шириной  $H = 10d_0$  при  $T/T_c = 0.7$  (1), 0.5 (2, 3) и  $Q_1/\epsilon = 10$  (1, 2), 2 (3).

щадей Максвелла в координатах  $\ln P - 1/\theta$  [7, 22]. при температуре  $0.7T_c$  (кривая 1) на изотерме имеется только один фазовый переход – капиллярная конденсация в поре. При температуре  $0.5T_c$  (кривая 2), которая ниже двумерной критической температуры, капиллярной конденсации предшествуют фазовые переходы образования жидкой пленки адсорбата (послойная конденсация на поверхности стенок). Кривая 3 иллюстрирует сдвиг в сторону больших давлений всех фазовых переходов в системе при уменьшении потенциала стенки.

Аналогичные изотермы адсорбции были рассчитаны для щелевых пор шириной от  $3d_0$  до  $28d_0$ . Полученная зависимость давления капиллярной конденсации  $P_{cc}$  от ширины поры приведена на рис. 2. Уменьшение температуры и увеличение потенциала стенки увеличивают отличие значения  $P_{cc}$  от давления насыщенного пара объемного флюида. Хотя потенциал взаимодействия со стенкой практически равен нулю уже в четвертом слое адсорбата, но влияние ограниченности объема приводит к уменьшению  $P_{cc}$  в порах вплоть до ширины  $H = 25d_0$  (75 - 100 Å). Точками и штрихпунктирной линией на графике нанесены результаты расчета Монте-Карло [12], сделанные для тех же параметров, что и кривая 2. При хорошем качественном согласии количественные различия в результатах наблюдаются для микропор с  $4 \leq H/d_0 \leq 10$ . Пунктирные линии соответствуют расчету по уравнению Кельвина ( $T = 0.7T_c$ ): кривая 4 – без учета адсорбционной пленки ( $r_m = H$ ), кривые 5 и 6 – с учетом образующегося адсорбционного слоя ( $r_m = H - 2h$ ), кривая 6 дополнительно учитывает уменьшение поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$  в поре (см. текст ниже). На рис. 2 приведены также значения капиллярной критической температуры  $T_{cc}$ , которая для ограниченного флюида меньше его объемной критической температуры.

Для расчета профиля плотности флюида на границе раздела фаз в поре составлялась распределенная решеточная модель: в поре выделяется граничная область, в которой каждому узлу соответствует номер (номер пробегает узлы вдоль стенок поры и в ее сечении – см. схему на рис. 3). Эта область разделяет равновесные жидкую и газообразную фазы, сосуществующие в поре при давлении  $P_{cc}$ . Профили плотности в объемах сосуществующих фаз (т.е. локальные заполнения узлов  $\theta_q$ ) известны из предшествующего расчета изотерм адсорбции. Таким образом, при заданных граничных условиях (на схеме  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  соответствуют жидкой фазе и  $\theta_{19}, \theta_{20}, \theta_{21}$  – газообразной) можно рассчитать локальные заполнения всех узлов переходной области (решается система уравнений (2) относительно неизвестных  $\theta_q$ , где  $q$  обозначает не тип, а номер узла).

На рис. 4 показаны типовые рассчитанные профили распределения плотности адсорбирован-

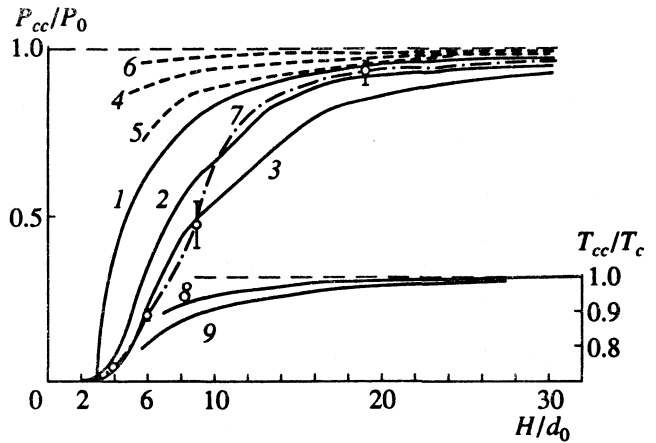


Рис. 2. Зависимости давления капиллярной конденсации (1 - 7) и капиллярной критической температуры (8, 9) от ширины щелевой поры при  $T/T_c = 0.7$  (1, 2, 4 - 6), 0.5 (3) и  $Q_1/\epsilon = 10$  (2 - 6, 9), 2 (1, 8).

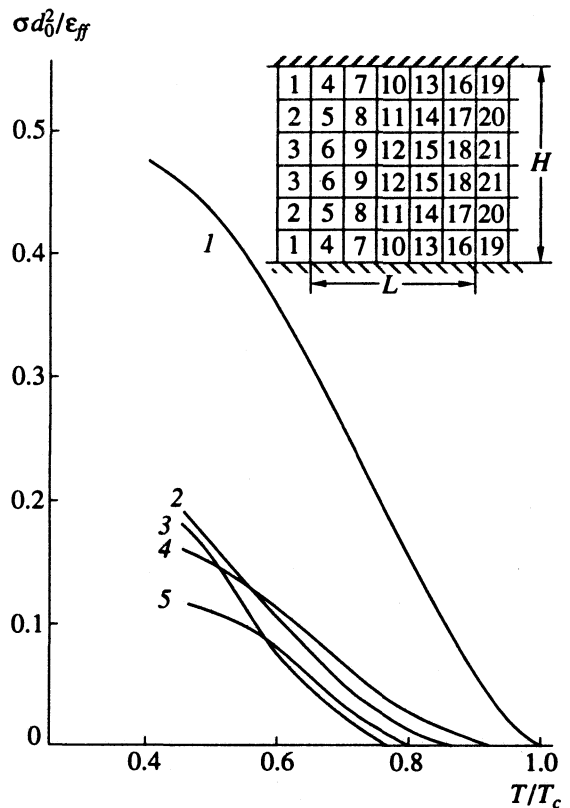


Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе раздела газ-жидкость в свободном объеме (1) и в щелевых порах шириной  $H/d_0 = 12$  (4), 8 (2), 6 (5), 4 (3). На схеме показана нумерация узлов адсорбционной решетки в переходном слое.

ных молекул в переходной области между жидкой фазой, заполняющей объем поры, и газовой фазой в сердцевине поры. Линии на рисунке относятся к линиям равной плотности, а шкалы на осях показывают расположение и размер узлов

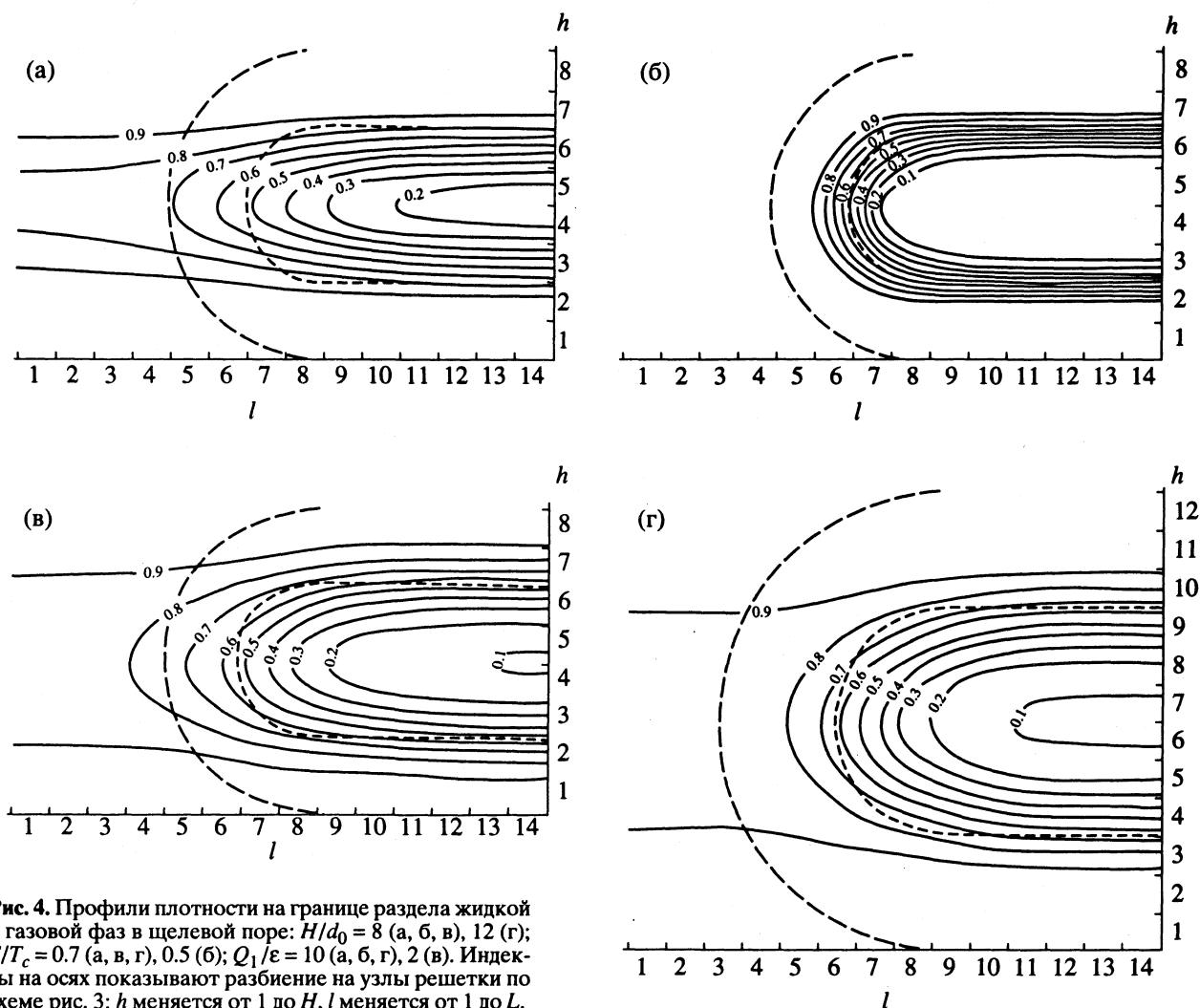


Рис. 4. Профили плотности на границе раздела жидкой и газовой фаз в щелевой поре:  $H/d_0 = 8$  (а, б, в), 12 (г);  $T/T_c = 0.7$  (а, в, г), 0.5 (б);  $Q_1/\varepsilon = 10$  (а, б, г), 2 (в). Индексы на осях показывают разбиение на узлы решетки по схеме рис. 3:  $h$  меняется от 1 до  $H$ ,  $l$  меняется от 1 до  $L$ .

решетки (равный размеру молекулы адсорбата). В рамках решеточной модели рассчитываются концентрации молекул в дискретных узлах решетки, от которых методом квадратичной интерполяции сделан переход к непрерывному профилю плотности флюида в поре. Пунктирными линиями показаны сферические границы раздела с учетом и без учета адсорбционного слоя, соответствующие представлениям применимости уравнения Кельвина (см. кривые 4 и 5 на рис. 2).

Данные рисунки показывают влияние ширины поры, температуры и потенциала взаимодействия молекула–стенка. При низких температурах ( $T \leq 0.5T_c$ ) граница раздела стремится к монослойной, увеличение температуры приводит к увеличению ширины переходной области между жидкой и газовой фазами в поре (это не монослой, как подразумевается в макроскопическом уравнении Кельвина). Уменьшение ширины поры также приводит к расширению переходной области, что связано с увеличивающимся влиянием поверхностных сил по сравнению с взаимодей-

ствиями между молекулами адсорбата. Следует обратить внимание на тот факт, что при слабом взаимодействии со стенкой и при высоких температурах существенно отличаются плотности в адсорбционном слое газовой и жидкой фаз, т.е. жидкая адсорбционная пленка не является единой по длине поры, а в ней также существует узкая переходная область, что искажает сферическую форму границы раздела.

Поверхностное натяжение флюида в поре определялось как избыточная свободная энергия граничной области (относительно энергии равновесного флюида в поре вдали от границы раздела) на единицу площади сечения поры

$$\sigma S_0 H = \Omega_{\text{гр}} - L \Omega_{\text{пор}}^1. \quad (4)$$

Здесь  $L$  – число слоев, включенных в переходную область, где наблюдается отклонение концентрации  $\theta_q$  от соответствующего значения в объеме поры,  $\Omega_{\text{гр}}$  – свободная энергия переходной области, включающей  $H \times L$  узлов решетки,  $\Omega_{\text{пор}}^1$  –

свободная энергия одного слоя равновесного флюида в сечении поры, включающего  $H$  узлов решетки,  $S_0 = d_0^2$  – площадь, приходящаяся в решетке на одну молекулу адсорбата.

Способ расчета свободной энергии решеточной системы определен в [23], откуда для нашего случая имеем

$$\sigma S_0 H = \sum_{q=1}^N f_q (M_q - M_{q_0}), \quad (5)$$

где суммирование ведется по  $N$  узлам переходной области газ–жидкость в поре. Функция  $M_q$  характеризует вклад, вносимый одной молекулой адсорбата в узле типа  $q$  в свободную энергию решеточной системы, а  $q_0$  – обозначает тип узла решетки в объеме поры, соответствующий узлу с номером  $q$  граничной области (т.е. находится на том же расстоянии от стенки поры):

$$M_q = v_q + kT \ln \theta_q + \frac{kT}{2} \sum_{\sigma_q} d(\sigma_q) \times \\ \times \sum_{r=1}^R \sum_{p=1}^I m_{qp}(r) \ln \frac{(1 - t_{pq}(r)) t_{qp}(r) \exp(-\beta \epsilon(r))}{(1 - t_{qp}(r)) \theta_p}. \quad (6)$$

Здесь  $v_q = -Q_q - kT \ln F_q$ ,  $F_q$  – сумма по состояниям молекулы адсорбата в узле типа  $q$ . В расчете принималось, что  $F_q$  во всех узлах равны и при вычислении разности в (5) они сокращаются.

Результаты расчета температурной зависимости поверхностного натяжения приведены на рис. 3 для различных значений ширины поры. Для сравнения приведены значения поверхностного натяжения на бесконечной плоской границе газ–жидкость (в отсутствие влияния потенциала твердого тела), также рассчитанные по решеточной модели (кривая 1).

При высоких температурах снижение поверхностного натяжения на границе газ–жидкость в поре по сравнению со свободным объемом происходит вследствие сближения плотностей жидкой и газовой фаз под действием потенциала стенок. Точка пересечения каждой кривой с осью температур соответствует значению капиллярной критической температуры для данной ширины поры. При температурах ниже двумерной критической возникает дополнительный эффект снижения поверхностного натяжения при образовании жидкой пленки адсорбата. Пересечение кривых для разных  $H$  объясняется тем, что образующаяся пленка имеет разную толщину и занимает разную долю объема поры (например, при  $T = 0.5T_c$  в порах толщиной  $H = 6d_0$  и  $8d_0$  при давлении  $P = P_{cc}$  в разреженной фазе существует пленка адсорбата толщиной 2 слоя, в поре  $H = 4d_0 - 1$  слой, а в поре  $H = 12d_0 - 3$  слоя).

Таким образом, влияние потенциала стенок поры и образование при низких температурах жидкой пленки адсорбата значительно уменьшает поверхностное натяжение жидкости в поре и в расчетах по уравнению Кельвина нельзя использовать значение  $\sigma$ , измеряемое для объемной жидкости. При подстановке в уравнение Кельвина скорректированных значений  $\sigma$  (см. кривую б на рис. 2), рассчитанное давление капиллярной конденсации еще больше отличается от реального, что свидетельствует о невозможности применения этого уравнения к микропорам размером до  $20d_0$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
3. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
4. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 363 с.
5. Zsigmondy A. // Z. Anorg. Chem. 1911. V. 71. S. 356.
6. Дерягин Б.В. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 16. С. 137.
7. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 762.
8. Nicholson D. // JCS Far. Trans. I. 1975. V. 71. P. 238; 1976. V. 72. P. 29.
9. Nicholson D., Parsonage N.G. Computer simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. L.: Acad. Press, 1982. 387 p.
10. Tovbin Yu.K., Votyakov E.B. // Langmuir. 1993. V. 9. № 7. P. 2652.
11. Товбин Ю.К., Вотьяков Е.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
12. Walton J.P.R.B., Quirke N. // Mol. Simulation. 1989. V. 2. P. 361.
13. Walton J.P.R.B., Quirke N. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 129. P. 382.
14. Schoen M., Diestler D.J., Cushman J.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5464.
15. Heffelfingers G.S., Swol F.V., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1987. V. 61. P. 1381.
16. Powles J.G., Rickayzen G., Williams M.L. // Ibid. 1988. V. 64. P. 33.
17. Evans R., Marconi U.M.B., Tarasona P. // JCS Far. Trans. II, 1986. V. 82. P. 1763.
18. Kozak A., Sokolovski S. // Ibid. 1991. V. 87. P. 3415.
19. Товбин Ю.К. // Материалы межд. конф. "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в слоях и пленках". Телави, 1984. Тбилиси: Мецниереба, 1986.
20. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 917.
21. Tsien F., Valleau J.P. // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 177.
22. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе раздела газ–твердое тело. М.: Наука, 1990.
23. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1395.

УДК 541.183:541.5+539.2:530.145

## МОДЕЛЬ ИОННО-ВСТРОЕННОГО ОРБИТАЛЬНО-СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ РАСЧЕТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С МОЛЕКУЛАМИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 1995 г. А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев

*Волгоградский государственный университет*

Для расчета электронного строения и энергетического спектра кристаллов, как идеальных, так и с дефектами в объеме и на поверхности, развит принципиально новый подход – метод ионно-встроенного орбитально-стехиометрического кластера (ИВ-ОСК). Метод ИВ-ОСК основан на выделении из твердого тела стехиометрического ковалентно-квазинезависимого от остатка кристалла (ОК) кластера (псевдоячейки) с гибридными локализованными орбиталями (ГЛО) (ориентированными внутрь кластера) на граничных атомах. В рамках наиболее точного расчетного метода типа MNDO выведены выражения для матричных элементов фокиана ИВ-ОСК, в которых учтен эффект встроенности кластера в твердое тело по ионной составляющей взаимодействия ОСК с ОК. Обсуждены различные способы выбора ГЛО и особенности вычисления молекулярных интегралов с их участием. Разработаны способы перехода от моделей центров в объеме к моделям элементов поверхности. Эффективность модели ИВ-ОСК продемонстрирована на примере расчета электронного строения и энергетического спектра кристалла  $\beta$ -кристобалита и адсорбции  $H_2O$  и  $NH_3$  на поверхности алюмосиликатов.

В [1 - 7] нами были сформулированы общие принципы модели орбитально-стехиометрического кластера (ОСК), позволяющей на основе какой-либо квантово-химической расчетной схемы воспроизводить электронное строение и энергетические характеристики твердых тел, включая их поверхность. В основе модели ОСК – разделение твердого тела на ковалентно-квазинезависимые кластерные псевдоячейки с использованием от пограничных атомов (ПА) гибридных локализованных орбиталей (ГЛО), ориентированных внутрь кластера. Поскольку выделяемый фрагмент представляет собой кристаллическую псевдоячейку, орбитальный, электронный и остовный состав ОСК, моделирующего объемный элемент идеального кристалла, должен соответствовать стехиометрии моделируемого объекта. В базисный набор ОСК входят все валентные атомные орбитали (АО) и электроны внутренних атомов, а от пограничных атомов – только те ГЛО, которые отвечают  $\sigma$ -связям с внутренними атомами. Число электронов и заряд остова, вносимые в ОСК от ПА (которые формально могут быть дробными), соответствуют доле ГЛО, участвующих в базисе ОСК. Суммарное по всем атомам число электронов, число базисных орбиталей и суммарный заряд остова должны быть равными или кратными тем целым величинам, которые соответствуют формульной единице моделируемой структуры.

Переход от ОСК-ОБ, моделирующего объемную структуру твердого тела, к кластерным моделям поверхностных центров (КЛ-ПВ) осуществляется разделением ОСК-ОБ на составные части, соответствующие моделируемым центрам

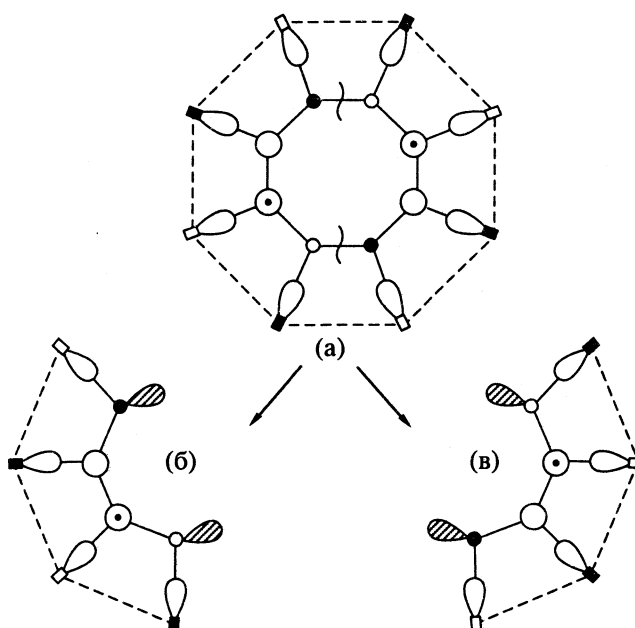


Схема перехода от ОСК, моделирующего элемент объема твердого тела (а), к кластерам, моделирующим элементы поверхности (б, в).

поверхности (рисунок). Число электронов, приходящееся на все получающиеся таким путем КЛ-ПВ, равно числу электронов в исходном ОСК-ОБ, а их перераспределение между моделями поверхностных центров определяется характером этих центров, степенью их заряженности, природой атомов, выходящих на поверхность, наличием или отсутствием на них неспаренных электронов и т.п.

### ВЫБОР ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Возможность введения ГЛО на пограничных атомах  $A^*$  основана на том, что от канонических МО  $\{\varphi\}$ , описывающих одноэлектронные состояния твердого тела<sup>1</sup>, путем некоторого унитарного преобразования  $U$  можно перейти к МО  $\{\varphi'\}$  (ЛМО), локализованным на отдельных связях атома  $A^*$  или целиком на  $A^*$  (в последнем случае выбор  $A^*$  в качестве ПА нецелесообразен). Преобразование  $U$  не приводит к изменению волновой функции всей системы (умножается на фазовый множитель) и не изменяет полной энергии системы. Конкретный вид оператора  $U$  зависит от выбора критерия локализации [8]. Процедура локализации может быть применена к МО циклической модели твердого тела или модельной молекулы, содержащим  $A^*$  и его окружение. ЛМО на связи  $A^*-B$  имеет вид

$$\eta_{A^*B} = \sum_{\mu} \tilde{C}_{\mu}^{(A^*)} \chi_{\mu}^{(A^*)} + \sum_{\nu} \tilde{C}_{\nu}^{(B)} \chi_{\nu}^{(B)} + \delta_{A^*B}, \quad (1)$$

где  $\delta_{A^*B}$  – малая добавка, характеризующая степень делокализации ЛМО,

$$\delta_{A^*B} = \sum_{D(\neq A, B)} \sum_{\lambda} \tilde{C}_{\lambda}^{(D)} \chi_{\lambda}^{(D)},$$

$$\left| \tilde{C}_{\lambda}^{(D)} \right| \ll \left| \tilde{C}_{\mu}^{(A^*)} \right|, \quad \left| \tilde{C}_{\lambda}^{(D)} \right| \ll \left| \tilde{C}_{\nu}^{(B)} \right|. \quad (2)$$

Выделяя в  $\eta_{A^*B}$  вклады от  $\chi_{\mu}^{(A^*)}$ , получим атомную ЛО  $\eta_{A^*}$  (после ее нормировки), принадлежащую  $A^*$  и ориентированную в сторону соседнего внутрикластерного атома  $B$ :

$$\eta_{A^*} = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(A^*)} \chi_{\mu}^{(A^*)}, \quad (3)$$

где  $a_{\mu}^{(A^*)}$  – коэффициенты гибридизации.

Можно использовать и более простой прием [9, 10] нахождения локализованных на связях ато-

ма  $A^*$  орбиталей, основанный на диагонализации блока  $P_{A^*}$  или  $P_{A^*B}$  матрицы плотности – порядков связей  $P$  в базисе канонических АО циклического кластера или модельной молекулы, имитирующих связи  $A^*$  с его ближайшими соседями. Таким путем нетрудно построить гибридные валентные атомные или фрагментные (например, двухцентровые) орбитали.

Коэффициенты гибридизации ЛО  $\eta_{A^*}$  пограничных атомов  $A^*$  орбитально-стехиометрического кластера могут быть также найдены с помощью следующего самосогласованного расчета ОСК, содержащего внутренней атом  $A$  с полным валентным базисом, который в кристалле эквивалентен  $A^*$ . Применяя к МО ОСК одну из процедур локализации, выделим подходящую двухцентровую орбиталь  $\eta_{AB}$  и из ее одноцентровой части, относящейся к  $A$ , построим нормированную к единице ЛО

$$\eta_A = \sum_{\mu} b_{\mu}^{(A)} \chi_{\mu}^{(A)}.$$

Предполагая эквивалентность внутрикластерной ЛО  $\eta_A$  и граничной ЛО  $\eta_{A^*}$ , в качестве “новой”  $\eta_{A^*}$  примем

$$\begin{aligned} \eta_{A^*} &= \sum_{\nu} a_{\nu}^{(A)} \chi_{\nu}^{(A)} = \\ &= \sum_{\nu} \left[ \sum_{\mu} b_{\mu}^{(A)} V_{\mu\nu} \right] \chi_{\nu}^{(A)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $V_{\mu\nu}(\varphi, \theta, \varphi)$  – матрица поворота [11 - 15]  $\eta_A$  до ее совпадения (по направлению в пространстве) с  $\eta_{A^*}$  ( $\varphi, \theta, \varphi$  – углы Эйлера соответствующего поворота). Далее процесс повторяется до самосогласования коэффициентов  $a_{\nu}$ .

Описанные выше приемы нахождения ЛО граничных атомов целесообразны в том случае, когда характер локализации связей атомов  $A$  заранее неизвестен. Такая ситуация имеет место для твердых тел сложной структуры, в которых симметрия ближайшего окружения тех сортов атомов, которые в ОСК станут граничными, очень низка вследствие неэквивалентности соответствующих химических связей. В большинстве же случаев симметрия координационных многогранников, составляющих кристаллический мотив, весьма высока, и их “центральные” атомы образуют эквивалентные (или почти эквивалентные) связи с атомами ближайшего окружения. Тогда форма ЛО “центральных” атомов следует непосредственно из соображений симметрии. В этом случае ЛО

<sup>1</sup> Эти МО являются решением уравнения Хартри–Фока–Рутана с нулевыми недиагональными множителями Лагранжа.

$sp^{\delta}d^{\delta}$ -типа ( $\delta$  и  $\delta'$  задают "степени гибридизации"), ориентированная в направлении  $\mathbf{t}$ , имеет вид

$$\Psi_i(sp^{\delta}d^{\delta'}) = [a_s^2 + a_p^2 + a_d^2]^{-1/2} \times (a_s\chi_s + a_p\chi_p + a_d\chi_d), \quad (5)$$

причем  $a_s^2 : a_p^2 : a_d^2 = 1 : \delta : \delta'$ ;  $\chi_{p_i}$  и  $\chi_{d_i}$  – канонические  $p$ - и  $d$ -АО, ориентированные в направлении  $\mathbf{t}$ , т.е.  $p_{\sigma}^t \equiv p_z$ , и  $d_{\sigma}^t \equiv d_{z^2}$ , где  $Z'$  – ось в направлении  $\mathbf{t}$ . ЛО  $\Psi_i(sp^{\delta}d^{\delta'})$  можно также записать в более компактной форме:

$$\Psi_i(sp^{\delta}d^{\delta'}) = [1 + \delta + \delta']^{-1/2} \times [\chi_s + \delta^{1/2}\chi_{p_i} + \delta'^{1/2}\chi_{d_i}]. \quad (6)$$

Орбитали  $\chi_{p_i} \equiv \chi_{p_{\sigma}}$  и  $\chi_{d_i} \equiv \chi_{d_{\sigma}}$  (в общем случае  $\chi_{\sigma}^{(l)}$ ,  $l$  – орбитальное квантовое число) выражаются через АО  $\chi_k^{(l)}$ , заданные в общей системе координат, через оператор  $\mathbf{V}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi')$ , поворачивающий вектор  $\mathbf{t}$  до направления, параллельного оси  $z$  общей системы координат (этот поворот задается углами Эйлера  $\phi', \theta', \varphi'$ ):

$$\chi_{\sigma}^{(l)} = \sum_{k=1}^{2l+1} \mathbf{V}_k^{(l)}(\phi', \theta', \varphi') \chi_k^{(l)}. \quad (7)$$

Матрица поворота  $\mathbf{V}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi')$  легко определяется через матрицу  $\mathbf{D}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi')$  поворота сферических функций  $Y_m^{(l)}$  ( $m$  – магнитное квантовое число):

$$\mathbf{V}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi') = \mathbf{G}^{(l)} \mathbf{D}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi') \mathbf{G}^{(l)+}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{G}^{(l)}$  – матрица преобразования<sup>2</sup> АО  $Y_k^{(l)}$  (кубических гармоник) в  $Y_m^{(l)}$ :

$$\chi_k^{(l)} = \sum_{m=-l}^l \mathbf{G}_{km}^{(l)} Y_m^{(l)}, \quad (9)$$

<sup>2</sup> Элементы этой матрицы определяются известными соотношениями:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^{(1)} - Y_1^{(1)}), \quad p_z = Y_0^{(1)}, \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^{(1)} + Y_1^{(1)}),$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{-2}^{(2)} + Y_2^{(2)}), \quad d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^{(2)} - Y_1^{(2)}),$$

$$d_{z^2} = Y_0^{(2)}, \quad d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^{(2)} + Y_1^{(2)}),$$

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{-2}^{(2)} - Y_2^{(2)}).$$

а матрица  $\mathbf{D}^{(l)}(\phi', \theta', \varphi')$  имеет вид [14]:

$$\mathbf{D}_{m\mu}^{(l)}(\phi, \theta, \varphi) = i^{\mu-m} \sum_t (-1)^t \times \frac{[(l+m)! (l-m)! (l+\mu)! (l-\mu)!]^{1/2}}{t! (\mu-m+t)! (l+m-t)! (l-\mu-t)!} \times (\sin \frac{\theta}{2})^{2t-m+\mu} (\cos \frac{\theta}{2})^{2l-2t+m-\mu} \times \exp [i(m\phi + \mu\varphi)], \quad (10)$$

где  $i$  – мнимая единица, и в сумму по  $t$  входят только те члены, в которых не теряет смысла операция факториала.

В случае использования ЛО с участием только  $s$ - и  $p$ -АО при известной степени гибридизации  $\delta$

$$\Psi_i(sp^{\delta}) = [1 + \delta(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)]^{-1/2} \times [\chi_s + \delta^{1/2}(\alpha_i\chi_{p_x} + \beta_i\chi_{p_y} + \gamma_i\chi_{p_z})] \quad (11)$$

коэффициенты гибридизации  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , представляют собой направляющие косинусы вектора  $\mathbf{t}$  ориентации  $sp^{\delta}$ -ЛО в пространстве. Если  $A$  – центр локализации ЛО, а  $W$  – центр, в сторону которого направлена ЛО, то

$$\alpha_i = \frac{W_x - A_x}{R_{AW}}, \quad \beta_i = \frac{W_y - A_y}{R_{AW}}, \quad \gamma_i = \frac{W_z - A_z}{R_{AW}}, \quad (12)$$

где  $A_x, A_y, A_z$  и  $W_x, W_y, W_z$  – координаты центров  $A$  и  $W$ , а  $R_{AW}$  – расстояние между ними.

### СХЕМА MNDO ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МОДЕЛИ ОСК

В общем случае МО ОСК строятся на базе гибридных атомных орбиталей

$$\Psi_{\mu}^A = \sum_r^{(A)} a_{\mu r}^A \chi_r^A, \quad (13)$$

где  $\chi_r^A$  – каноническая АО  $s$ -,  $p$ - или  $d$ -типа на атоме  $A$ ;  $a_{\mu r}^A$  – коэффициенты гибридизации. В этом базисе матричные элементы оператора Харт-



ри-Фока-Рутана в приближении схемы MNDO в общепринятых обозначениях имеют вид

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \sum_r^{(A)} a_{\mu r}^A a_{\nu r}^A U_{rr}^A + \sum_{\mu' \nu'}^{(A)} P_{\mu' \nu'} \left[ (\mu\nu | \mu' \nu') - \frac{1}{2} (\mu\mu' | \nu\nu') \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(OCK)} \left[ \sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - Z_B (\mu\nu | s_B s_B) \right], \quad (14)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \sum_r^{(A)} \sum_t^{(B)} a_{\mu r}^A a_{\lambda t}^B \beta_{rt}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_\sigma^{(B)} P_{v\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma). \quad (15)$$

Входящие в (14) и (15) одно- и двухцентровые интегралы электронного отталкивания в базисе ЛО  $\psi_\mu^A$  легко выражаются через соответствующие интегралы в базисе АО  $\chi_r^A$ :

$$(\mu\mu | \nu\nu) = \sum_{r, r'}^{(A)} [a_{\mu r}^2 a_{\nu r'}^2 (rr | r' r') + a_{\mu r} a_{\mu r'} a_{\nu r} a_{\nu r'} (rr' | rr')], \quad (16)$$

$$(\mu\nu | \mu\nu) = \sum_{r, r'}^{(A)} [a_{\mu r}^2 a_{\nu r'}^2 (rr' | rr') + a_{\mu r} a_{\mu r'} a_{\nu r} a_{\nu r'} (rr | r' r')], \quad (17)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \sum_{r, r'}^{(A)} \sum_{t, t'}^{(B)} a_{\mu r}^A a_{\nu r'}^A a_{\lambda t}^B a_{\sigma t'}^B (rr' | tt'). \quad (18)$$

В модели "ОСК, встроенного в твердое тело", учитываются возможные взаимодействия изолированного ОСК с кристаллохимическим окружением. Прежде всего следует учесть одноцентровые кулоновские и обменные взаимодействия между электронами на ПА, заселяющими базисные и не входящие в базис ОСК (внекластерные) ЛО  $\psi_\nu^{A*}$ . Для этого в  $F_{\mu\mu}^A$  следует добавить член

$$g_\mu^{(A)} = \delta(A, A^*) \sum_{\nu' (\in OCK)}^{(A^*)} P_{\nu' \nu'} \left[ (\mu\mu | \nu' \nu') - \frac{1}{2} (\mu\nu' | \mu\nu') \right]. \quad (19)$$

Для учета электростатических взаимодействий с остатком кристалла сумму по атомам клас-

тера  $\sum_{B(\neq A)}^{(OCK)}$  следует заменить на сумму по всем атомам твердого тела  $\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)}$ . Для того чтобы это суммирование осуществить, имеет смысл в пределах области I – сферы радиусом  $R_0$  (радиус взаимодействия)<sup>3</sup> вокруг каждого атома А (независимо от того, где А находится – внутри или на границе ОСК) все интегралы в сумме  $\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)}$  вычислить точно в соответствии со схемой MNDO, а из отвечающих более дальним расстояниям  $R_{AB}$  (т.е. с атомами В за область I) членов сохранить только те, которые убывают не быстрее, чем  $1/R_{AB}$ . К таковым относятся кулоновские интегралы типа  $(rr|tt)$ . Поэтому

$$W_{\mu\nu}^A = \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - Z_B (\mu\nu | s_B s_B) \right] \approx W_{\mu\nu}^A(I) + W_{\mu\nu}^A(II) = \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - Z_B (\mu\nu | s_B s_B) \right] + \sum_B^{(II)} \left[ \sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \sum_r^{(A)} \sum_t^{(B)} a_{\mu r} a_{\nu r} a_{\lambda t} a_{\sigma t} (rr | tt) - Z_B \sum_r^{(A)} a_{\mu r} a_{\nu r} (rr | s_B s_B) \right]. \quad (20)$$

Для больших расстояний (между  $A \in OCK$  и  $B \in II$ ) имеем  $(rr|tt) \approx 1/R_{AB}$ ,  $(rr|s_B s_B) \approx 1/R_{AB}$ , поэтому с учетом ортонормированности ЛО на одном центре получим

$$W_{\mu\nu}^A(II) \approx \delta_{\mu\nu} \sum_B^{(II)} \frac{1}{R_{AB}} \left[ \sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \delta_{\lambda\sigma} - Z_B \right] = -\delta_{\mu\nu} \sum_B^{(II)} \frac{q_B}{R_{AB}}, \quad (21)$$

где  $q_B = Z_B - P_B$  – заряд на атоме В. Таким образом, в рассматриваемом приближении  $W_{\mu\nu}^A(II) = 0$ , если  $\mu \neq \nu$ . Для расчета  $W_{\mu\mu}^A(II)$ , добавляя и отнимая сумму  $V_A^I = -\sum_{B(\neq A)}^{(I)} q_B/R_{AB}$ , получим

$$W_{\mu\mu}^A(II) = \left[ -\sum_B^{(II)} \frac{q_B}{R_{AB}} - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}} \right] - V_A^I = -\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} - V_A^I = V_A^\infty - V_A^I, \quad (22)$$

<sup>3</sup> Величина  $R_0$  зависит от размеров ОСК. Минимальная область I должна включать атомы ближайших к А соседей.

Электронные и энергетические (эВ) характеристики кристалла  $\beta$ -кristобалита, рассчитанные в различных вариантах модели ОСК

Вариант	$q(\text{Si})$	$q(\tilde{\text{Si}})$	$-q(\text{O}_{\text{ц}})$	$-q(\text{O})$	$-E_{\text{ВЗМО}}$	$\Delta E_{\text{v}}^p$	$\Delta E_{\text{v}}^{s+p}$	$-E_{\text{ц}}^p$	$-E_{\text{ц}}^s$
$\text{Si}(\text{O}\tilde{\text{Si}})_4$									
а	2.08	0.47	–	0.64	8.75	6.84	24.90	12.17	36.10
б	0.58	3.00	–	0.90	12.53	6.54	30.15	15.80	40.20
$\text{O}_{\text{ц}}[\text{Si}(\text{O}\tilde{\text{Si}})_3]_2$									
а	2.06	0.47	0.97	0.64	8.53	7.11	30.44	12.08	31.23
б	0.80	3.50	1.07	0.88	10.42	11.20	33.80	11.90	36.05
в	1.98	2.36	1.17	1.05	10.16	5.85	28.80	13.08	36.83

Обозначения:  $E_{\text{ВЗМО}}$  – энергия верхней занятой молекулярной орбитали,  $\Delta E_{\text{v}}^p$  – ширина верхней валентной зоны,  $\Delta E_{\text{v}}^{s+p}$  – полная ширина валентной зоны,  $E_{\text{ц}}^s$  и  $E_{\text{ц}}^p$  – энергии в центре  $s$ - и  $p$ -валентных зон. Варианты модели ОСК: а – без учета остатка кристалла, б и в – с учетом влияния остатка с включением в область I только первых соседей (б) либо первых и вторых соседей (в).

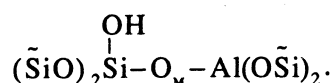
где  $V_{\text{A}}^{\infty}$  и  $V_{\text{A}}^{\text{I}}$  – маделунговские потенциалы в точке А, создаваемые всеми атомами кристалла и только теми, которые находятся в области I, соответственно. В результате получаем (см. (14) – (21)) модель ионно-встроенного орбитально-стехиометрического кластера (ИВ-ОСК). Метод ИВ-ОСК отличается от других известных подходов тем, что а) позволяет моделировать широкий набор типов ионно-ковалентных твердофазных структур, б) позволяет обходиться кластерами достаточно малых размеров, что облегчает применение для их расчета квантово-химических процедур, в) допускает возможность приближенного отношения квазимолекулярных состояний к зонным, г) допускает применение полуэмпирических квантово-механических расчетных схем теории молекул с присущими им системами параметров (схемы должны быть модифицированы применительно к модели ИВ-ОСК).

#### ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИВ-ОСК

В целях апробации метода ИВ-ОСК нами рассчитаны кластеры ОСК-1 ( $\text{Si}(\text{O}\tilde{\text{Si}})_4$ ) и ОСК-2 ( $\text{O}[\text{Si}(\text{O}\tilde{\text{Si}})_3]_2$ ) состава  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_2\text{O}_4$ , моделирующие элементы объема  $\beta$ -кristобалита (таблица). Каждый концевой атом  $\tilde{\text{Si}}$  вносит в базис ОСК одну  $sp^3$ -гибридную орбиталь, ориентированную в сторону соседнего внутрикластерного атома кислорода, один электрон и заряд остова  $Z(\tilde{\text{Si}}) = 1$ . В варианте “а” (без учета поля остатка) электронно-энергетические характеристики близки для обоих ОСК: в них качественно правильно передаются параметры энергетических зон (в ОСК-2 результаты несколько лучше), но имеет место

сильное искажение в распределении заряда (плохо выполняется стехиометрическое соотношение  $q(\text{Si}) = -2q(\text{O})$ ). При учете взаимодействия с остатком кристалла с включением в область I только ближайших соседей эта ситуация исправляется только для расширенного ОСК-2 (вариант “б”). Наконец, наилучшее соответствие с экспериментальным энергетическим спектром [16, 17] и удовлетворительное распределение заряда в системе имеет место для ОСК-2 при включении в область I как первых, так и вторых соседей (вариант “в”).

В качестве приложения ИВ-ОСК-подхода к изучению взаимодействия поверхности твердых тел с молекулами газовой фазы нами рассмотрена адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  на неполно координированных Al-центрах поверхности алюмосиликатов. Последние моделировались ОСК



В результате расчета<sup>4</sup> получено, что адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  на поверхности  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  возможна как недиссоциативного, так и диссоциативного характера, причем первый случай “а” осуществляется, если начальным актом процесса является атака электронодонорным атомом (О или N) выступающего на поверхность атома алюминия (теплоты адсорбции  $Q(\text{H}_2\text{O}) = 112$  кДж/моль,  $Q(\text{NH}_3) = 110$  кДж/моль); второй случай “б” соответствует начальной атаке атомом Н молекул  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$  по мостиковому атому кислорода  $\text{O}_{\text{м}}$  поверхности  $\text{Al}/\text{SiO}_2$ . При этом энергии активации процесса недиссоциативной адсорбции  $\Delta E^*(\text{H}_2\text{O}) =$

<sup>4</sup> Использована схема РМ-3 [18] – вариант метода MNDO с параметрами, хорошо передающими особенности систем с водородными связями.

= 151.5 кДж/моль и  $\Delta E^*(\text{NH}_3) = 128.3$  кДж/моль удовлетворительно согласуются с данными [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5901).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литинский А.О. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 4. С. 40.
2. Литинский А.О. // Там же. 1982. Т. 23. № 4. С. 48.
3. Литинский А.О. // Там же. 1985. Т. 26. № 5. С. 85.
4. Литинский А.О. // Квантовая химия твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 46.
5. Захаров И.П., Литинский А.О. // Квантово-химические методы исследования твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 17.
6. Литинский А.О., Захаров И.П., Толстоногов В.А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 18.
7. Литинский А.О., Зюбин А.С., Хайкина Е.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1211.
8. Милье П., Леви Б., Бертье Ж. // Локализация и де-локализация в квантовой химии. М.: Мир, 1978. С. 74.
9. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1964.
10. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул // Под ред. Г.М. Веселова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
11. Литинский А.О., Балявичюс Л.-М.З. // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 3. С. 571.
12. Литинский А.О. // Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград, 1974. С. 236.
13. Гельфанд И.М., Минлос Р.А., Шапиро З.Я. Представления группы вращения и группы Лоренца. М.: Физматгиз, 1958.
14. Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс: Минтис, 1965.
15. Литинский А.О. Квазимолекулярные модели хемосорбции и поверхностных структур: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
16. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983.
17. Брытов И.А., Ромащенко Ю.И. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 9. С. 2843.
18. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
19. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т. 9. М.: ВИНТИ, 1984. С. 4.

УДК 541.183:541.5+539.2:530.145

## РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ $H_2O$ И $NH_3$ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И КРИСТАЛЛА $ZnO$

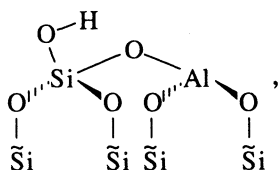
© 1995 г. А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев

Волгоградский государственный университет

Метод орбитально-стехиометрического и незаряженного ионного кластера и расчетная схема MNDO-PM/3 применены к изучению взаимодействия молекул  $H_2O$  и  $NH_3$  с поверхностью модифицированных ионами щелочных металлов алюмосиликатов и кристалла  $ZnO$ . Установлено, что энергия недиссоциативной адсорбции  $H_2O$  или  $NH_3$  на Al-центре поверхности  $Al/SiO_2$  может быть принята в качестве надежного индекса электроноакцепторной (ЭА) способности этого центра: адсорбция носит недиссоциативный характер (если осуществляется путем атаки атомом O или N Al-центра) и диссоциативный характер (с энергиями активации 151.5 и 128.3 кДж/моль для  $H_2O$  и  $NH_3$  соответственно), если первоначальным актом является атака атомом водорода молекул  $H_2O$  или  $NH_3$  мостикового кислорода поверхности  $Al/SiO_2$ . Показано, что недиссоциативная форма адсорбции  $H_2O$  и  $NH_3$  (с тепловыми эффектами 67.4 и 59.5 кДж/моль соответственно) на неполностью координированном атоме Zn поверхности  $ZnO$  легко переходит (энергии активации 45.6 и 42.3 кДж/моль) в диссоциативную форму. Получено хорошее согласие с данными физико-химического эксперимента.

Наиболее типичная ситуация для частично дегидроксилированной поверхности алюмосиликатов – неполностью координированный электроноакцепторный (ЭА) Al-центр по соседству с си-

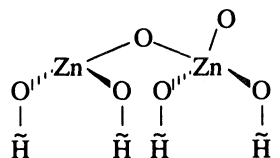
ланоной группой:  $-Si-O-Al-$  [1, 2]. Эти элементы поверхности  $Al/SiO_2$  моделировались нами орбитально-стехиометрическим кластером [2 - 5] ОСК-ПВ-Al:



в котором от граничных псевдоатомов (ГПА)  $\tilde{Si}$  в базис входят по одной  $sp^3$ -гибридной атомной орбитали (АО), направленной в сторону соседних внутрикластерных атомов кислорода. Каждый из ГПА  $\tilde{Si}$  вносит в систему также один электрон и заряд остова  $Z(\tilde{Si}) = 1$ . Это означает, что концевые атомы кремния участвуют в орбитально-стехиометрическом кластере (ОСК) не целиком, а только “частью” (одной четвертью), соответствующей доли его участия в химической связи с соседним (полностью входящим в ОСК) атомом кислорода. Такой подход гарантирует правильный электронно-остовный состав моделируемого объекта (при моделировании элемента объема

точно воспроизводится стехиометрический состав кристалла) и правильное заполнение энергетических зон [2 - 5].

На дегидроксилированной поверхности оксида цинка имеются неполностью координированные атомы Zn и O [6 - 8]. Наиболее просто эта ситуация может быть смоделирована незаряженным ионным кластером [9] НИК-ПВ-ZnO



в котором имеются все соседи (атомы кислорода) выходящих на поверхность атомов цинка. Для компенсации заряда четыре атома кислорода замыкаются псевдоводородными атомами  $\tilde{H}$  с зарядом остова  $Z(\tilde{H}) = 2$ . Число валентных электронов кластера  $n = 48$  обеспечивает заполнение всех 24 МО валентной зоны, преимущественный вклад в которые вносят орбитали кислородных атомов.

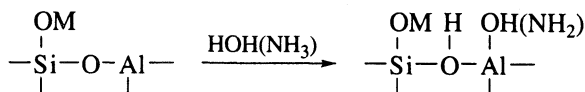
В работах [1, 2, 10 - 12] показано, что (в рамках процедур MINDO/3, MBГ) в качестве индексов электроноакцепторной способности поверхностных ЭА-центров могут быть использованы величины энергий  $\Delta E_{вз}$  взаимодействия молекул-тестов оснований (типа  $NH_3$ ) с соответствующими центрами, энергий  $E_{во}(ЭА)$  вакантных орбиталей, отвечающих ЭА-центрам и  $\Delta Q(NH_3 \rightarrow ЭА\text{-центр}) -$

Энергии взаимодействия ( $\Delta E_{\text{вз}}$ , кДж/моль) и оптимизированные длины хемосорбционных связей ( $R_{\text{x, Al}}$ , Å) молекул H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> с неполностью координированными Al-центрами поверхности алюмосиликатов, модифицированных ионами щелочных металлов

Молекула	H		Na		K		Rb		Cs	
	$R_{\text{x, Al}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$	$R_{\text{x, Al}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$	$R_{\text{x, Al}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$	$R_{\text{x, Al}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$	$R_{\text{x, Al}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$
H <sub>2</sub> O	1.92	110.9	1.90	68.5	1.90	63.7	1.90	50.2	1.91	-5.8
NH <sub>3</sub>	2.02	111.9	2.00	59.9	2.00	47.3	2.00	46.3	2.01	3.9

переноса электронной плотности с молекулы-гестата основания на ЭА-центр. Нами установлено, что в рамках процедуры MNDO-PM/3 [13 - 15]<sup>1</sup> с полной оптимизацией геометрии системы надежными индексами ЭА-способности центров являются только величины  $\Delta E_{\text{вз}}$ : именно они оказываются достаточно чувствительными в ряду моделей алюмосиликатов, в которых атом водорода поверхностной OH-группы замещен на атомы щелочных металлов (таблица). Что касается величин  $E_{\text{ВО}}(\text{ЭА})$  и  $\Delta Q(\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ЭА-центр})$ , то они в этом ряду либо очень незначительно изменяются ( $\Delta Q$ ), либо трудно идентифицируются ( $E_{\text{ВО}}(\text{ЭА})$ ). Как следует из таблицы, ЭА-способность (лькисовская кислотность) поверхностных Al-центров алюмосиликатов уменьшается в ряду H, Na, K, Rb, Cs. Это приводит к выводу, что, по-видимому, ионным обменом в поверхностной OH-группе, а не только прямой блокировкой Al-центра, можно объяснить уменьшение кислотных свойств поверхности Al/SiO<sub>2</sub> при ее модифицировании щелочами [16, 17].

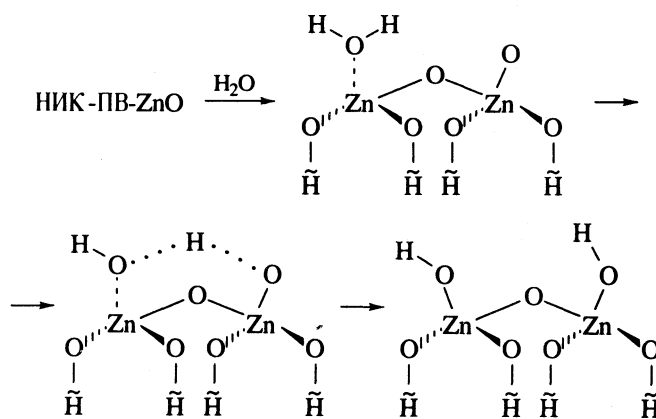
Интересно заметить, что взаимодействие H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> с поверхностью Al/SiO<sub>2</sub> имеет недиссоциативный характер, если его начальная стадия состоит в атаке электронодонорным атомом (O или N) координационно-ненасыщенного Al-ЭА-центра поверхности. Если же первоначальный акт взаимодействия соответствует атаке атомом H молекул H<sub>2</sub>O или NH<sub>3</sub> мостикового атома O алюмосиликата, то имеет место разрыв связей H-OH (или H-NH<sub>2</sub>) с образованием новых поверхностных OH- (или NH<sub>2</sub>-) групп:



Энергия активации этого процесса составляет  $\Delta E^*(\text{H}_2\text{O}) = 151.5$  кДж/моль и  $\Delta E^*(\text{NH}_3) = 128.3$  кДж/моль, что согласуется с экспериментальными данными [1, 18]; тепловые эффекты этих процессов равны 109.1 (H<sub>2</sub>O) и 69.5 кДж/моль (NH<sub>3</sub>) соответственно.

<sup>1</sup> Параметры MNDO-PM/3 схемы для атомов Na, K, Rb, Cs получены А.А. Войтюком и А.А. Близиюком, за что авторы выражают им свою благодарность.

Расчет взаимодействия молекул H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> на поверхностных центрах оксида цинка, моделируемых кластером НИК-ПВ-ZnO, показал, что недиссоциативная адсорбция на неполностью координированных Zn-центрах протекает достаточно легко ( $\Delta Q(\text{H}_2\text{O}) = 67.4$  кДж/моль,  $\Delta Q(\text{NH}_3) = 59.5$  кДж/моль), и эта форма адсорбции может переходить в диссоциативную (соответствующие энергии активации составляют  $\Delta E^*(\text{H}_2\text{O}) = 45.6$  кДж/моль,  $\Delta E^*(\text{NH}_3) = 42.3$  кДж/моль):



Аналогичная схема может быть записана и в случае NH<sub>3</sub>. При этом на поверхности увеличивается концентрация OH-групп и появляются (в случае адсорбции NH<sub>3</sub>) NH<sub>2</sub>-группы. Эти поверхностные группы идентифицированы методом ИК-спектроскопии [6]. Тепловые эффекты, соответствующие случаю недиссоциативной адсорбции, составляют по данным наших расчетов 74.1 (H<sub>2</sub>O) и 46.5 кДж/моль (NH<sub>3</sub>).

В заключение отметим, что поскольку спектр кислотных центров поверхности различных оксидов достаточно широк [17], следует ожидать на поверхности как алюмосиликатов, так и оксида цинка наличие и других типов ЭА-центров. Их моделирование и расчет взаимодействия с ними молекул различных типов требует специального рассмотрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5901).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т. 9. М.: ВИНТИ, 1984. С. 4.
2. Литинский А.О. Квазимолекулярные модели хемосорбции и поверхностных структур: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
3. Литинский А.О. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 4. С. 40; 48.
4. Захаров И.П., Литинский А.О. // Квантово-химические методы исследования твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С.17.
5. Литинский А.О. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 5. С. 85.
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984.
7. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. // Успехи фотохимии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. № 4. С. 51.
8. Цыганенко А.А., Поздняков Л.В., Филимонов В.Н. // Там же. 1975. № 5. С. 150.
9. Чувьлкин Н.Д., Корсунов В.А., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 4. С. 832.
10. Литинский А.О., Гохберг П.Я., Хардин А.П., Лазарускас В.М. // Там же. 1983. Т. 24. № 1. С. 230.
11. Литинский А.О., Гохберг П.Я., Шатковская Д.Б. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 486.
12. Литинский А.О., Зюбин А.С., Хайкина Е.А., Лазарускас В.М. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 6. С. 9.
13. Dewar M.J.S., Thiel W. // Theoret. Chim. Acta. 1977. V. 46. P. 89.
14. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
15. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 190.
16. Антипина Т.В., Жарков Б.Б., Маслянский Г.Н. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 5. С. 1281.
17. Tanabe K. // Catalysis. Science and Technology. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1981. V. 2. P. 231.
18. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры адсорбированных соединений. М.: Наука, 1972.

## КОНФОРМАЦИЯ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ

УДК 541.634

### ПРИБЛИЖЕННАЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 1995 г. И. А. Годунов, В. М. Татевский

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

В краткой форме изложено содержание разрабатываемой авторами приближенной квантово-механической теории потенциальных функций внутреннего вращения молекул, а также основанного на этой теории метода расчета.

Исследование заторможенного внутреннего вращения и поворотной изомерии вызывает большой интерес, так как эти явления в значительной степени влияют на ряд важнейших свойств молекул и веществ (см., например, [1 - 12])<sup>1</sup>: термодинамические, электрические и оптические свойства, реакционную способность (в том числе биологическую активность), механизмы химических (в том числе фотохимических) реакций и другие. Кроме того, теоретический и практический интерес представляет вопрос о физической природе тормозящего потенциала [5. Гл. 11; 9. Гл. 11; 13 - 18].

Прогнозирование свойств молекул и веществ, зависящих от внутреннего вращения и поворотной изомерии, требует знания вида поверхности потенциальной энергии молекул или (при приближенном отделении внутреннего вращения от других внутренних степеней свободы) знания вида потенциальных функций внутреннего вращения молекул. В настоящее время для получения этих данных используется ряд экспериментальных и расчетных методов. С помощью экспериментальных методов [6, 9, 10, 13, 14, 17, 19 - 23] можно получить достаточно точные и надежные потенциальные функции внутреннего вращения, однако детальный вид таких потенциальных функций (например, коэффициенты в разложении в ряд Фурье) удается получить лишь для сравнительно простых молекул.

Среди обычно используемых расчетных методов различают неэмпирические [9. Гл. 11, 16, 18, 24] и полуэмпирические [16, 25] квантово-механические методы, а также эмпирические [10, 16, 19, 26 - 28]. Неэмпирические квантово-механические методы позволяют в принципе получать достаточно подробную и точную информацию (см., на-

пример, [18]), но чрезвычайно трудоемки и применимы пока лишь для самых простых молекул. Полуэмпирические и эмпирические методы требуют значительно меньших затрат вычислительного времени, однако часто не обеспечивают необходимой точности и надежности в конформационных расчетах. Кроме того, не основанные на строгой теории эмпирические методы не отражают непосредственно физическую сторону изучаемых явлений, и границы их применимости не всегда ясны.

Таким образом, разные методы конформационного анализа имеют свои достоинства и ограничения; они не исключают, а дополняют друг друга, и важной задачей является развитие и совершенствование всех этих методов. Вместе с тем актуальна разработка такого метода расчета потенциальных функций внутреннего вращения молекул, который сохранял бы сильные стороны других методов, но, по возможности, не имел бы их недостатков, т.е. удовлетворял бы следующим требованиям: 1) отражал бы физическую природу описываемых явлений, 2) позволял бы сравнительно просто проводить расчеты для достаточно сложных молекул, 3) обеспечивал бы точность расчета, сравнимую с точностью определения потенциалов внутреннего вращения экспериментальными или неэмпирическими квантово-механическими методами.

Из перечисленных требований следует, что метод расчета, во-первых, должен быть основан на достаточно строгой теории и, во-вторых, должен опираться на данные, полученные для простых молекул экспериментальными или неэмпирическими квантово-механическими методами.

Недавно нами была начата разработка приближенной квантово-механической теории потенциальных функций внутреннего вращения молекул [29 - 41]. Основанные на этой теории полуэмпирический или теоретический варианты

<sup>1</sup> Ссылки на литературу [1 - 28] не претендуют на полноту (иначе их было бы слишком много), но охватывают монографии и обзоры, которые дают достаточно полное представление об указанных предметах.

расчета в принципе могут быть построены так, чтобы удовлетворить сформулированным выше требованиям. Оба варианта расчета требуют знания детального вида потенциальных функций внутреннего вращения определенного числа молекул для соединений разных классов; эти данные необходимы для проведения параметризации и могут быть получены с помощью либо экспериментальных, либо неэмпирических квантово-механических методов. Ниже будет изложено краткое содержание теории, обсуждены некоторые проблемы, а также намечены дальнейшие пути ее развития.

Для молекулы с  $n$  внутренними степенями свободы, из которых  $t$  относятся к внутреннему вращению и описываются углами  $\varphi_\eta$  ( $\eta = 1, \dots, t$ ), а  $(n - t)$  – к колебаниям ядер и описываются координатами  $q_i$  ( $i = 1, \dots, n - t$ ), электронную энергию можно записать как функцию этих групп координат

$$E^{el} = E^{el}(q_1, \dots, q_{n-t}, \varphi_1, \dots, \varphi_t) = \langle \hat{V} \rangle + \langle \hat{T} \rangle,$$

где  $\hat{V}$  и  $\hat{T}$  – операторы потенциальной и кинетической энергий. Для молекулярной системы, в которой внутренние силы имеют электростатическую природу, по теореме вириала [42]

$$\langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{\alpha})$$

и, следовательно,

$$E^{el} = \frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}).$$

Здесь  $\sum_{\alpha} (\mathbf{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{\alpha})$  – вириал внешних сил, которые необходимо приложить к ядрам, чтобы они оставались неподвижными в произвольной конфигурации.

В работе [32] вириал был разделен на две части: связанную с углами внутреннего вращения  $\varphi_\eta$  и связанную с другими внутренними координатами  $q_i$ , причем было показано, что первая часть вириала равна нулю для произвольной ядерной конфигурации, а вторая – обращается в нуль при выполнении одного из двух условий:

1) при внутреннем вращении координаты  $q_i$  фиксированы, т.е. молекула рассматривается как система жестких вращающихся волчков на жестком остоле (этот частный случай ранее был рассмотрен в [31]);

2) при любых значениях углов  $\varphi_\eta$  электронная энергия сохраняет минимальное значение в зависимости от координат  $q_i$  (т.е.  $\partial E^{el} / \partial q_i = 0$ ,  $i = 1, \dots, n - t$ ).

Такой же вывод следует из результатов работы [43]. Следовательно, при выполнении одного из

поставленных условий  $E^{el} = (1/2) \langle \hat{V} \rangle$  и, как было показано в [44], электронная энергия молекулы при любых значениях  $\varphi_\eta$ , т.е. потенциальная функция внутреннего вращения молекулы, имеет вид

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (1)$$

здесь  $Z_{\alpha}$  и  $Z_{\beta}$  – заряды ядер ( $\alpha = 1, \dots, k$ );  $\rho_e$  – электронная плотность;  $\rho_{12}$  – плотность двухчастичной вероятности;  $d\tau_1$  и  $d\tau_2$  – элементы объема;  $r_{\alpha\beta}$ ,  $r_{1\alpha}$  и  $r_{12}$  – расстояния между соответствующими ядрами и элементами объема.

Если ввести представление об эффективных атомах в молекуле [44 - 46] с объемами  $V_{\alpha}$ , такими, что  $V_m = \sum_{\alpha} V_{\alpha}$ , где  $V_m$  – эффективный объем молекулы, т.е. объем, в пределах которого функции  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$  существенно отличны от нуля, то выражение (1) можно привести к виду

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

где

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{1}{2} \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4} \iint_{V_{\alpha} V_{\alpha}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}},$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\beta} \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \int_{V_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \iint_{V_{\alpha} V_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $\epsilon_{\alpha}$  – внутренняя энергия атома с номером  $\alpha$ ,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  – энергия взаимодействия пары атомов с номерами  $\alpha$  и  $\beta$ .

В дальнейшем будем считать, что для молекул с не слишком высокими потенциальными барьерами внутреннего вращения объемы атомов, а также локальное поведение функций  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$  в этих объемах не изменяются при внутреннем вращении (т.е. примем модель жестких вращающихся волчков)<sup>2</sup>. Для определения зависимости электронной энергии  $E^{el}$  от углов внут-

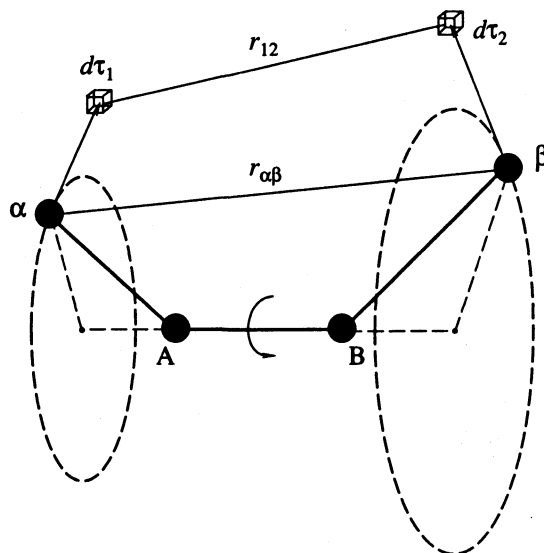
<sup>2</sup> В работе [47] с помощью неэмпирического квантово-механического метода расчета были найдены электронные волновые функции для 31 молекулы и затем определены величины электрических зарядов внутри сфер определенных радиусов, окружающих атомные ядра. Для всех рассмотренных молекул зависимость величин таких зарядов от конформаций молекул составляла всего ~0.1%.



ренного вращения  $\varphi_\eta$  необходимо найти зависимость величин  $\epsilon_{\alpha\beta}(3)$  от этих углов и просуммировать по парам атомов.

Рассмотрим для простоты фрагмент молекулы с одной осью внутреннего вращения (рисунок). Через А и В обозначим ядра “центральных” атомов (или сами атомы), через которые проходит ось внутреннего вращения;  $\alpha$  и  $\beta$  – ядра “концевых” атомов (или сами атомы). Выражение для электронной энергии (2) будет включать энергии взаимодействия пар атомов АВ,  $\alpha\beta$ ,  $A\beta$ ,  $B\alpha$ ,  $A\alpha$  и  $B\beta$ . В принятом приближении энергии взаимодействия пар атомов  $A\alpha$  и  $B\beta$  не зависят от внутреннего вращения (и могут быть вместе с величинами  $\epsilon_\alpha$  объединены в член  $E_0^{cl}$ , соответствующий части электронной энергии, не зависящей от внутреннего вращения), а остальные энергии парных взаимодействий зависят от угла внутреннего вращения  $\varphi$  посредством обратных расстояний в (3); в частности, энергия взаимодействия атомов  $\alpha$  и  $\beta$  (рисунок) зависит от  $\varphi$  посредством величин  $1/r_{\alpha\beta}$ ,  $1/r_{1\beta}$ ,  $1/r_{2\alpha}$  и  $1/r_{12}$ , которые можно разложить в ряды Фурье [34, 35]. Поэтому в приближении жесткого остова и  $t$  жестких невзаимодействующих волчков потенциальная функция внутреннего вращения молекулы может быть представлена [34, 35] в виде

$$\begin{aligned}
 E^{cl}(\varphi_1, \dots, \varphi_\eta, \dots, \varphi_t) &= V(\varphi_1, \dots, \varphi_\eta, \dots, \varphi_t) = \\
 &= E_0^{cl} + \sum_{\eta=1}^t \sum_{(\alpha, \beta)_\eta} \epsilon_{(\alpha, \beta)_\eta} = \\
 &= E_0^{cl} + \sum_{\eta=1}^t \sum_{(\alpha, \beta)_\eta} \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \right. \\
 &\quad \left. + \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}_\eta = \quad (4) \\
 &= E_0^{cl} + \sum_{\eta=1}^t \sum_{l_\eta=0} \left\{ \left[ \sum_{(\alpha, \beta)_\eta} A_{\alpha\beta l_\eta}^\eta \right] \cos l_\eta \varphi_\eta + \right. \\
 &\quad \left. + \left[ \sum_{(\alpha, \beta)_\eta} B_{\alpha\beta l_\eta}^\eta \right] \sin l_\eta \varphi_\eta \right\} = E_0^{cl} + \\
 &\quad + \sum_{\eta=1}^t \sum_{l_\eta=0} (A_{l_\eta}^\eta \cos l_\eta \varphi_\eta + B_{l_\eta}^\eta \sin l_\eta \varphi_\eta).
 \end{aligned}$$



Фрагмент молекулы с внутренним вращением; А и В – ядра “центральных” атомов, через которые проходит ось внутреннего вращения;  $\alpha$  и  $\beta$  – ядра “концевых” атомов;  $d\tau_1$  и  $d\tau_2$  – элементы объема.

Здесь

$$\begin{aligned}
 A_{\alpha\beta l_\eta}^\eta &= \frac{1}{2} \left\{ Z_\alpha Z_\beta a_{\alpha\beta l_\eta}^\eta + \int_{V_\alpha} Z_\beta \rho_e a_{1\beta l_\eta}^\eta d\tau_1 + \right. \\
 &\quad \left. + \int_{V_\beta} Z_\alpha \rho_e a_{2\alpha l_\eta}^\eta d\tau_2 + \int_{V_\alpha V_\beta} \rho_{12} a_{12 l_\eta}^\eta d\tau_1 d\tau_2 \right\}_\eta, \quad (5)
 \end{aligned}$$

$B_{\alpha\beta l_\eta}^\eta$  выражается аналогично через параметры  $b_{\alpha\beta l_\eta}^\eta$ ,  $b_{1\beta l_\eta}^\eta$ ,  $b_{2\alpha l_\eta}^\eta$  и  $b_{12 l_\eta}^\eta$ . Величины  $a$  и  $b$  в этих выражениях зависят только от геометрических параметров конформера, принятого за начало отсчета углов  $\varphi_\eta$  и энергии  $V$ , и являются коэффициентами разложения в ряды Фурье величин  $1/r_{\alpha\beta}$ ,  $1/r_{1\beta}$ ,  $1/r_{2\alpha}$  и  $1/r_{12}$  соответственно. Например,

$$\frac{1}{r_{(\alpha\beta)_\eta}} = \sum_{l_\eta=0} (a_{\alpha\beta l_\eta}^\eta \cos l_\eta \varphi_\eta + b_{\alpha\beta l_\eta}^\eta \sin l_\eta \varphi_\eta) \quad (6)$$

и т.п.

Таким образом, в работах [34, 35] были получены выражения, связывающие в явном виде коэффициенты в разложении потенциальной функции внутреннего вращения в ряд Фурье (4) с величинами, характеризующими распределение электронной плотности в молекуле (функциями  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$  (5)).

Опираясь на классификацию атомов и групп атомов в молекуле [44 - 46] и используя предположение о приближенной эквивалентности атомов или групп атомов одного вида, можно принять,

что для атомов или групп атомов одного вида в разных молекулах объемы  $V_\alpha$ , функции  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$  (а для групп атомов и геометрическая конфигурация ядер) приближенно одинаковы. Тогда в выражении (5) интегралы, относящиеся к атомам или парам атомов одного вида, в разных молекулах приближенно одинаковы. В принципе значения этих интегралов могут быть определены по экспериментальным или найденным в результате квантово-механического расчета потенциальным функциям внутреннего вращения для молекул, состоящих из атомов нескольких видов; затем они могут быть использованы для расчетов потенциальных функций внутреннего вращения неисследованных молекул, состоящих из атомов тех же видов. Однако построение такого метода расчета на основании уравнения (4) встречает трудности вследствие необходимости определения слишком большого числа параметров.

Поэтому в работах [36, 39] величины  $1/r_{1\beta}$ ,  $1/r_{2\alpha}$  и  $1/r_{12}$  в (4) были разложены в ряды Тейлора по степеням  $r_{\alpha 1}$  и  $r_{\beta 2}$  (см. рисунок), величина  $1/r_{\alpha\beta}$  разложена в ряд Фурье (6) и было принято дополнительное приближение: в выражении для плотности двухчастичной вероятности

$$\rho_{12}(1, 2) = \rho_e(1)\rho_e(2) + \Delta\rho_{12}(1, 2) \quad (7)$$

было принято

$$\Delta\rho_{12}(1, 2) = 0. \quad (8)$$

При этом в выражениях для коэффициентов потенциальной функции внутреннего вращения молекул появились величины электрических зарядов и моментов атомов; в [36, 39] для атома, например, с номером  $\alpha$  учитывались заряд

$$e_\alpha = Z_\alpha + \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau_1,$$

дипольный момент относительно ядра

$$\mu_\alpha = \int_{V_\alpha} \rho_e r_{\alpha 1} d\tau_1$$

и элементы квадрупольного момента в локальной системе координат  $xyz$  с началом на ядре этого атома

$$Q_{fg}^\alpha = \int_{V_\alpha} \rho_e (3f_{\alpha 1}g_{\alpha 1} - \delta_{fg}r_{\alpha 1}^2) d\tau_1,$$

где  $f, g = x, y, z$ , а  $\delta_{fg}$  – символ Кронекера. Затем в предположении, что для атомов одинакового вида в разных молекулах величины зарядов и моментов (соответственно) приближенно равны, в работе [38] эти величины были вычислены для атомов в молекулах этана и его простейших галогензамещенных.

Аналогичный подход в работе [39] был использован для молекул с несколькими взаимодей-

ствующими волчками. Например, для молекулы с двумя волчками, присоединенными к одному атому остова (молекулы “типа пропана”) было получено выражение для потенциальной функции внутреннего вращения

$$\begin{aligned} E^{e1}(\varphi_1, \varphi_2) = V(\varphi_1, \varphi_2) = E_0^{e1} + \\ + \sum_{m=0} \sum_{n=0} (U_{cmn} \cos m\varphi_1 \cos n\varphi_2 + \\ + U_{csmn} \cos m\varphi_1 \sin n\varphi_2 + U_{smcn} \sin m\varphi_1 \cos n\varphi_2 + \\ + U_{smn} \sin m\varphi_1 \sin n\varphi_2), \end{aligned} \quad (9)$$

в котором коэффициенты  $U$  полностью определяются геометрическими параметрами конформера, принятого за начало отсчета углов  $\varphi_\eta$  и энергии  $V$ , а также интегралами типа (5) или в более грубом приближении (8) – зарядами и моментами атомов.

Приближение (8) соответствует пренебрежению корреляцией электронов, принадлежащих разным атомам. Очевидно, что оно является удовлетворительным только для достаточно удаленных атомов и грубым для атомов, расположенных близко друг к другу, особенно для химически связанных атомов. Вообще говоря, правильное описание электронных корреляций представляет собой одну из главных трудностей в развитии квантовой химии [48]. Однако в рамках разрабатываемой нами теории не существует проблемы в формальном учете такой корреляции. Действительно, в соответствии с выражением (4), всегда можно разложить в ряды Фурье члены типа

$$\left[ \int_{V_\alpha} \int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right]_\eta =$$

$$= \sum_l [A_{\alpha\beta l}^{e1e1} \cos l\varphi + B_{\alpha\beta l}^{e1e1} \sin l\varphi]_\eta$$

или

$$\left[ \int_{V_\alpha} \int_{V_\beta} \frac{\Delta\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right]_\eta =$$

$$= \sum_l [\Delta A_{\alpha\beta l}^{e1e1} \cos l\varphi + \Delta B_{\alpha\beta l}^{e1e1} \sin l\varphi]_\eta.$$

По-видимому, практически это необходимо делать только для пар “центральных” атомов, через ядра которых проходят оси внутреннего вращения, так как в других случаях либо энергии электрон-электронного отталкивания не будут зависеть от внутренних вращений (например, для соседних атомов жесткого вращающегося волчка), либо атомы будут в достаточной степени уда-

лены друг от друга, и в хорошем приближении будет выполняться предположение (8).

Далее значения коэффициентов  $A_{\alpha\beta l}^{clcl}$ ,  $B_{\alpha\beta l}^{clcl}$  (10) или  $\Delta A_{\alpha\beta l}^{clcl}$  и  $\Delta B_{\alpha\beta l}^{clcl}$  (11) для пар “центральных” атомов могут быть вычислены по экспериментальным или расчетным параметрам потенциальных функций внутреннего вращения молекул (вместе с зарядами и моментами атомов). Следует подчеркнуть, что при учете описанным выше способом электронной корреляции для пар “центральных” атомов в выражение потенциальной функции внутреннего вращения молекулы войдут не только характеристики атомов определенных видов, но и характеристики пар “центральных” атомов определенных видов (см. также работу [49]).

Изложенная выше теория и основанный на ней метод расчета предполагают жесткость скелета и вращающихся волчков молекулы. Интересно оценить, однако, в какой степени на результаты расчетов может повлиять снятие условия жесткости. В [41] был предложен метод оценки степени нежесткости молекулы с не слишком высокими потенциальными барьерами внутреннего вращения, который позволяет оценить возможные изменения геометрической конфигурации молекулы (валентных углов и межъядерных расстояний) при внутреннем вращении. Рассмотрим сущность метода на простейшем случае молекулы с одним углом внутреннего вращения  $\varphi$ .

Пусть энергия молекулы с жесткими остовом и волчком при произвольном значении угла  $\varphi$ , фиксированном с помощью внешних моментов<sup>3</sup>, равна  $E_{\text{ж}}^{el}$ . При такой конфигурации молекулы силы, действующие на атомы со стороны других атомов, не равны нулю, но они уравновешиваются силами реакции жестких волчков и остова. Снимем теперь условия абсолютной жесткости волчка и остова молекулы. Волчок и остов молекулы с электронной энергией  $E_{\text{ж}}^{el}$  окажутся деформированными относительно равновесной конфигурации “нежесткой” молекулы, которой при том же фиксированном значении угла  $\varphi$  соответствует энергия  $E_{\text{н}}^{el}$ . Для молекулы с не слишком высоким потенциальным барьером внутрен-

него вращения потенциальная энергия этих деформаций может быть принята в виде

$$E_{\text{ж}}^{el} - E_{\text{н}}^{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j,$$

где  $q_i$  и  $q_j$  – колебательные координаты, определяющие малые деформации межъядерных расстояний и валентных углов;  $K_{ij}$  – соответствующие силовые постоянные.

Для определения относительной деформации молекулы при двух разных углах внутреннего вращения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  необходимо вычислить значения  $q_i$  для этих двух углов и определить разности  $\Delta q_i^{(2,1)} = q_i^{(2)} - q_i^{(1)}$ , т.е. [41]

$$\sum_{(\alpha, \beta)} \left[ F_{\alpha\beta}(\varphi_2) \left( \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial q_i} \right)_{\varphi_2} - F_{\alpha\beta}(\varphi_1) \left( \frac{\partial r_{\alpha\beta}}{\partial q_i} \right)_{\varphi_1} \right] = \sum_j K_{ij} \Delta q_j^{(2,1)}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (12)$$

Здесь  $F_{\alpha\beta}$  – силы взаимодействия пар атомов с номерами  $\alpha$  и  $\beta$ , которые вызывают деформации волчка и остова “жесткой” молекулы после снятия условия жесткости. Кроме того, принято, что величина  $K_{ij}$  не зависит от угла  $\varphi$  (а для приближенных оценок можно принять все  $K_{ij} = 0$  при  $i \neq j$ ).

Если за  $\varphi_1$  принять значение угла  $\varphi$  для устойчивого конформера с известными геометрическими параметрами, то решение системы уравнений (12) позволит определить относительную деформацию волчка и остова этой молекулы при внутреннем вращении, если известна зависимость сил взаимодействия пар атомов  $F_{\alpha\beta}$  от угла  $\varphi$ .

Выражение для силы  $F_{\alpha\beta}$ , с которой атом с номером  $\beta$  действует на атом с номером  $\alpha$ , можно получить с помощью теоремы Гельмана–Феймана [50] и уже использовавшегося выше представления об атомах в молекуле [44 - 46]

$$F_{\alpha\beta} = \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}^2} \mathbf{r}_{\beta\alpha}^0 + \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\beta} \rho_c d\tau_1}{r_{1\beta}^2} \mathbf{r}_{\beta 1}^0 + \int_{V_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} \rho_c d\tau_2}{r_{2\alpha}^2} \mathbf{r}_{2\alpha}^0 + \int_{V_{\alpha}} \int_{V_{\beta}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}^2} \mathbf{r}_{21}^0. \quad (13)$$

Здесь единичные векторы с надстрочечным индексом нуль указывают направление в соответствии с подстрочечными индексами: слева – начало вектора, справа – конец, например,  $\mathbf{r}_{\beta\alpha}^0$  показывает направление от ядра  $\beta$  к ядру  $\alpha$ .

Упрощенное, но более удобное для проведения вычислений выражение для силы  $F_{\alpha\beta}$  может быть получено, если принять, что силы, соответствующие трем последним членам в (13), направлены по

<sup>3</sup> Чтобы закрепить молекулу в неравновесной относительно угла  $\varphi$  конфигурации, необходимо приложить к волчку и остову противоположные по направлению и равные по величине  $\partial E_{\text{ж}}^{el} / \partial \varphi$  моменты. Эти моменты не влияют на деформацию волчка и остова и для данной задачи их можно не рассматривать.

линии ядер (точно это выполняется только при сферической симметрии электронной плотности атомов  $\alpha$  и  $\beta$ ). Тогда

$$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = \left[ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}^2} + \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}^2} + \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}^2} + \int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}^2} \right] \mathbf{r}_{\beta\alpha}^0.$$

Далее, раскладывая величины  $1/r_{\alpha\beta}^2$ ,  $1/r_{1\beta}^2$ ,  $1/r_{2\alpha}^2$  и  $1/r_{12}^2$  в ряды Фурье, получим для молекулы с одним углом внутреннего вращения

$$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = \sum_l (F_{\alpha\beta cl} \cos l\varphi + F_{\alpha\beta sl} \sin l\varphi) \mathbf{r}_{\beta\alpha}^0. \quad (14)$$

В этом случае величины  $F_{\alpha\beta cl}$  и  $F_{\alpha\beta sl}$  в (14) выражаются через заряды ядер, плотности  $\rho_e$  и  $\rho_{12}$ , а также через геометрические параметры конформера, принятого за начало отсчета угла  $\varphi$ . В более грубом приближении, когда величины  $1/r_{1\beta}^2$ ,  $1/r_{2\alpha}^2$  и  $1/r_{12}^2$  раскладываются в ряды Тейлора по степеням  $r_{\alpha 1}$  и  $r_{\beta 2}$  (см. рисунок), а величина  $1/r_{\alpha\beta}^2$  – в ряд Фурье и принимается условие (8), в выражениях для  $F_{\alpha\beta cl}$  и  $F_{\alpha\beta sl}$  вместо зарядов ядер и плотностей появятся заряды и моменты атомов<sup>4</sup>.

Если величины зарядов и моментов атомов в молекуле найдены по потенциальным функциям внутреннего вращения в приближении жесткого остова и волчков молекулы, то по этим данным можно вычислить силы  $F_{\alpha\beta}$  для любых значений  $\varphi$  и затем определить относительные деформации  $\Delta q_i^{(1,2)}$  при внутреннем вращении. И, наоборот, если найдены значения  $\Delta q^{(1,2)}$ , то они в принципе могут дать дополнительные уравнения для определения значений зарядов и моментов атомов в молекулах.

Очень существенным является вопрос о точности и надежности описания распределения зарядов в молекулах в рамках предлагаемой теории и основанного на ней метода расчета. Конечно, вычисляемые по потенциальным функциям внутреннего вращения молекул интегралы в (5) или заряды и моменты атомов – эффективные величины вследствие приближенности и изложенной выше теории, и методов (экспериментальных и теоретических) определения потенциалов внутреннего вращения, и предположения о равенстве зарядов и моментов или интегралов в (5) для атомов или пар атомов одного вида в разных молеку-

лах. Поэтому возможно, что определяемые таким образом величины интегралов в (5) или зарядов и моментов атомов не будут соответствовать реальному распределению электрических зарядов в молекулах. Может оказаться, что величины зарядов и моментов атомов, вычисленные, например, по потенциалам внутреннего вращения, будут заметно отличаться от вычисленных по значениям  $\Delta q_i^{(1,2)}$ . Тогда вычисленные заряды и моменты атомов следует рассматривать как параметры, применимость которых ограничена в лучшем случае возможностью предсказания для неисследованных молекул только тех свойств, на основании которых эти параметры получены для исследованных молекул.

Однако, с другой стороны, разрабатываемая авторами теория потенциальных функций внутреннего вращения молекул основана на строгой квантово-механической теории и представляет собой, хотя и приближенное, но последовательное ее применение для установления количественной связи между распределением электрических зарядов в молекуле и некоторыми свойствами этой молекулы. Поэтому может оказаться, что найденные, например, по потенциалам внутреннего вращения величины интегралов (5) или зарядов и моментов атомов в пределах некоторой точности правильно описывают распределение электрических зарядов в молекуле, и тогда с их помощью возможно в принципе предсказание и других свойств молекулы, которые прямо зависят от распределения электрических зарядов.

Для проверки такой возможности в работе [37] были получены выражения, связывающие дипольные и квадрупольные моменты молекул с зарядами и моментами образующих их атомов. Предварительные результаты расчетов, проведенных для молекул этана и его простейших галогензамещенных, по-видимому, свидетельствуют о возможности совместной обработки уравнений с коэффициентами разложения потенциалов внутреннего вращения в ряд Фурье, с одной стороны, и с дипольными моментами молекул, с другой стороны [38]. В дальнейшем мы предполагаем провести расчеты ряда свойств (потенциалов внутреннего вращения, дипольных и квадрупольных моментов молекул, величин деформаций волчков при внутреннем вращении и некоторых других) для молекул разных классов. С этой целью создается комплекс программ для проведения соответствующих расчетов. Результаты расчетов будут опубликованы.

Данная работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант № MJ1 000) и Программы “Университеты России. Химия” (проект № 47).

<sup>4</sup> Здесь так же, как и для электронной энергии можно обойтись без условия (8), например, для пар “центральных” атомов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.; Л.: ГИТТЛ, 1949. Гл. 28.
2. Волькенштейн М.В. Строение молекул и физические свойства молекул. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
3. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГОНТИ, 1956. Гл. 10.
4. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
5. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 44, 81.
6. Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969.
7. Vovey F.A., Brewster A.I., Patel D.J. et al. // Acc. Chem. Res. 1972. V. 5. № 6. P. 193.
8. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Т.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. Гл. 10.
9. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977.
10. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
11. Oki M. // Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. № 5. P. 154.
12. Eliel E.L. // J. Mol. Struct. 1985. V. 126. P. 385.
13. Wilson E.B. // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 367.
14. Lowe J.P. // Progress Phys. Org. Chem. 1968. V. 6. P. 1.
15. Lowe J.P. // Sci. 1973. V. 179. P. 527.
16. Payne P.W., Allen L.C. // Modern Theoretical Chemistry. 1978. V. 4. Ch. 2.
17. Lister D.C., McDonald J.N., Owen N.L. Internal Rotation and Inversion. L.: Acad. Press, 1978. Ch. 4.
18. Bader R.F.W., Cheeseman J.R., Laidig K.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 18. P. 6530.
19. Wilson E.B. // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. № 3. P. 293.
20. Compton D.A.C. // Vibrational Spectra and Structure / Ed. by J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1981. V. 9. Ch. 5.
21. Groner P., Sullivan J.E., Durig J.R. // Ibid. Ch. 6.
22. Верецагин А.Н., Вульфсон С.Г. // Конформационный анализ элементоорганических соединений / Под ред. А.Н. Пудовика. М.: Наука, 1983. С. 6.
23. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 351.
24. Veillard A. // Quantum Mechanics of Molecular Conformations / Ed. by V. Pullman. L.: Wiley, 1976. Ch. 1.
25. Fernandez-Alonso J.I. // Ibid. Ch. 2.
26. Williams J.E., Stang P.J., Schleyer P. von R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1968. V. 19. P. 531.
27. Scheraga H.A. // Adv. Phys. Org. Chem. 1968. V. 6. P. 103.
28. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
29. Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 13.
30. Татевский В.М., Контев Г.С., Тюлин В.И. // Там же. 1981. Т. 22. № 2. С. 123.
31. Татевский В.М. // Там же. 1984. Т. 25. № 3. С. 226.
32. Татевский В.М., Пупышев В.И., Контев Г.С., Годунов И.А. // Там же. 1986. Т. 27. № 1. С. 22.
33. Татевский В.М., Контев Г.С., Годунов И.А., Пупышев В.И. // Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 134.
34. Татевский В.М., Годунов И.А. // Там же. 1986. Т. 27. № 6. С. 539.
35. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
36. Годунов И.А., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2062.
37. Годунов И.А., Татевский В.М. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2233.
38. Годунов И.А., Абраменков А.В., Татевский В.М. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2422.
39. Годунов И.А., Татевский В.М. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2429.
40. Годунов И.А., Татевский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 5. С. 3.
41. Татевский В.М., Бадави М., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2275.
42. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. С. 50.
43. Nelande B. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 1. P. 469.
44. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. С. 121.
45. Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
46. Татевский В.М. // Там же. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
47. Sackwild V., Richards W.G. // Theochem. 1982. V. 6. № 3/4. P. 269.
48. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. С. 134.
49. Годунов И.А., Белозерский И.С., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1305.
50. Гельман Г. Квантовая химия. М.: ОНТИ, 1937.

КОНФОРМАЦИЯ  
И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ

УДК 541.636

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ИНТЕРКОНВЕРСИИ  
В ЭПОКСИСАХАРИДАХ

© 1995 г. В. М. Андрианов, С. Г. Кириллова, Р. Г. Жбанков  
Академия наук Беларуси, Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск

Методом Вайберга и Бойда рассчитаны пути интерконверсии 2,3-ангидропиранозного кольца в молекулах моносахаридов-метил-2,3-ангидро-2,3,4-тридеокси-β-D-ликсогексопиранозид (I) и метил-2,3-ангидро-4-деокси-α-DL-рибогексопиранозид (II). Найдены стационарные точки на потенциальной поверхности. Показано, что в соединении I точками глобального минимума являются конформации  ${}^0E + {}^0H_5$  и  ${}^5E + {}^5H_0$ , пять локальных минимумов расположены вблизи форм  $V_{4,1}$ ,  ${}^0S_1 + {}^3T_1$ ,  ${}^5S_4 + {}^2T_4$ ,  ${}^1,4V$  и  ${}^4S_5 + {}^4T_2$ ; в молекуле II оба глобальных минимума расположены вблизи глобальных минимумов молекулы I:  ${}^5E + {}^5H_0$  и  ${}^0H_5$ , четыре локальных минимума лежат вблизи форм  $V_{4,1}$ ,  ${}^5S_4 + {}^2T_4$ ,  ${}^1,4V$  и  ${}^4S_5 + {}^4T_2$  (как и в молекуле I) и один локальный минимум молекулы II ( ${}^1S_0 + {}^1T_3$ ) – энантиомер по отношению к локальному минимуму молекулы I ( ${}^0S_1 + {}^3T_1$ ). Рассчитаны барьеры интерконверсии молекул I и II.

Ранее нами были исследованы пути интерконверсии молекул метил-2,6-ди-О-ацетил-3,4-ангидро-α-DL-(6,6- ${}^2H_2$ )-производных галактопиранозидов и талопиранозидов, имеющих оксирановый цикл в положении 3,4; объемные ацетогруппы и исходные формы гексопиранозного кольца (в кристалле) – соответственно  ${}^1H_0$  и  $E_0 + {}^1H_0$  [1]. Найдены глобальные и локальные минимумы на потенциальной поверхности этих молекул, барьеры интерконверсии.

Данная работа является продолжением начатого цикла исследований конформационных возможностей гексопиранозного кольца в эпоксисахаридах с искаженной кресловидной формой. В качестве объекта исследования выбраны молекулы: метил-2,3-ангидро-2,3,4-тридеокси-β-D-ликсогексопиранозид (I) и метил-2,3-ангидро-4-деокси-α-DL-рибогексопиранозид (II), имеющие гибридную форму гексопиранозного кольца в кристалле  ${}^0E + {}^0H_5$  и  ${}^5E + {}^5H_0$  соответственно (практически энантиомеры друг относительно друга), и псевдоэкваториальный (I) и псевдоаксиальный (II) заместитель OMe у C1 (рис. 1, данные PCA [2, 3]). Кристаллическая форма рассматриваемого соединения I имеет орторомбическую сингонию и пространственную группу симметрии  $P2_12_12_1$  [2], II – моноклинную сингонию и пространственную группу симметрии  $P2_1/C$  [3].

В данной работе использован метод молекулярной механики. Вид потенциальной функции молекулы и ее параметризация описаны в [4, 5]. Для расчета путей интерконверсии, изображенных на диаграмме Кремера–Попла [6] (рис. 2), использован метод Вайберга и Бойда [7]. Для определения точной конформации шестичленного

гетероцикла необходимо провести расчеты “координат складчатости” ( $Q$ ,  $\phi$ ,  $\theta$ ) методом Кремера–Попла [6], параметров симметрии методом Дюакса [8], среднеквадратичных плоскостей и эндоциклических торсионных углов. Основными данными для вычислений являются декартовы координаты атомов гексопиранозного кольца,

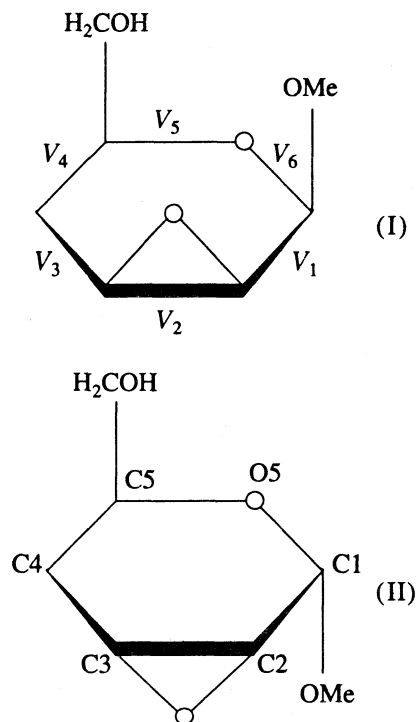


Рис. 1. Схематическое изображение молекул I и II с обозначением торсионных углов.

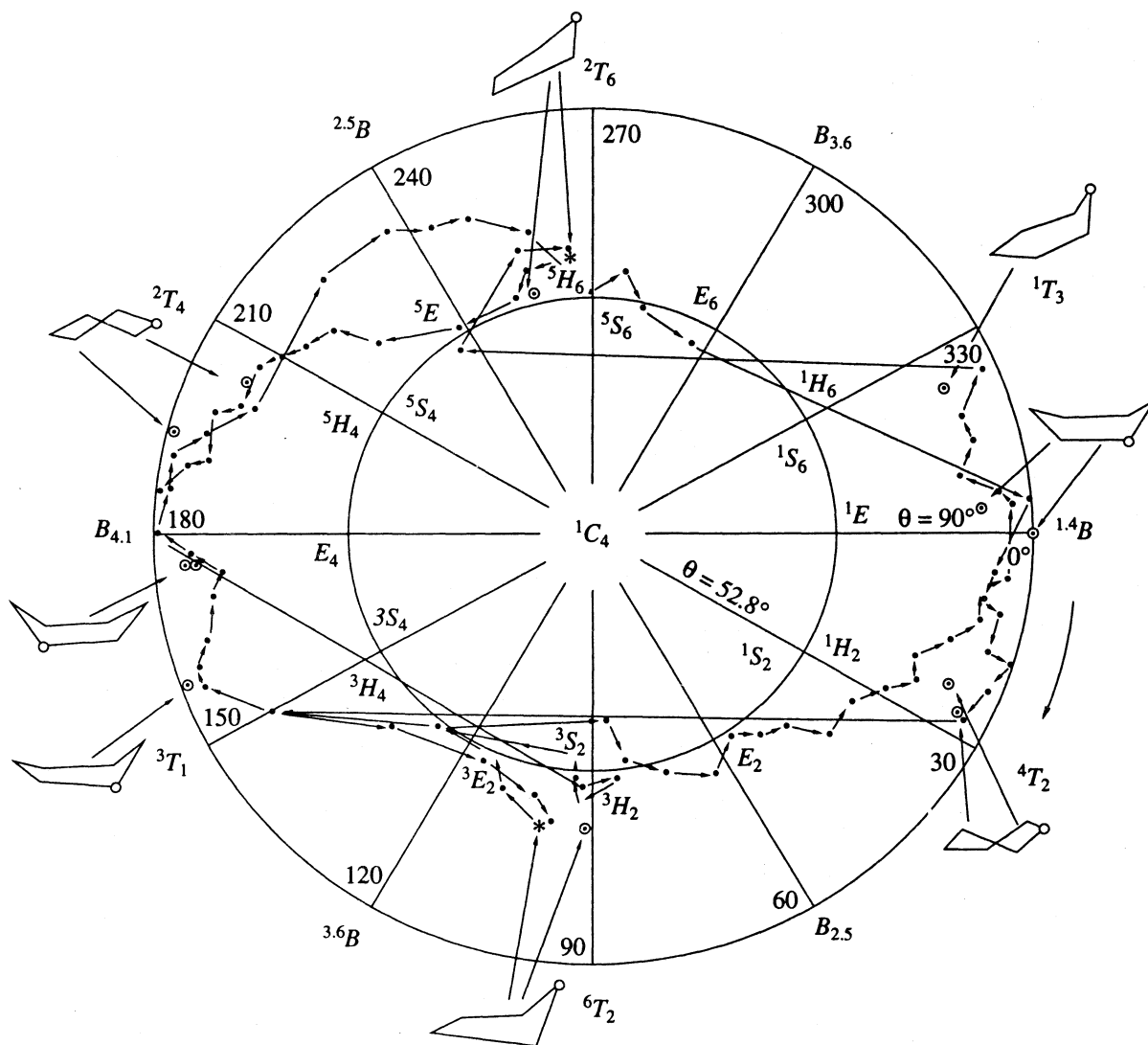


Рис. 2. Диаграмма Кремера-Попла путей интерконверсии гексопиранозного кольца.

полученные из расчетов различных форм методом молекулярной механики. Все конформационные расчеты (для нанесения на диаграмму Кремера-Попла) проведены с помощью программы RING [9]. Использована номенклатура шестичленных колец, предложенная Бойенсом [10]. Методика расчета путей интерконверсии молекул I и II описана в работе [1].

Исследование потенциальной поверхности показало, что в молекуле I точками глобального минимума являются конформации  ${}^0E + {}^0H_5$  и  ${}^5E + {}^5H_0$ , пять локальных минимумов расположены вблизи форм  $B_{4,1}$ ,  ${}^0S_1 + {}^3T_1$ ,  ${}^5S_4 + {}^2T_4$ ,  ${}^1,4B$  и  ${}^4S_5 + {}^4T_2$ . В молекуле II оба глобальных минимума расположены вблизи глобальных минимумов молекулы I:  ${}^5E + {}^5H_0$  и  ${}^0H_5$ , четыре локальных минимума лежат вблизи форм  $B_{4,1}$ ,  ${}^5S_4 + {}^2T_4$ ,  ${}^1,4B$  и  ${}^4S_5 + {}^4T_2$  (как и в молекуле I) и один локальный минимум

( ${}^1S_0 + {}^1T_3$ ) – энантиомер по отношению к локальному минимуму молекулы I ( ${}^0S_1 + {}^3T_1$ ) (рис. 2).

В таблице представлены конформационные и энергетические параметры стационарных форм, полученных в процессе изомеризации молекул I и II. Барьеры перехода из исходной точки в энантиомер равны 5.6 и 4.9 ккал/моль для молекул I и II, барьеры обратного перехода из энантиомера в исходную точку – 4.6 и 5.6 ккал/моль соответственно.

Проследим за конформационными и соответствующими энергетическими изменениями молекул I и II (рис. 2). Стартовые точки обозначены на диаграмме звездочками. Они были получены в результате минимизации энергии, в качестве нулевого приближения были взяты декартовы координаты из работ [2, 3]. В секторе с  $\phi = 90^\circ - 150^\circ$  расположены глобальный минимум молекулы I  ${}^0E + {}^0H_5$ , соответствующий исходной форме, и

Конформационные и энергетические ( $\Delta U$ , ккал/моль) параметры стационарных форм, полученных в процессе изомеризации молекулы ( $V_i$  – торсионные углы, град;  $Q$  (Å),  $\phi$  и  $\theta$  (град) – координаты “складчатости”)

Конформация	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$Q$	$\phi$	$\theta$	$\Delta U$
${}^0E + {}^0H_5$ (I)	26	-6	15	-44	69	-59	0.3603	101	134	0.0
${}^0H_5$ (II)	18	-2	15	-42	65	-50	0.3543	91	131	1.1
$B_{4.1\text{деф}}$ (I)	48	0	-40	34	13	-55	0.6102	175	95	2.9
$B_{4.1\text{деф}}$ (II)	45	2	-41	36	11	-51	0.5995	175	93	4.1
${}^0S_1 + {}^3T_1$ (I)	46	0	-29	12	35	-65	0.5455	160	106	3.2
${}^1S_0 + {}^1T_3$ (II)	-43	-4	31	-10	-38	65	0.5568	336	75	6.0
${}^5S_4 + {}^2T_4$ (I)	28	-3	-34	49	-28	-11	0.4656	204	76	4.5
${}^5S_4 + {}^2T_4$ (II)	34	-1	-41	52	-20	-22	0.5367	194	79	3.8
${}^5E + {}^5H_0$ (I)	-9	-2	-18	47	61	42	0.3654	258	53	1.0
${}^5E + {}^5H_0$ (II)	-15	2	-19	50	-67	49	0.3754	264	49	0.0
${}^{1,4}B_{\text{деф}}$ (I)	-48	-2	46	40	-9	55	0.6618	356	88	3.1
${}^{1,4}B_{\text{деф}}$ (II)	-49	0	46	-45	-3	-49	0.6597	0	90	5.0
${}^4S_5 + {}^4T_2$ (I)	-29	2	41	62	39	7	0.5573	26	107	5.1
${}^4S_5 + {}^4T_2$ (II)	34	4	41	59	31	14	0.5617	21	104	5.7

глобальный минимум молекулы II  ${}^0H_5$ , соответствующий энантиомеру. На диаграмме Кремера–Попла (рис. 2) минимумы обозначены кружками. Как правило, точки каждого шага вынужденных конформационных изменений находятся на диаграмме Кремера–Попла недалеко друг от друга, что соответствует плавному изменению эндоциклических торсионных углов. Но данная закономерность может нарушаться. Это характерно для рассматриваемого сектора. В конце обратного пути интерконверсии молекулы I изменение эндоциклических торсионных углов оказывается весьма значительным и большим, чем требовалось чтобы попасть в исходную точку. Затем, чтобы компенсировать избыточное изменение, торсионные углы изменялись в обратном направлении. На диаграмме Кремера–Попла наблюдаем следующее (рис. 2): из области, находящейся справа от исходной точки, путь интерконверсии идет в область, находящуюся слева от нее (значение  $\phi$  при этом изменяется на  $124^\circ$ ), а затем возвращается назад. Аналогичное возвращение назад наблюдается для молекулы II на пути из энантиомера в исходную точку, угол  $\phi$  при этом изменяется на  $30^\circ$ .

В секторе со значениями  $\phi = 150^\circ - 180^\circ$  лежат два локальных минимума молекулы I с конформациями лодки  $B_{4.1\text{деф}}$  и гибрида скрученная лодка + *твист*  ${}^0S_1 + {}^3T_1$ . С первым из минимумов почти совпадает локальный минимум молекулы II  $B_{4.1\text{деф}}$ . Молекула I в этой области проходит через конформации, имеющие элементы симметрии форм  ${}^0S_1, {}^3T_1$  и  $B_{4.1}$ . Молекула II минует точки с данными элементами симметрии и идет в область

локального минимума  $B_{4.1\text{деф}}$  (угол  $\phi$  при этом изменяется от  $179^\circ$  до  $93^\circ$ ).

В области с  $\phi = 180^\circ - 210^\circ$  пути интерконверсии молекул практически совпадают. Здесь лежат два близких локальных минимума молекул I и II с гибридной формой гексопиранозного кольца скрученная лодка + *твист*-форма  ${}^5S_4 + {}^2T_4$  и седловые точки путей интерконверсии двух молекул. Далее с увеличением  $\phi$  пути интерконверсии расходятся. Молекула I проходит через точки, в которых преобладают элементы симметрии лодки  ${}^{2,5}B$ , а молекула II – через точки с элементами симметрии софы  ${}^5E$ .

В секторе с  $\phi = 240^\circ - 270^\circ$  лежат глобальные минимумы, которые соответствуют исходной форме соединения II и энантиомеру соединения I, имеющих гибридную форму гексопиранозного кольца  ${}^5E + {}^5H_0$ . Обратный путь интерконверсии молекулы II при возвращении в исходную точку имеет особенность, аналогичную наблюдаемой в секторе с  $\phi = 90^\circ - 150^\circ$ : значительное изменение  $\phi$  от  $335^\circ$  до  $235^\circ$  и возвращение обратно.

В области  $\phi = 270^\circ - 300^\circ$  молекула I проходит через точки с элементами симметрии полукресла  ${}^5H_0$  и софы  $E_0$ . Далее торсионные углы изменяются значительно, и молекула попадает в точку, лежащую вблизи локального минимума, в котором гексопиранозное кольцо имеет форму, очень близкую к лодке  ${}^{1,4}B$ . Рядом с данным локальным минимумом находится локальный минимум молекулы II.

В секторе с  $\phi = 330^\circ - 360^\circ$  молекула II имеет еще один локальный минимум с гибридной формой гексопиранозного кольца  ${}^1S_0 + {}^1T_3$ , который симметричен относительно локального минимума



молекулы I ( ${}^0S_1 + {}^3T_1$ ). В области со значениями  $\phi = 0^\circ - 30^\circ$  лежат два близких локальных минимума молекулы I и молекулы II с гибридной формой гексопиранозного кольца  ${}^4S_5 + {}^4T_2$  и их седловые точки. В секторе с  $\phi = 30^\circ - 90^\circ$  обратный путь интерконверсии молекулы II проходит через точки, имеющие элементы симметрии форм  ${}^0H_5$ ,  $E_5$  и  ${}^4S_5$ . Путь интерконверсии молекулы I не проходит через точки данного сектора.

Сравнение и анализ конформационных возможностей гексопиранозного кольца с оксирановым циклом, локализованным в положении 2,3 (молекулы I и II) и 3,4 (молекулы метил-2,6-ди-О-ацетил-3,4-ангидро- $\alpha$ -DL-(6,6- ${}^2H_2$ )-производных галактопиранозиды и талопиранозиды [1]) позволили сделать следующие выводы. Место локализации оксиранового цикла в пределах гексопиранозного кольца влияет лишь на конформационный параметр  $\phi$  (сдвиг на диаграмме Кремера-Попла), тогда как форма кольца остается (софа + полукресло). Присутствие объемных заместителей и их расположение оказывают влияние на высоту барьеров интерконверсии, количество и глубину локальных минимумов.  $\beta$ -Аномер (молекула I –  $\beta$ -ликсо) в отличие от  $\alpha$ -аномеров имеет “вывернутую” (энантиомерную) форму гек-

сопиранозного кольца. Для всех четырех исследованных молекул характерна возможность существования гексопиранозного кольца в форме лодки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 2. С. 112.
2. Kraewski J.W., Urbanczyk-Lipkowska Z., Gluzinski P. et al. // Carbohydr. Res. 1984. V. 194. P. 31.
3. Kraewski J.W., Gluzinski P., Urbanczyk-Lipkowska Z. et al. // Ibid. 1985. V. 144. P. 13.
4. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г., Дашевский В.Г. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. С. 35.
5. Дашевский В.Г. // Там же. 1970. Т. 11. С. 912.
6. Cremer D., Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354.
7. Wiberg K.B., Boyd R.H. // Ibid. 1972. V. 94. P. 8426.
8. Duax W.L., Weeks C.M., Rohrer D.C. // Top. Stereochem. 1976. V. 9. P. 271.
9. Parkanyi L. RING. Program for conformational analysis, Reseach Institute for Chemictry. Budapest: Hyngharian Acad. Sci. 1979.
10. Boeyens J.C.A. // Crystallogr. Mol. Struct. 1978. V. 8. P. 317.

КОНФОРМАЦИЯ И ДИНАМИКА  
МОЛЕКУЛ

УДК 541.63

РОЛЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В КОНФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ МОЛЕКУЛ

© 1995 г. Ю. Г. Папулов, В. М. Смоляков, М. Г. Виноградова,  
Н. Ю. Кузина, Н. В. Кузнецова

Тверской государственной университет

Прослежено влияние валентных и невалентных взаимодействий атомов на конформации молекул, содержащих в основном этановые и пропановые фрагменты с разными заместителями. Вычленены вращательные *гош*-1,2- и *цис*-1,2-взаимодействия и "параллельные" 1,3-взаимодействия, играющие существенную роль в изменениях конформаций.

Проблема внутреннего вращения и поворотной изомерии (одна из центральных проблем химии) имеет разные аспекты [1 - 3]. В настоящей работе рассматриваются конформации (ключевых для конформационного анализа) фрагментов вида  $\rightarrow\text{Э}-\text{Э}\leftarrow$  и  $\rightarrow\text{Э}-\overset{|}{\text{Э}}-\text{Э}\leftarrow$  ( $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \dots$ ) на основе феноменологической модели: молекула – система взаимодействующих атомов [4 - 9]. Одна из целей – показать (в ретроспективном плане), что можно (и чего нельзя) извлечь из такого подхода. Дается предварительная систематика конформеров. Обсуждаются внутримолекулярные взаимодействия и их влияние (через свойства) на конформации. Отслеживаются 1,2- и 1,3-взаимодействия. Выстраиваются расчетные схемы оценки энергий конформеров (и соответствующих молекул), энергетических и энтропийных различий между конформерами, конформационной свободной энергии и др. Анализируются отклонения от аддитивности.

ВИД И ЧИСЛО КОНФОРМЕРОВ,  
ИХ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС  
И СИММЕТРИЯ

По типу кривых потенциальной энергии внутреннего вращения замещенные молекулы вида  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_3$  делятся на пять групп (рис. 1) [10, 11]:

(I) молекулы  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_3$ ,  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_2\text{X}$ ,  $\text{ЭН}_3-\text{ЭНХУ}$ , ..., не имеющие поворотных изомеров (один параметр кривой – барьер вращения);

(II)  $\text{ЭН}_2\text{X}-\text{ЭН}_2\text{X}$ ,  $\text{ЭН}_2\text{X}-\text{ЭН}_2\text{Y}$ , ..., имеющие по два поворотных изомера (три параметра кривой – разность энергий поворотных изомеров и два барьера вращения);

(III)  $\text{ЭН}_2\text{X}-\text{ЭНХУ}$ , ..., имеющие по три поворотных изомера (пять параметров – две разности энергий и три барьера);

(IV)  $\text{ЭНХУ}-\text{ЭНХУ}$ , ..., имеющие в общей сложности (для *мезо*-формы и *трео*-изомеров) по пять поворотных изомеров (восемь параметров – три разности энергий и пять барьеров);

(V)  $\text{ЭНХУ}-\text{ЭНХZ}$ , ..., имеющие в общей сложности (для *эритро*- и *трео*-изомеров) по шесть поворотных изомеров (10 параметров – четыре разности энергий и шесть барьеров).

Нетрудно установить общее число видов рассматриваемых замещенных ( $\Gamma$ ) и число видов ( $\sigma_i$ ), относящихся к отдельным группам ( $\Gamma = \sum_i \sigma_i$  и  $\Gamma^* = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + 2(\sigma_4 + \sigma_5)$  (при учете диастереомеров), а также количество параметров потенциальных кривых ( $\gamma$ ) – разностей энергий поворотных изомеров ( $\gamma_1$ ) и барьеров вращения ( $\gamma_2$ ) в зависимости от числа разноименных заместителей ( $n$ ) [10, 12]:

$$\Gamma(n) = (1/72)(n+1)(n+2)(n+3) \times (n+4)(n^2+2n+3), \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1(n) &= (1/6)(n+1)(n^3+6n^2+8n+6), \\ \sigma_2(n) &= (1/2)n(n+1)(n^2+n+1), \\ \sigma_3(n) &= (1/6)(n-1)n^2(n+1)^2, \\ \sigma_4(n) &= (1/6)(n-1)n(n+1), \\ \sigma_5(n) &= (1/72)(n-2)(n-1) \times \\ &\quad \times n(n+1)(n^2+2n+3); \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\gamma_1 = \sigma_2 + 2\sigma_3 + 3\sigma_4 + 4\sigma_5, \quad (3)$$

$$\gamma_2 = \sigma_1 + 2\sigma_2 + 3\sigma_3 + 5\sigma_4 + 6\sigma_5, \quad (4)$$

$$(\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma).$$

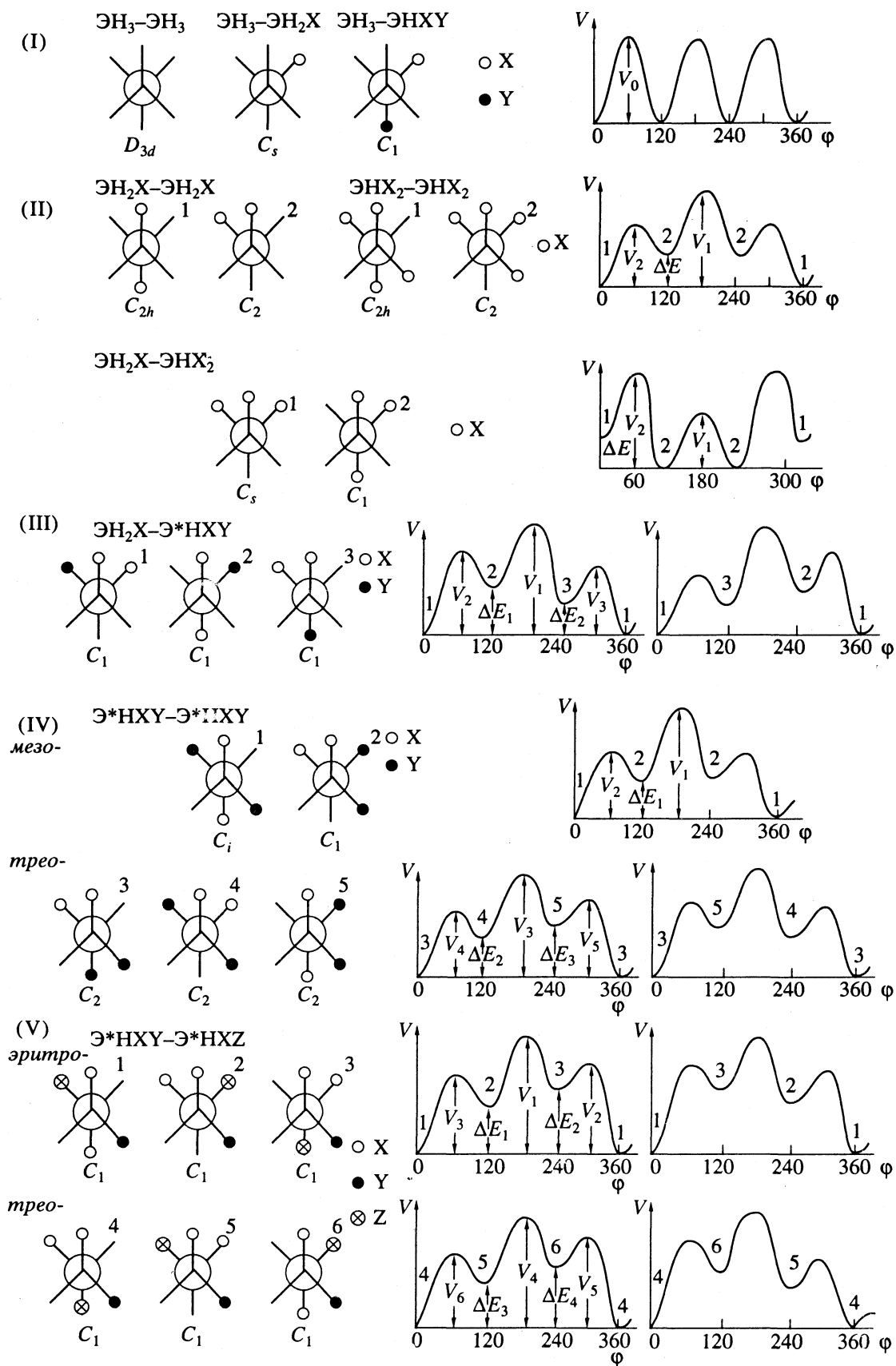


Рис. 1. Типы кривых потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг связей  $\text{Э-Э}$ .

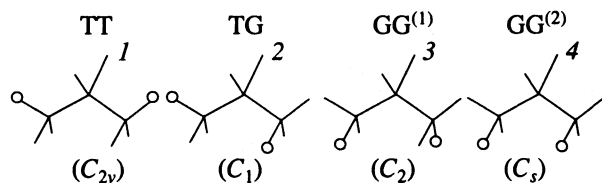


Рис. 2. Конформеры молекул вида  $\text{ЭН}_2\text{X}-\text{ЭН}_2-\text{ЭН}_2\text{X}$ .

Замещенные молекулы вида  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_2-\text{ЭН}_3$  можно разделить на три семейства [13, 14]:

1)  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_2-\text{ЭН}_3$ ,  $\text{ЭН}_3-\text{ЭНХ}-\text{ЭХ}_3$ , ..., не имеющие поворотных изомеров;

2)  $\text{ЭН}_3-\text{ЭН}_2-\text{ЭН}_2\text{X}$ , ... с поворотной изомерией, обусловленной вращением вокруг одной из Э-Э-связей;

3)  $\text{ЭН}_2\text{X}-\text{ЭН}_2-\text{ЭН}_2\text{X}$ , ... с поворотной изомерией обусловленной вращением вокруг двух Э-Э-связей (рис. 2).

Можно установить также основные типы потенциальных поверхностей внутреннего вращения в указанных замещенных [15].

К числу важных характеристик конформеров относятся их статвес  $g$  – число способов образования данного конформера и число симметрии  $\sigma$ , которое есть не что иное как порядок подгруппы поворотов данной точечной группы (табл. 1).

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

Внутримолекулярные взаимодействия атомов разделяются (см. [6, 8, 11, 16 - 18]) на валентные взаимодействия ( $\xi$ ) и невалентные взаимодействия через один атом ( $\eta$ ), через два атома ( $\zeta$ ), через три атома ( $\vartheta$ ) и т.д. Среди невалентных взаимодействий через один (геминальных, или 1,1-взаимо-

Таблица 1. Статистический вес и симметрия ряда конформеров

Молекула	Конформеры	Стат-вес	Точечная группа	Число симметрии
$\text{ЭН}_2\text{XЭН}_2\text{X}$	T	1	$C_{2h}$	2
	G	2	$C_2$	2
$\text{ЭНХУЭНХУ}$	мезо 1	1	$C_i$	1
	2	2	$C_1$	1
	трео 3	2	$C_2$	2
	4	2	$C_2$	2
	5	2	$C_2$	2
$\text{ЭН}_2\text{XЭН}_2\text{ЭН}_2\text{X}$	TT	1	$C_{2v}$	2
	TG	4	$C_1$	1
	GG <sup>(1)</sup>	2	$C_2$	2
	GG <sup>(2)</sup>	2	$C_3$	1

действий) часто выделяются тройные [11, 19, 20]. Невалентные взаимодействия через два (вицинальные, или 1,2-взаимодействия) подразделяются в шахматных конформациях на виды:  $\zeta'$  (транс) и  $\zeta^g$  (гош), в заслоненных конформациях –  $\zeta' \equiv \zeta^c$  (цис) и  $\zeta''$  (рис. 3). Невалентные взаимодействия через три (1,3-взаимодействия) подразделяются в шахматных конформациях на виды:  $\vartheta''$ ,  $\vartheta^g$ ,  $\vartheta^{gg'}$ ,  $\vartheta^{gg''}$  (рис. 4)<sup>1</sup>. Удобно ввести средние взаимодействия

$$\bar{\zeta} = (1/3)(\zeta' + 2\zeta^g), \quad \bar{\zeta}^* = 1/3(\zeta' + 2\zeta''), \quad (5)$$

$$\bar{\vartheta} = (1/9)(\vartheta'' + 4\vartheta^g + 2\vartheta^{gg'} + 2\vartheta^{gg''}). \quad (6)$$

Числа взаимодействий можно выразить через числа замещения. Так, для X-замещенных этана  $\text{CH}_3-l\text{X}-\text{CH}_3-l'\text{X}$  мы имеем

– числа  $\xi$ -взаимодействий

$$x_{\text{CC}_0} = 1, \quad x_{\text{CH}_0} = 3 - l + 3 - l', \quad x_{\text{CX}_0} = l + l'; \quad (7)$$

– числа  $\eta$ -взаимодействий (попарных и тройных для нескелетных атомов)

$$x_{\text{HH}_1} = (1/2) [(3-l)(2-l) + (3-l')(2-l')],$$

$$x_{\text{HX}_1} = (3-l)l + (3-l')l', \quad (8)$$

$$x_{\text{XX}_1} = 1/2 [l(l-1) + l'(l'-1)];$$

$$x_{\text{HHH}_1} = (1/6) [(3-l)(2-l)(1-l) + (3-l')(2-l')(1-l')],$$

$$x_{\text{HHX}_1} = (1/2) [(3-l)(2-l)l + (3-l')(2-l')l'],$$

$$x_{\text{HXX}_1} = (1/2) [(3-l)l(l-1) + (3-l')l'(l'-1)],$$

$$x_{\text{XXX}_1} = (1/6) [l(l-1)(l-2) + l'(l'-1)(l'-2)];$$

– числа  $\zeta$ -взаимодействий ( $x^l + x^g = x$ )

$$x_{\text{HH}_2} = (3-l)(3-l'),$$

$$x_{\text{HX}_2} = (3-l)l' + (3-l')l, \quad x_{\text{XX}_2} = ll', \quad (10)$$

причем для молекул, не имеющих поворотных изомеров,

$$x'_{\text{AB}} = (1/3)x_{\text{AB}}, \quad x^g_{\text{AB}} = (2/3)x_{\text{AB}} \quad (11)$$

(A, B = H, X, ...).

Подобные формулы имеют место для X-замещенных пропана [13].

Из внутримолекулярных взаимодействий важную роль в конформационном анализе (см. далее)

<sup>1</sup> Для неодинаковых атомов  $\vartheta^{lg} \neq \vartheta^{gl}$ .

играют *гош*- и *цис*-1,2-взаимодействия (рис. 3) и "параллельные" 1,3-взаимодействия  $\vartheta^{gg}$  (рис. 4).

Сопоставление расстояний между несвязанными атомами с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов [11, 16] показывает, что конформации, содержащие  $\vartheta^{gg}$ -взаимодействия ( $X = Cl, Br, I, CH_3$ ), должны быть маловероятны (табл. 2) и, следовательно, при предварительном анализе их можно отбросить (как запрещенные). Спектроскопическое изучение хлорпропанов [см. [2)] подтверждает ожидания теории.

Таким же путем могут быть выявлены предпочтительные конформеры алканов [11]. Так, среди четырех конформеров *n*-пентана остаются (вследствие "пентанового" эффекта) три: ТТ ( $C_{2v}$ ), ТG ( $C_1$ ), GG<sup>(1)</sup> ( $C_2$ ); среди 10 конформеров *n*-гексана семь: ТТТ ( $C_{2h}$ ), ТТG ( $C_1$ ), ТGT ( $C_2$ ), ТGG ( $C_1$ ), GTG ( $C_2$ ), GTG ( $C_i$ ), GGG ( $C_2$ ); среди 25 конформеров *n*-гептана – 13: ТТТТ ( $C_{2v}$ ), ТТТG ( $C_1$ ), GTTG ( $C_2$ ), GTTG ( $C_i$ ), ..., среди 70 конформеров *n*-октана – 31 и т.д.

### ЭНЕРГИИ КОНФОРМЕРОВ И МОЛЕКУЛ НА ИХ ОСНОВЕ

Запишем энергии конформеров X-замещенных этана как сумму энергий попарных взаимодействий атомов, учитывая (7), (8), (10). Найдем [9, 21 - 24]

$$E^{ll} = \lambda_0 + \lambda_1(l + l') + \lambda_2(l^2 + l'^2) + \lambda_3(ll') \quad (12)$$

для замещенных, не имеющих поворотной изомерии, и

$$E^{ll} = \lambda_0 + \lambda_1(l + l') + \lambda_2(l^2 + l'^2) + \lambda_3(ll') + (-1)^{l+l'-k} \left(\frac{3-k}{3}\right) f^{HX} \quad (13)$$

для замещенных  $CH_2X-CH_2X$ ,  $CH_2X-CHX_2$ ,  $CHX_2-CHX_2$ , которые имеют по два поворотных изомера (рис. 1). В этих выражениях

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \xi_{CC} + 6\xi_{CH} + 6\eta_{CH} + 6\eta_{HH} + 9\bar{\zeta}_{HH}, \\ \lambda_1 &= -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{CH} + \eta_{CX} - (5/2)\eta_{HH} + \\ &+ 3\eta_{HX} - (1/2)\eta_{XX} - 3\bar{\zeta}_{HH} + 3\bar{\zeta}_{HX}, \\ \lambda_2 &= (1/2)\eta_{HH} - \eta_{HX} + (1/2)\eta_{XX}, \\ \lambda_3 &= \bar{\zeta}_{HH} - 2\bar{\zeta}_{HX} + \bar{\zeta}_{XX}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$f^{HX} = -\zeta'_{HH} + \zeta^g_{HH} + 2\zeta'_{HX} - 2\zeta^g_{HX} - \zeta'_{XX} + \zeta^g_{XX}.$$

Аналогично для энергий конформеров ХУ-замещенных этана  $CH_{3-l}X_lY_m-CH_{3-l'}X_{l'}Y_{m'}$ , не

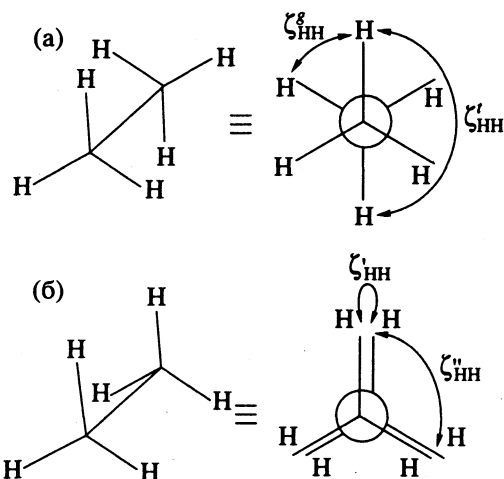


Рис. 3. Невалентные 1,2-взаимодействия в шахматных (а) и заслоненных (б) конформациях молекулы вида ЭН<sub>3</sub>-ЭН<sub>3</sub>.

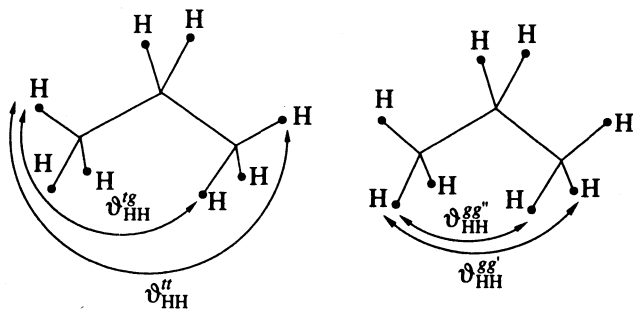


Рис. 4. Невалентные 1,3-взаимодействия в шахматных конформациях молекулы ЭН<sub>3</sub>-ЭН<sub>2</sub>-ЭН<sub>3</sub>.

имеющих поворотных изомеров, в парном приближении получаем [21]

$$\begin{aligned} E^{llmm'} &= \lambda_0 + \lambda_1(l + l') + \lambda_2(l^2 + l'^2) + \lambda_3(ll') + \\ &+ v_1(m + m') + v_2(m^2 + m'^2) + v_3(mm') + \\ &+ \kappa(lm + l'm') + \delta(lm' + l'm), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  те же, что и в (14), а

$$\begin{aligned} v_1 &= -\xi_{CH} + \xi_{CY} - \eta_{CH} + \eta_{CY} - (5/2)\eta_{HH} + \\ &+ 3\eta_{HY} - (1/2)\eta_{YY} - 3\bar{\zeta}_{HH} + 3\bar{\zeta}_{HY}, \\ v_2 &= (1/2)\eta_{HH} - \eta_{HY} + (1/2)\eta_{YY}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$v_3 = \bar{\zeta}_{HH} - 2\bar{\zeta}_{HY} + \bar{\zeta}_{YY},$$

$$\kappa = \eta_{HH} - \eta_{HX} - \eta_{HY} + \eta_{XY},$$

$$\delta = \bar{\zeta}_{HH} - \bar{\zeta}_{HX} - \bar{\zeta}_{HY} + \bar{\zeta}_{YY}.$$

Для ХУ-замещенных этана, имеющих поворотные изомеры, в правой части (15) добавляются линейные комбинации величин  $f^{HX}, f^{HY}, f^{XY}$  (две последние постоянные записываются по аналогии с первой заменой X на Y или H на Y) и т.д.

**Таблица 2.** Влияние “параллельных” 1,3-взаимодействий на число возможных ( $N_1$ ), разрешенных ( $N_2$ ) и запрещенных ( $N_3$ ) конформеров некоторых X-замещенных пропана (X = Cl, CH<sub>3</sub>, ...)

Соединение	$N_1$	$N_2$	$N_3$	Соединение	$N_1$	$N_2$	$N_3$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X	2	2	0	CH <sub>2</sub> XCH <sub>2</sub> CHX <sub>2</sub>	5	3	2
CH <sub>3</sub> CHXCH <sub>2</sub> X	3	3	0	CH <sub>2</sub> XCHXCHX <sub>2</sub>	9	5	4
CH <sub>3</sub> CX <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X	2	2	0	CH <sub>2</sub> XCX <sub>2</sub> CHX <sub>2</sub>	5	3	2
CH <sub>2</sub> XCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X	4	3	1	CHX <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHX <sub>2</sub>	4	1	3
CH <sub>2</sub> XCHXCH <sub>2</sub> X	6	4	2	CHX <sub>2</sub> CHXCHX <sub>2</sub>	6	1	5
CH <sub>2</sub> XCX <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X	4	3	1	CHX <sub>2</sub> CX <sub>2</sub> CHX <sub>2</sub>	4	1	3

**Таблица 3.** Число видов замещенных этана (I - V) и количество параметров (A - E) схем расчета энергий конформеров

№	Соединение	I	II	III	IV	V	A	B	C	D	E
1	X	7	3	—	—	—	2	3	4	4	5
2	XY	27	21	6	1	—	3	6	10	9	12
3	XYZ	74	78	48	4	6	4	10	20	16	22
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
n	XYZU...	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$z_4$	$z_5$

Примечание.  $z_1 = n + 1$ ,  $z_2 = (1/2)(n + 1)(n + 2)$ ,  $z_3 = (1/6)(n + 1)(n + 2)(n + 3)$ ,  $z_4 = (n + 1)^2$ ,  $z_5 = (1/2)(n + 1)(3n + 2)$ .

Формулы для энергий конформеров X-, XY-, XYZ-, ... замещенных этана содержат соответственно 4, 9, 16, ... параметров (квадратные числа), если молекулы не имеют поворотных изомеров, и 5, 12, 22, ... параметров (пентагональные числа), если молекулы имеют такие изомеры (см. табл. 3).

Возможен другой выбор параметров [4, 23, 25 - 27]. Так, Бернштейн [4] предлагает

$$E_{C_2H_6} = \xi_{CC} + 6\xi_{CH} + 6\eta_{CH} + 6\eta_{HH} + 3\zeta'_{HH} + 6\zeta^g_{HH},$$

$$\alpha = -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{CH} + \eta_{CX} - 2\eta_{HH} - 2\eta_{HX} - \zeta'_{HH} - 2\zeta^g_{HH} + \zeta'_{HX} + 2\zeta^g_{HX},$$

$$\beta = -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{CH} + \eta_{CX} - \eta_{HH} + \eta_{HX} - \zeta'_{HH} - 2\zeta^g_{HH} + \zeta'_{HX} + 2\zeta^g_{HX}, \quad (17)$$

$$\gamma = -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{CH} + \eta_{CX} - 2\eta_{HH} + 2\eta_{HX} - 2\zeta^g_{HH} - \zeta'_{HX} + 2\zeta^g_{HX} + \zeta'_{HX},$$

$$\delta = -\xi_{CH} + \xi_{CX} - \eta_{CH} + \eta_{CX} - 2\eta_{HH} + 2\eta_{HX} - \zeta'_{HH} - \zeta^g_{HH} + \zeta'_{HX} - \zeta^g_{HX},$$

$$\varepsilon = -\eta_{HH} + 2\eta_{HX} - \eta_{HX}.$$

Нетрудно установить связи между параметрами (14) и (16)

$$\lambda_0 = E_{C_2H_6}, \quad \lambda_1 = (1/2)(3\alpha - \beta),$$

$$\lambda_2 = (1/2)(\beta - \varepsilon), \quad (18)$$

$$\lambda_3 = (1/3)(\gamma + 2\delta - 3\alpha), \quad f^{HX} = \delta - \gamma.$$

Отсюда следует, что  $\varepsilon = \alpha - \beta$ , т.е. в схеме Бернштейна введена одна “лишняя” постоянная [23].

При учете тройных взаимодействий (9) в (12) и (13) перед  $l^3 + l'^3$  появляется новая постоянная

$$\lambda_2^* = - (1/6)\eta_{HHH} + (1/2)\eta_{HHX} - (1/2)\eta_{HXX} + (1/6)\eta_{XXX}. \quad (19)$$

Выделим ряд приближений. Если выполняется постулат о среднем арифметическом для 1,1-взаимодействий, т.е.

$$\eta_{HX} = (1/2)(\eta_{HH} + \eta_{XX}), \quad (20)$$

то, как видно из (14),  $\lambda_2 = 0$ . Если

$$\eta_{HHX} = (1/3)(2\eta_{HHH} + \eta_{XXX}), \quad (21)$$

$$\eta_{HXX} = (1/3)(\eta_{HHH} + 2\eta_{XXX}),$$

то  $\lambda_2^* = 0$ . Если

$$\bar{\zeta}_{HX} = (1/2)(\bar{\zeta}_{HH} + \bar{\zeta}_{XX}), \quad (22)$$

то  $\lambda_3 = 0$ . Постоянная  $f^{HX}$  исчезает, если

$$\zeta'_{HX} = (1/2)(\zeta'_{HH} + \zeta'_{XX}), \quad (23)$$

$$\zeta^g_{HX} = (1/2)(\zeta^g_{HH} + \zeta^g_{XX}),$$

или, если не делается различий между *транс*- и *гаус*-взаимодействиями.

В приближении A, когда соблюдаются все соотношения (20) - (23), формулы для X-, XY-, XYZ-, ... замещенных этана содержат соответственно 2, 3, 4, ... параметров (линейные числа);

Таблица 4. Расчет энтальпий (кДж/моль) образования X-замещенных этана для X=CH<sub>3</sub>

Соединение	$\lambda_0$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_2^*$	$\lambda_3$	$f^{HX}$	$-\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)	
							(опыт [29])	$\epsilon$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	1	0	0	0	0	-	84.68 ± 0.29	-2.06
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> X	1	1	1	1	1	-	103.89 ± 0.59	+2.68
CH <sub>3</sub> -CHX <sub>2</sub>	1	2	4	8	0	-	135.60 ± 0.54	+0.83
CH <sub>3</sub> -CX <sub>3</sub>	1	3	9	27	0	-	168.49 ± 1.05	+0.62
CH <sub>2</sub> X-CH <sub>2</sub> X	1	2	2	2	1	-2/3	127.03 ± 0.67	0.0
	2	1	2	2	1	+1/3		
CH <sub>2</sub> X-CHX <sub>2</sub>	1	3	5	9	2	+2/3	154.18 ± 0.63	0.0
	2	1	3	5	2	-1/3		
CH <sub>2</sub> X-CX <sub>3</sub>	1	4	10	28	3	-	186.10 ± 1.0	-2.68
CHX <sub>2</sub> -CHX <sub>2</sub>	1	4	8	16	4	-2/3	178.28 ± 1.0	0.0
	2	1	4	8	4	+1/3		
CHX <sub>2</sub> -CX <sub>3</sub>	1	5	13	35	6	-	204.47 ± 1.38	-0.83
CX <sub>3</sub> -CX <sub>3</sub>	1	6	18	54	9	-	225.23 ± 2.05	+1.45

в приближении *B*, когда соблюдаются (21) - (23), эти формулы содержат 3, 6, 10, ... параметров (треугольные числа); в приближении *C*, когда соблюдаются (22) и (23), они содержат 4, 10, 20, ... параметров (пирамидальные числа). В приближении *D* (без учета троек и поворотной изомерии) имеем формулы с 4, 9, 16, ... параметрами, а в приближении *E* (при учете поворотной изомерии) - формулы с 5, 12, 22, ... параметрами (см. выше).

Таблица 3 дает представление об относительном количестве параметров, через которые выражаются энергии конформеров замещенных этана в разных приближениях.

Энергии молекул замещенных этана, не имеющих поворотной изомерии, даются в парном приближении (при учете  $\xi$ -,  $\eta$ - и  $\zeta$ -взаимодействий) формулами, подобными (12), (15), ... Для молекул, которые имеют поворотные изомеры, энергии равны

$$E^{ll'} = \sum_k \alpha^{ll',k} E^{ll',k}, \quad \sum_k \alpha^{ll',k} = 1 \quad (24)$$

$(l, l' = 1, 2; l \leq l')$

Здесь  $E^{ll',k}$  - энергия *k*-го конформера, а  $\alpha^{ll',k}$  - его содержание (заселенность) в поворотной-равновесной смеси. Используя (13), мы находим [23]

$$E^{ll'} = \lambda_0 + \lambda_1(l + l') + \lambda_2(l^2 + l'^2) + \lambda_3(ll') + f^{ll'}, \quad (25)$$

где

$$f^{ll'} = (-1)^{l+l'+1} (\alpha^{ll',1} - 1/3) f^{HX} \quad (l, l' = 1, 2; l \leq l'). \quad (26)$$

Формулы (12), (13), (15), (24), (25) распространяются на другие свойства (*P*). Подобные выражения могут быть получены для замещенных пропана [13, 28].

Параметры расчетных схем  $\lambda_0, \lambda_1, \dots$  определяются в феноменологическом подходе через исходные экспериментальные (или расчетные) данные. Так, для расчета свойств 10 видов молекул X-замещенных этана в приближении *D* необходимо, по крайней мере, четыре исходных величины (из  $P^{ll'}$ ); остальные шесть вычисляются. Для расчета свойств 55 видов молекул XY-замещенных этана требуется (минимум) 16 исходных величин; остальные 45 вычисляются и т.д. Мы видим, что предсказательная сила теории с увеличением *n* возрастает.

В табл. 4 приведены результаты (показательного) расчета энтальпий образования метилзамещенных этана (в приближении *E* с тройками).

Значения параметров (в кДж/моль) найдены методом наименьших квадратов следующими:

$\lambda_0 = -82.617$ ;  $\lambda_1 = -19.970$ ;  $\lambda_2 = -4.498$ ;  $\lambda_2^* = 0.515$ ;  $\lambda_3 = 3.213$ ;  $f^{11} = 0.28$ ;  $f^{12} = -2.224$ ;  $f^{22} = -0.89$ . Средняя абсолютная ошибка расчета ( $|\bar{\epsilon}|$ ) составляет 1.11 кДж/моль, максимальное отклонение ( $\epsilon_{\max}$ ) - ±2.68.

Как и следовало ожидать, основной вклад в энергию молекул (и их конформеров) вносят валентные взаимодействия (постоянная  $\lambda_0$ , частично  $\lambda_1$ ; см. выше), затем невалентные 1,1-взаимодействия (постоянная  $\lambda_2$ ) и 1,2-взаимодействия (постоянная  $\lambda_3$ ). Тройные 1,1,1-взаимодействия (постоянная  $\lambda_2^*$ ) играют относительно малую роль. Также малы (по сравнению с энергиями молекул) поправки на поворотную изомерию  $f^{11}, f^{12}, f^{22}$ .

Значения  $\lambda_0, \lambda_1, \dots$  могут быть сохранены (или найдены заново) при расчете свойств ряда ХУ-замещенных этана (например, с  $X = \text{CH}_3, Y = \text{Cl}$ ) и т.д. Результаты расчета зависят от выбора исходных (реперных) величин (по свойству  $P$ ) и используемого приближения. В [26] на базе отобранных 37 опорных величин  $\Delta fH^0$  (г, 298 К) галогенэтанов рассчитаны (в приближении  $D$ ) энтальпии образования всех 210 видов фторхлорбромзамещенных этана, в том числе неизученных и малоизученных экспериментально. Анализ численных данных (по  $P$ ) позволяет выявить определенные закономерности, в частности, нелинейный характер изменения  $P$  в зависимости от степени замещения [23, 26, 30].

Постоянная  $f^{\text{HX}}$  имеет смысл разности энергий поворотных изомеров  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}, \text{CH}_2\text{X}-\text{CHX}_2, \text{CHX}_2-\text{CHX}_2$ . Зная  $f^{\text{HX}}$  (из экспериментальных данных) и  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_3$  (см. выше), можно вычислить энергии отдельных конформеров (табл. 4).

Все указанные выше приближения выполнены в предположении об эквивалентности взаимодействий данного вида. Конечно, межъядерные расстояния, валентные углы и азимутальные углы внутреннего вращения даже в рядах сходных молекул (таких, как  $\text{CH}_3-\text{CHX}_2$  и  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$ ) различны, а следовательно, различны и внутримолекулярные взаимодействия. Однако при расчете энергий образования молекул (и других свойств с большими абсолютными значениями) трансферабельность (переносимость) взаимодействий (вследствие взаимной компенсации и усреднения ошибок) более или менее соблюдается, что и дает разумные результаты.

Это не касается расчета более тонких энергетических эффектов. Из (13) следует, что величина  $f^{\text{HX}}$  в ряду  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}, \text{CH}_2\text{X}-\text{CHX}_2, \text{CHX}_2-\text{CHX}_2$  является одинаковой, в то время как на самом деле энергетические разности между ротамерами данных молекул<sup>2</sup> (вследствие отклонений азимутальных углов от идеальных значений [31, 32]) различны. Значит, простого предположения об эквивалентности *транс*- или *гош*-взаимодействий здесь недостаточно. При учете различий между азимутальными углами [32 - 34] разности энергий поворотных изомеров Х-замещенных этана будут выражаться не через одну и ту же постоянную  $f^{\text{HX}}$ , а через свои различные па-

раметры ( $f_1^{\text{HX}}, f_2^{\text{HX}}, f_3^{\text{HX}}$ ). Вместо (26), в частности, будем иметь

$$\begin{aligned} f^{11} &= (\alpha^{11,1} - 1/3)f_1^{\text{HX}}, \quad f^{12} = -(\alpha^{12,1} - 1/3)f_2^{\text{HX}}, \\ f^{22} &= (\alpha^{22,1} - 1/3)f_3^{\text{HX}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Отсюда, зная  $f^{ll}$  (из энтальпий образования, см. выше), можем найти: 1)  $f_1^{\text{HX}}, f_2^{\text{HX}}, f_3^{\text{HX}}$  по  $\alpha^{ll,k}$  либо 2)  $\alpha^{ll,k}$  по  $f_1^{\text{HX}}, f_2^{\text{HX}}, f_3^{\text{HX}}$ .

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ЭНТРОПИЙНЫЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ КОНФОРМЕРАМИ. КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Энергетические различия между конформерами рассматриваемых систем определяют в большинстве случаев невалентные *гош*-1,2- и "параллельные" 1,3-взаимодействия наиболее массивных атомов [11, 35, 36]. Запишем для энергий конформеров  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$  (рис. 1)

$$\begin{aligned} E^{11,1} &= E_T = \text{const} + 2\zeta'_{\text{HH}} + 2\zeta''_{\text{HH}} + 4\zeta'_{\text{HX}} + \zeta'_{\text{XX}}, \\ E^{11,2} &= E_G = \text{const} + \zeta'_{\text{HH}} + 3\zeta''_{\text{HH}} + 2\zeta'_{\text{HX}} + 2\zeta_{\text{HX}} + \zeta''_{\text{XX}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь в  $\text{const}$  включены валентные и ближайшие невалентные взаимодействия, общие для обоих конформеров. Из (28) следует

$$\Delta E_{G-T} = f^{\text{HX}} = \zeta''_{\text{XX}}. \quad (29)$$

Отсюда можно оценить энергии *гош*-взаимодействий: для *n*-бутана ( $X = \text{CH}_3$ ) величина  $\zeta''_{\text{CC}} = 3.35$  кДж/моль; для 1,2-дигалогенэтанов (в газовой фазе)  $\zeta''_{\text{ClCl}} = 4.4, \zeta''_{\text{BrBr}} = 9.2, \zeta''_{\text{II}} = 10.9$  кДж/моль и т.д. Найденные значения могут быть использованы для расчета разностей энергий поворотных изомеров более сложных молекул, например,  $\text{CHXY}-\text{CHXY}$  при  $X = \text{CH}_3, Y = \text{Cl}$  [37].

Подобным образом для разностей энергий конформеров  $\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  (рис. 2) получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{TG-TT}} &= \zeta''_{\text{CX}}, \quad \Delta E_{\text{GG}^{(1)}-\text{TT}} = 2\zeta''_{\text{CX}}, \\ \Delta E_{\text{GG}^{(2)}-\text{TT}} &= 2\zeta''_{\text{CX}} + \vartheta''_{\text{XX}}. \end{aligned} \quad (30)$$

Отсюда можно оценить энергии "параллельных" 1,3-взаимодействий. Мы находим (в кДж/моль) [11, 38, 39]:  $\vartheta''_{\text{CC}} = 12.6, \vartheta''_{\text{ClCl}} = 37.7$  и т.п.

Несмотря на очевидные упрощения, описываемое приближение вполне приемлемо для расчета энергетических разностей между конформерами алканов (пентанов, гексанов, гептанов и т.д.) [35, 36, 39, 40] и метилзамещенных циклогексана и декалина [11, 37].

<sup>2</sup> Валентные углы в заданном валентном состоянии центрального атома также могут отличаться (например, угол  $\text{ClCCl}$  в  $\text{CHCl}_2$  больше тетраэдрического, т.е. в проекции больше  $120^\circ$ ). Это приводит, во-первых, к неэквивалентности  $\eta$ -взаимодействий данного вида, во-вторых, - к неэквивалентности (через различия азимутальных углов) и  $\zeta$ -взаимодействий.



Энтропийные различия между конформерами складываются главным образом из энтропии смещения конформеров ( $R \ln g$ , где  $g$  – статвес) и энтропии, связанной с изменением числа симметрии, т.е.  $-R \ln \sigma$  (см. табл. 1). Для энтропий конформеров  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$  имеем

$$\begin{aligned} S_T^\circ &= \text{const} + R \ln 1 - R \ln 2, \\ S_G^\circ &= \text{const} + R \ln 2 - R \ln 2. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь в  $\text{const}$  включены энтропии поступательного, колебательного, вращательного, электронного движений, которые, как принимается, мало меняются при переходе от одного конформера данной молекулы к другому. Из (31) следует

$$\Delta S_{G-T}^\circ = R \ln 2 \approx 5.86 \text{ Дж/(моль К)}. \quad (32)$$

Подобным образом для разностей энтропий конформеров  $\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  получим

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{TG-TT}}^\circ &= 3R \ln 2, \quad \Delta S_{\text{GG}^{(1)}-\text{TT}}^\circ = R \ln 2, \\ \Delta S_{\text{GG}^{(2)}-\text{TT}}^\circ &= 2R \ln 2 \text{ и т.п.} \end{aligned} \quad (33)$$

Под конформационной свободной энергией подразумевается разность между энергиями Гиббса данной конформации и конформации, принятой за исходную:  $\Delta G_{2-1}^\circ = \Delta H_{2-1}^\circ - T \Delta S_{2-1}^\circ$ . Зная  $\Delta G^\circ$  и применяя статистику Больцмана, нетрудно вычислить содержание конформеров в смеси. В случае двух конформеров

$$\alpha_1 = [1 + \exp(-\Delta G_{2-1}^\circ / RT)]^{-1}, \quad \alpha_2 = 1 - \alpha_1. \quad (34)$$

Для  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ), используя найденные выше энергетические и энтропийные различия между конформерами, при 298.15 К получим  $\Delta G_{G-T}^\circ = 1.7$  кДж/моль. Согласно (34),  $\alpha_T = 0.66$  и  $\alpha_G = 0.34$ .

Подобным образом для  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ) при 298.15 К имеем (в кДж/моль)  $\Delta G_{\text{TG-TT}}^\circ = -1.7$ ,  $\Delta G_{\text{GG}^{(1)}-\text{TT}}^\circ = 5.0$ ,  $\Delta G_{\text{GG}^{(2)}-\text{TT}}^\circ = 15.9$ . В этом случае  $\alpha_{\text{TT}} \approx 0.26$ ,  $\alpha_{\text{TG}} \approx 0.62$ ,  $\alpha_{\text{GG}^{(1)}} \approx 0.08$ ,  $\alpha_{\text{GG}^{(2)}} \approx 0.04$ .

Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

### БАРЬЕРЫ ВРАЩЕНИЯ

В рассматриваемых системах барьеры вращения обычно можно представить как разности энергий между заслоненными и шахматными конформациями молекулы. Записывая энергии этих конформаций в виде сумм энергий попарных взаимодействий атомов и составляя соответствующие разности, для барьеров вращения в X-заме-

щенных этана, которые не имеют поворотных изомеров, найдем [9]

$$V'' = \lambda^+ + 3^+(l + l') + \tau^+(ll'), \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda^+ &= 9\zeta_{\text{HH}}^+, \quad 3^+ = -3\zeta_{\text{HX}}^+ + 3\zeta_{\text{XX}}^+, \\ \tau^+ &= \zeta_{\text{HH}}^+ - 2\zeta_{\text{HX}}^+ + \zeta_{\text{XX}}^+, \end{aligned} \quad (36)$$

причем  $\zeta^+ = \bar{\zeta}^* - \bar{\zeta}$ . Для молекул  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHX}_2$ ,  $\text{CHX}_2-\text{CHX}_2$  в правой части (35) появляются добавки  $\phi''^{l,k}$ , содержащие постоянную  $f^{+(HX)}$  и (в зависимости от начала отсчета) величины разностей энергий поворотных изомеров. Формула (35) распространяется на XY-замещенные этана [10] и т.д. Численные расчеты барьеров вращения по обозначенной схеме [10, 41 - 43] согласуются с экспериментом; возможны уточнения [33, 34, 43].

Отметим здесь еще одну – более простую схему, основанную на выделении заслонок атомов [1, 11, 43, 44]. Принимая, что основной вклад в барьеры вращения вносят взаимодействия заслонок атомов или *цис*-взаимодействия (рис. 2), будем иметь

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad V_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} &= 3\zeta_{\text{HH}}^c; \\ \text{(II)} \quad V_{\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}}^{(1)} &= \zeta_{\text{XX}}^c + 2\zeta_{\text{HX}}^c, \\ V_{\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}}^{(2)} &= 2\zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{HH}}^c; \\ \text{(III)} \quad V_{\text{CH}_2\text{X}-\text{CHXY}}^{(1)} &= 2\zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{HY}}^c, \\ V_{\text{CH}_2\text{X}-\text{CHXY}}^{(2)} &= \zeta_{\text{XY}}^c + \zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{HH}}^c, \\ V_{\text{CH}_2\text{X}-\text{CHXY}}^{(3)} &= \zeta_{\text{XX}}^c + \zeta_{\text{HY}}^c + \zeta_{\text{HH}}^c; \\ \text{(IV)} \quad V_{\text{CHXY}-\text{CHXY}}^{(1)} &= \zeta_{\text{HH}}^c + \zeta_{\text{XX}}^c + \zeta_{\text{YY}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXY}}^{(2)} &= \zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{XY}}^c + \zeta_{\text{HY}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXY}}^{(3)} &= \zeta_{\text{HH}}^c + 2\zeta_{\text{XY}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXY}}^{(4)} &= 2\zeta_{\text{HY}}^c + \zeta_{\text{XX}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXY}}^{(5)} &= 2\zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{YY}}^c; \\ \text{(V)} \quad V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(1)} &= \zeta_{\text{HH}}^c + \zeta_{\text{XX}}^c + \zeta_{\text{YZ}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(2)} &= \zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{XY}}^c + \zeta_{\text{HZ}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(3)} &= \zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{HY}}^c + \zeta_{\text{XZ}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(4)} &= \zeta_{\text{HH}}^c + \zeta_{\text{XZ}}^c + \zeta_{\text{XY}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(5)} &= 2\zeta_{\text{HX}}^c + \zeta_{\text{YZ}}^c, \\ V_{\text{CHXY}-\text{CHXZ}}^{(6)} &= \zeta_{\text{HZ}}^c + \zeta_{\text{XX}}^c + \zeta_{\text{HY}}^c, \end{aligned}$$

Любопытно, что эти формулы различают в аналитической форме все барьеры вращения (по пяти типам потенциальных кривых, см. рис. 1).

Вклады *цис*-взаимодействий могут быть найдены из барьеров вращения молекул, взятых в качестве реперных. Так, для этана  $\zeta_{\text{HH}}^c = (1/3) V_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = 4.2$  кДж/моль; для  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{X}$  значения  $\zeta_{\text{HX}}^c = V_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}} - 2\zeta_{\text{HH}}^c$ , откуда  $\zeta_{\text{CH}}^c = 6.3$ ,  $\zeta_{\text{HCl}}^c = 7.1 - 8.2$ ,  $\zeta_{\text{HBr}}^c = 6.7$  кДж/моль и т.д.; точно также  $\zeta_{\text{CC}}^c = 13.8$ ,  $\zeta_{\text{CCl}}^c = 20.9 - 25.1$  кДж/моль и т.п. Найденные значения можно использовать для предварительной оценки барьеров вращения малоизученных или неизученных молекул.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная выше формальная теория взаимодействий имеет определенные достоинства и недостатки. Она основывается на весьма общих исходных принципах, по своей природе удивительно проста, элегантна и позволяет с единых позиций рассматривать совместно большие ряды молекул. С ее помощью можно оценить влияние валентных и невалентных взаимодействий атомов на свойства конформеров и молекул (на их основе) и тем самым выявить определенные закономерности, связывающие эти свойства со строением молекул, и вывести формулы, удобные для массового расчета и прогнозирования в разных приближениях.

Для получения надежной численной информации часто не хватает исходных данных, например, по таким рядам, как замещенные этана, дисилана и др. Поэтому желательно планировать изучение ключевых соединений ряда экспериментально или методами квантовой химии и молекулярной механики.

Вне компетенции теории остаются конформационные аномалии, интерпретируемые в настоящее время на языке орбитальных взаимодействий [3, 45]. Так, *гош*-форма  $\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{F}$  более стабильна, чем *транс*-конформер, вследствие орбитального взаимодействия  $\sigma\text{-}\sigma^*$ , стабилизирующего эту форму по сравнению со стерическим и электростатическим отталкиванием заместителей F.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5147).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
2. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
3. *Berg U., Sandström J.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1989. V. 25. P. 1 - 97.
4. *Bernstein H.J.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 263, 1328.
5. *Ito K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 2430.
6. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34. С. 489.
7. *Папулов Ю.Г., Татевский В.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1960. № 5. С. 13.
8. *Папулов Ю.Г., Татевский В.М.* // *Журн. физ. химии.* 1962. Т. 36. С. 189.
9. *Папулов Ю.Г., Татевский В.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1963. № 3. С. 5.
10. *Папулов Ю.Г.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1965. Т. 1. С. 743.
11. *Папулов Ю.Г.* Статическая стереохимия и конформационный анализ. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 88 с.
12. *Папулов Ю.Г., Левин В.П.* // *Уч. зап. Калининск. гос. пед. ин-та (химия).* 1970. Т. 76. С. 84.
13. *Левин В.П., Папулов Ю.Г.* // *Там же.* 1970. С. 25.
14. *Папулов Ю.Г., Глазковский Ю.В., Дьяконова И.И.* // *Журн. структур. химии.* 1967. Т. 8. С. 1075.
15. *Левин В.П., Папулов Ю.Г.* // *Уч. зап. Калининск. гос. пед. ин-та (химия).* 1971. Т. 96. С. 21.
16. *Степаньян А.Е., Папулов Ю.Г., Филиппов В.А., Кураков Г.А.* // *Там же.* 1971. Т. 96. С. 39.
17. *Папулов Ю.Г., Филиппов В.А., Кондратьева В.Т.* // *Свойства веществ и строение молекул.* Калинин: Изд-во КГУ, 1974. С. 47 - 58.
18. *Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Филиппов В.А.* // *Там же.* 1974. С. 59 - 68.
19. *Allen T.L.* // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 1039.
20. *Папулов Ю.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1963. Т. 4. С. 462.
21. *Папулов Ю.Г., Татевский В.М.* // *Журн. физ. химии.* 1963. Т. 37. С. 406.
22. *Папулов Ю.Г.* // *Расчетные методы в физической химии.* Калинин: Изд-во КГУ, 1983. С. 3 - 15.
23. *Ктикян А.А., Папулова Т.Ю., Кайгородова Г.А.* // *Там же.* 1983. С. 16 - 21.
24. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Лешина А.Н.* // *Феноменологические и квантовохимические методы предсказания термодинамических свойств органических соединений.* М.: ИВТ АН СССР, 1989. С. 33 - 42.
25. *Lacher J.R., Skinner H.A.* // *J. Chem. Soc. (A).* 1968. P. 1034.
26. *Колесов В.П., Папина Т.С.* // *Успехи химии.* 1983. Т. 52. С. 754.
27. *Смоляков В.М., Канович М.М., Папулова Т.Ю., Лешина А.Н.* // *Свойства веществ и строение молекул.* Калинин: Изд-во КГУ, 1984. С. 98 - 105.
28. *Папулов Ю.Г., Левин В.П.* // *Журн. физ. химии.* 1970. Т. 44. С. 2104.
29. *Cox J.D., Pilcher G.* *Thermochemistry of organic and organometallic compounds.* L.; N.Y.: Acad. Press, 1970.

30. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Смоляков В.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 33.
31. Шенпард Н. // Успехи спектроскопии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 354 - 429.
32. Пентин Ю.А., Татевский В.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1962. С. 1241.
33. Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 2106.
34. Папулов Ю.Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. С. 273.
35. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Кондратьева В.Т. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1263.
36. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Филиппов В.А. // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1977. С. 3 - 41.
37. Илиэл Э., Алинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. 592 с.
38. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
39. Петров Ал.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 244 с.
40. Петров Ал.А. Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 254 с.
41. Папулов Ю.Г., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 1586, 2695.
42. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Физические свойства и химическое строение. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 88 с.
43. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П. Термохимические расчеты. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. 78 с.
44. Папулова Т.Ю., Левин В.П., Серегин Э.А. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1987. С. 107 - 111.
45. Верецагин А.Н., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др. Конформационный анализ углеводов и их производных. М.: Наука, 1990. 296 с.

**КОНФОРМАЦИЯ  
И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ**

УДК 541.11+519.1

**ВЛИЯНИЕ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:  
ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД**

© 1995 г. В. М. Смоляков, М. Г. Виноградова, Ю. Г. Папулов,  
М. Н. Поляков, Т. И. Чернова, И. В. Талызин, М. Н. Салтыкова

*Тверской государственный университет*

Рассмотрены процедуры построения расчетных схем оценки термодинамических свойств органических соединений с использованием матриц смежности и расстояний молекулярных графов. Выяснены взаимоотношения между инвариантами графов и числами атомов, пар атомов, троек и т.д. Обсуждено влияние валентных и невалентных взаимодействий на исследуемые свойства. Приведены результаты численных расчетов энтальпий образования (в газовой и жидкой фазах), энтропий, энтальпий испарения и других свойств алканов и пр.

Теоретико-графовые представления занимают важное место при изучении количественных корреляций структура–свойство [1 - 5]. В настоящей работе рассмотрены формирование инвариантов, получаемых на основе матриц смежности и матриц расстояний молекулярных графов (МГ), и возможности их использования для построения схем расчета свойств. Выяснен структурный смысл инвариантов МГ как чисел атомов; чисел связей; пар атомов, удаленных через один, два атома и т.д. Оценены эффективные вклады тех или иных взаимодействий атомов. Рассчитаны некоторые термодинамические свойства алканов в разных приближениях и пр.

Будем рассматривать алканы (со “стертыми” атомами водорода), представляемые простыми однородными графами, и замещенные алканы.

Как известно, матрица смежности  $A$  простого графа есть  $(0, 1)$ -матрица с элементами

$$a_{\sigma\rho} = \begin{cases} 1, & \text{если вершины } \sigma \text{ и } \rho \\ & \text{соединены ребром,} \\ 0 & \text{– в противном случае,} \end{cases}$$

а матрица расстояний  $D$  – матрица с элементами  $d_{\sigma\rho}$ , равными числу ребер в наикратчайшей цепи между данными вершинами  $\sigma$  и  $\rho$ . Сумма единиц в любой строке (столбце)  $A$  равна степени вершины ( $i$ ) данного атома, а полусумма степеней всех вершин (как и полусумма элементов матрицы  $A$ ) есть число связей  $(n - 1)$ . Полусумма единиц матрицы  $D$  также равна числу связей  $(n - 1)$  или числу путей длины 1 ( $p_1$ ), а полусумма двоек  $D$  числу путей длины 2 ( $p_2$ ) и т.д. Подобным образом могут быть введены другие инварианты графов, например, число Винера [4]. Для  $X$ -замещенных алка-

нов атомам углерода, связанным с атомом  $X$ , присвоен вес  $\nu = 0, 1, 2, 3$  (в зависимости от числа заместителей у атома  $C$ ).

Некоторое свойство  $P$  можно представить как линейную функцию многих переменных в виде

$$P = a_0 p_0 + \sum_k a_k p_k, \quad (1)$$

где  $p_0$  – число вершин (атомов), а  $p_k$  – число путей длины  $k = 1, 2, 3, \dots$ , равное соответственно числу парных взаимодействий: валентных ( $p_1$ ) и невалентных через один атом ( $p_2$ ), через два атома ( $p_3$ ) и т.д.;  $a_0, a_1, a_2, \dots$  – соответствующие вклады. В (1) могут быть добавлены члены, отвечающие тройным взаимодействиям, и др. Запишем для алкана

$$P_{C_n H_{2n+2}} = x_C h_C + x_{CC_0} h_{CC} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + \\ + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + y_{CCC} Y_{CCC} + x_{CC_3} \omega_{CC} + \\ + x_{CC_4} \nu_{CC} + x_{CC_5} \mu_{CC} + x_{CC_6} q_{CC} + \dots \quad (2)$$

Здесь  $x_C = n$  – число атомов  $C$ ,  $x_{CC_0} = n - 1$  – число связей  $C-C$ ;  $x_{CC_1}$  – число пар, а  $x_{CCC_1}$  – число троек атомов  $C$  около одного и того же углеродного атома;  $x_{CC_2}, x_{CC_3}, x_{CC_4}, \dots$  – число пар атомов, удаленных соответственно через два, три, четыре атома по цепи молекулы, и т.д.;  $y_{CCC}$  – число троек

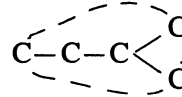
вида  плюс число пар атомов  $C$  через три ( $x_{CC_3}$ );  $h_C, h_{CC}, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}, \omega_{CC}, \nu_{CC}, \mu_{CC}, q_{CC}, Y_{CCC}$  – соответствующие вклады.

Таблица 1. Экспериментальные значения [6] и отклонения расчетных величин энтальпий образования алканов (кДж/моль) при различном числе параметров

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Метан	$74.85 \pm 0.29$	-5.80	-1.08	-0.28	-2.53	-2.02	-1.30	-0.58	-0.58	-0.58
Этан	$84.68 \pm 0.50$	5.55	4.99	4.74	0.13	-1.41	-0.89	-0.50	-0.50	-0.50
Пропан	$103.89 \pm 0.59$	7.52	5.55	5.31	3.82	1.74	1.61	1.66	1.66	1.66
<i>n</i> -Бутан	$127.03 \pm 0.67$	5.57	2.18	1.94	0.85	0.29	0.01	-0.14	-0.14	-0.14
2-Метилпропан	$135.60 \pm 0.54$	-3.01	-2.54	-2.53	1.30	0.20	-0.29	-0.44	-0.44	-0.44
<i>n</i> -Пентан	$146.86 \pm 0.63$	6.92	2.12	1.87	1.18	0.72	0.47	0.07	0.07	0.07
2-Метилбутан	$154.18 \pm 0.63$	-0.41	-1.35	-1.33	0.16	1.21	0.77	0.55	0.55	0.55
2,2-Диметилпропан	$168.49 \pm 1.05$	-14.72	-7.95	-8.21	-0.18	1.22	1.41	1.32	1.32	1.32
<i>n</i> -Гексан	$167.03 \pm 0.75$	7.93	1.71	1.47	1.18	-0.82	0.60	0.45	0.45	0.45
2-Метилпентан	$174.77 \pm 1.00$	0.19	-2.17	-2.15	-0.27	-0.54	-0.77	-1.30	-1.30	-1.30
3-Метилпентан	$172.09 \pm 1.00$	2.87	0.51	0.53	-0.32	1.48	1.26	0.90	0.90	0.90
2,2-Диметилбутан	$186.10 \pm 1.00$	-11.15	-5.80	-6.06	-3.11	-0.33	-0.20	-0.24	-0.24	-0.24
2,3-Диметилбутан	$178.28 \pm 1.00$	-3.33	-1.83	-1.55	-0.21	1.68	0.95	0.77	0.77	0.77
<i>n</i> -Гептан	$187.65 \pm 0.92$	8.48	0.85	0.61	0.71	0.45	0.26	0.37	0.37	0.35
2-Метилгексан	$194.64 \pm 1.17$	1.49	-2.28	-2.26	0.02	-0.15	-0.35	-0.12	-0.17	-0.11
3-Метилгексан	$191.33 \pm 1.97$	4.80	1.03	1.05	0.60	1.06	1.06	0.90	0.90	0.90
3-Этилпентан	$189.33 \pm 1.38$	6.81	3.04	3.05	-0.13	0.97	1.17	0.63	0.63	0.63
2,2-Диметилпентан	$205.65 \pm 1.55$	-9.72	-5.78	-6.04	-2.70	-2.68	-2.16	-2.56	-2.56	-2.56
2,3-Диметилпентан	$198.03 \pm 0.84$	-1.89	-1.81	-1.53	-2.53	-1.34	-1.65	-2.02	-2.02	-2.02
2,4-Диметилпентан	$201.71 \pm 1.21$	-5.58	-5.49	-5.21	-0.75	-2.27	-2.29	-3.02	-3.02	-3.01
3,3-Диметилпентан	$201.17 \pm 1.21$	-5.03	-1.09	-1.35	-3.48	-0.75	-0.51	-0.56	-0.56	-0.56
2,3,3-Триметилбутан	$204.47 \pm 1.38$	-8.34	-0.54	-0.54	-0.49	0.90	0.33	0.45	0.45	0.45
<i>n</i> -Октан	$208.61 \pm 1.05$	8.70	-0.34	-0.58	-0.09	-0.25	-0.41	-0.05	-0.05	0
2-Метилгептан	$215.35 \pm 1.51$	1.96	-3.22	-3.20	-0.52	-0.60	-0.77	-0.28	-0.29	-0.32
3-Метилгептан	$212.51 \pm 1.38$	4.81	-0.38	-0.36	-0.41	0.15	0.18	0.79	0.79	0.78
4-Метилгептан	$211.96 \pm 1.38$	5.35	0.17	0.19	0.13	-0.74	-0.53	-0.48	-0.42	-0.50
3-Этилгексан	$210.71 \pm 1.34$	6.61	1.42	1.44	-1.35	-1.58	-1.17	0.10	-0.10	-0.99
2,2-Диметилгексан	$224.60 \pm 1.34$	-7.28	-4.76	-5.02	-1.28	-1.17	-0.61	0.27	0.27	0.27
2,3-Диметилгексан	$213.80 \pm 1.67$	3.51	2.18	2.46	-1.86	1.71	1.62	1.97	1.97	1.10
2,4-Диметилгексан	$219.24 \pm 1.38$	-1.93	-3.26	-2.98	-0.85	-1.63	-1.43	-1.26	-1.26	-1.25
2,5-Диметилгексан	$222.51 \pm 1.67$	-5.19	-6.52	-6.24	-1.38	-1.37	-1.55	-0.42	-0.42	-0.42
3,3-Диметилгексан	$219.99 \pm 1.34$	-2.68	-0.15	-0.41	-2.14	-2.19	-1.54	-1.45	-1.45	-1.45
3,4-Диметилгексан	$212.84 \pm 1.67$	4.47	3.14	3.42	0.08	0.58	0.68	0.64	0.64	0.65
2-Метил-3-Этилпентан	$211.04 \pm 1.46$	6.27	4.99	5.22	1.88	0.94	1.24	0.63	0.63	0.63
3-Метил-3-Этилпентан	$214.85 \pm 1.46$	2.47	4.99	4.73	-2.47	-1.23	-0.68	-0.80	-0.80	-0.80
2,2,3-Триметилпентан	$219.99 \pm 1.67$	-2.68	3.70	3.70	1.42	0.67	0.71	0.58	0.52	0.58
2,2,4-Триметилпентан	$224.01 \pm 1.55$	-6.70	-0.32	-0.31	5.61	2.94	3.86	3.21	3.21	3.21
2,3,3-Триметилпентан	$216.27 \pm 1.59$	1.04	7.43	7.43	2.41	2.30	2.04	2.09	2.09	2.09
2,3,4-Триметилпентан	$217.32 \pm 1.80$	0	2.52	3.06	1.91	1.06	0.84	0.41	0.41	0.41
2,2,3,3-Тетраметилбутан	$225.22 \pm 2.05$	-7.91	6.18	5.91	1.95	-0.84	-1.97	-1.44	-1.44	-1.44

**Таблица 2.** Значения параметров расчетной схемы оценки  $\Delta_f H^\circ$  (г, 298 К) алканов (кДж/моль) при различном числе параметров ( $N = 40$ )

Параметр	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$h_C$	-69.051	-73.768	-74.375	-72.319	-72.833	-73.555	-74.271	-74.268	-74.272
$h_{CC}$	47.871	57.859	59.721	59.829	62.395	63.314	64.359	64.355	64.364
$\Gamma_{CC}$	-	-3.857	-4.914	-10.409	-11.918	-11.459	-11.456	-11.454	-11.459
$\Delta_{CC}$	-	-	0.798	4.109	4.095	3.343	3.209	3.208	3.211
$\tau_{CC}$	-	-	-	2.735	0.661	0.158	0.027	0.027	0.027
$Y_{CC}$	-	-	-	-	1.434	1.740	1.746	1.745	1.746
$\omega_{CC}$	-	-	-	-	-	-0.491	-0.442	-0.442	-0.442
$\nu_{CC}$	-	-	-	-	-	-	-0.512	-0.513	-0.513
$\mu_{CC}$	-	-	-	-	-	-	-	0.004	0.020
$q_{CC}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.080
$ \bar{\epsilon} $	5.167	2.993	2.91	1.36	1.16	1.05	0.93	0.93	0.93
$\epsilon_{\max}$	14.72	7.95	8.21	5.61	2.94	3.86	3.21	3.21	3.21

**Таблица 3.** Результаты расчета термодинамических свойств алканов по схеме (2)

Параметры	$\Delta_f H^\circ$ (ж, 298 К), кДж/моль		$Q^\circ$ (298 К), кДж/моль		$L^\circ$ (298 К), кДж/моль		$L_{\text{нтк}}$ , кДж/моль		$S^\circ$ (298 К), Дж/(моль К)	
	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$
$h_C, h_{CC}$	4.1	-11.9	4.6	-8.4	1.2	-3.3	0.9	-3.3	12.2	-51.7
$h_C, h_{CC}, \Gamma$	2.6	7.5	2.8	-6.8	0.4	-1.2	0.4	-2.4	3.7	10.0
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta$	2.6	7.5	2.7	-7.2	0.4	-1.3	0.4	-1.4	3.6	10.0
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau$	1.3	6.9	1.4	4.5	0.3	-1.2	0.4	-1.5	3.5	-9.9
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y$	0.9	3.2	1.1	3.2	0.3	-0.7	0.4	-1.5	3.1	-9.0
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega$	0.9	3.2	1.1	-3.2	0.2	-0.5	0.3	-0.9	3.0	-9.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu$	0.9	3.3	1.1	-3.1	0.1	0.4	0.2	-0.7	3.0	-9.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu, \mu$	0.9	3.2	1.1	-3.0	0.1	-0.3	0.2	-0.4	3.0	-9.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu, \mu, q$	0.9	3.2	-	-	0.1	-0.3	0.2	-0.4	3.0	-9.3
$N$	37		32		37		40		40	
Параметры	$\Delta G^\circ$ (298 К), кДж/моль		$\lg K_p$		$\eta_{20} \times 10^4$ , П		$T$ (нтк), К		$V_M^{20} \times 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	
	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$	$ \bar{\epsilon} $	$\epsilon_{\max}$
$h_C, h_{CC}$	3.3	-7.2	2.4	-5.2	4.0	16.4	7.9	-43.2	1.8	-4.1
$h_C, h_{CC}, \Gamma$	3.2	8.3	2.3	-6.1	3.4	11.3	6.7	-36.7	1.7	4.4
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta$	3.1	7.8	2.3	-5.7	3.2	11.0	6.1	-21.4	1.7	-4.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau$	2.1	-5.7	1.5	4.2	3.0	9.7	6.0	-21.8	0.3	-1.2
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y$	1.5	4.9	1.1	-3.5	2.9	10.0	6.0	-22.5	0.3	-1.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega$	1.4	5.1	1.0	-3.7	1.8	4.0	3.9	-13.2	0.3	-1.3
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu$	1.3	5.0	1.0	-3.6	1.5	4.2	1.8	-7.6	0.2	-1.2
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu, \mu$	1.3	5.0	1.0	3.6	1.1	-3.9	1.3	-3.4	0.2	-1.2
$h_C, h_{CC}, \Gamma, \Delta, \tau, Y, \omega, \nu, \mu, q$	1.3	5.0	1.0	3.6	1.0	-3.9	1.2	-3.4	0.2	-1.2
$N$	40		40		36		40		33	

Вместо (2) может быть использована более простая схема

$$P_{C_n H_{2n+2}} = x_{CC_0} h'_{CC} + x_{CH_0} h'_{CH} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CC_3} \omega_{CC} + \dots, \quad (3)$$

где

$$h_{CC} = p_C/2 + p_{C-C}, \quad h_{CH} = p_C/4 + p_H + p_{C-H},$$

и также

$$h_C = p_C + 4p_H + 4p_{C-H}, \quad h_{CC} = -2p_H - 2p_{C-H} + p_{C-C}.$$

Мы провели расчет свойств алканов (см. ниже) по формуле (2). Неизвестные параметры определяли методом наименьших квадратов (МНК) из экспериментальных данных [6 - 8] по свойству  $P$ . В табл. 1 приведены результаты расчета энтальпий образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) для 40 первых алканов в газовой фазе по (2) с двумя, тремя, ..., 10 параметрами (табл. 2), а в табл. 3 - результаты расчета энтальпий образования жидких алканов, теплот изомеризации нормальных алканов в разветвленные ( $Q^\circ$ ), энтальпий испарения ( $L^\circ$ ) при 298 К и нормальной температуре кипения, энтропий ( $S^\circ$ ), свободных энергий Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ), логарифмов констант равновесия ( $\lg K$ ), динамических вязкостей ( $\eta$ ), нормальных температур кипения ( $T$ ) и молекулярных объемов ( $V_m$ ) алканов по приближениям. В табл. 2 и 3 показаны средние абсолютные ошибки расчета  $|\bar{\epsilon}|$ , максимальные отклонения ( $|\epsilon_{\max}|$ ) и число уравнений ( $N$ ), использованных в расчетах МНК.

Как видно из табл. 2, основной вклад в свойство  $P$  алканов вносят валентные взаимодействия (параметры  $h_C$ ,  $h_{CC}$ ), затем невалентные парные взаимодействия через один (параметр  $\Gamma_{CC}$ ), через два (параметр  $\tau_{CC}$ ), три ( $\omega_{CC}$ ), четыре ( $\nu_{CC}$ ) и т.д. атомов. Весьма существенны (по сравнению с  $\tau_{CC}$ ,  $\omega_{CC}$ , ...) тройные 1,1,1-взаимодействия (параметр  $\Delta_{CCC}$ ), менее существенны тройные 1,1,2-взаимодействия (параметр  $\nu_{CCC}$ ) (см. табл. 2).

В целом парное приближение работает хуже. Так, имеем (в кДж/моль):

с пятью параметрами ( $h_C$ ,  $h_{CC}$ ,  $\Gamma_{CC}$ ,  $\tau_{CC}$ ,  $\omega_{CC}$ )  $|\bar{\epsilon}| = 1.66$ ,  $\epsilon_{\max} = +5.52$ ;

с шестью параметрами ( $h_C$ ,  $h_{CC}$ ,  $\Gamma_{CC}$ ,  $\tau_{CC}$ ,  $\omega_{CC}$ ,  $\nu_{CC}$ )  $|\bar{\epsilon}| = 1.65$ ,  $\epsilon_{\max} = +5.20$ ;

с семью параметрами ( $h_C$ ,  $h_{CC}$ ,  $\Gamma_{CC}$ ,  $\tau_{CC}$ ,  $\omega_{CC}$ ,  $\nu_{CC}$ ,  $\mu_{CC}$ )  $|\bar{\epsilon}| = 1.63$ ,  $\epsilon_{\max} = +5.21$ ;

с восемью параметрами ( $h_C$ ,  $h_{CC}$ ,  $\Gamma_{CC}$ ,  $\tau_{CC}$ ,  $\omega_{CC}$ ,  $\nu_{CC}$ ,  $\mu_{CC}$ ,  $q_{CC}$ )  $|\bar{\epsilon}| = 1.62$ ,  $\epsilon_{\max} = +5.21$  (ср. с табл. 2).

Из табл. 1 - 3 видно, что при учете шестого параметра ( $Y$ ) для алканов достигается заметное улучшение согласия расчета с экспериментом, которое практически не меняется (для данной выборки) при введении седьмого и последующих параметров.

Аналогичные расчеты были проведены для энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ$  (г, 298 К) для 27 хлоралканов по формуле типа (3) в приближении, учитывающем валентные и невалентные взаимодействия через один атом (парные и тройные), через два и через три атома. Получены следующие МНК-параметры (кДж/моль):

$h_{CC} = 21.00$ ,  $h_{CH} = -16.31$ ,  $h_{CCl} = -37.15$ ,  $\Gamma_{CC} = -11.55$ ,  $\Gamma_{CCl} = -10.48$ ,  $\Gamma_{ClCl} = 10.48$ ,  $\Delta_{CCC} = 1.38$ ,  $\Delta_{CCCl} = 1.04$ ,  $\Delta_{CClCl} = -0.93$ ,  $\Delta_{ClClCl} = -3.75$ ,  $\tau_{CC} = 0.31$ ,  $\tau_{CCl} = 2.39$ ,  $\tau_{ClCl} = 1.45$ ,  $\omega_{CC} = -1.25$ ,  $\omega_{CCl} = 3.00$ ,  $\omega_{ClCl} = -1.76$ , причем  $|\bar{\epsilon}| = 1.12$  и  $\epsilon_{\max} = +5.61$  кДж/моль.

При построении графовых моделей и определении их параметров использованы алгоритмы [9 - 11], программно реализованные на ЭВМ серии ЕС и персональных компьютерах, совместимых с IBM PC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5147).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 568 с.
2. Применение теории графов в химии / Под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
3. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337.
4. Папулов Ю.Г., Чернова Т.И., Смоляков В.М., Поляков М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 203 - 209.
5. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцева О.В. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1988. С. 23 - 38.
6. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970.
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
8. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
9. Зимин Р.А., Папулов Ю.Г., Серегин Э.А. и др. Термодинамические расчеты. Калинин: Изд-во КГУ, 1985. 88 с.
10. Смоляков В.М., Поляков М.Н., Талызин И.В., Самушкин В.Н. // Поверхностно-активные вещества. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. С. 134 - 141.
11. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П. Термодинамические расчеты. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. 78 с.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОБЪЕКТЫ

УДК 577.214

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КОДА  
ПРОМОТОРНО-ПОЛИМЕРАЗНОГО УЗНАВАНИЯ

© 1995 г. С. Г. Камзолова

*Российская академия наук, Институт биофизики клетки, Пуццино*

С использованием методов спиновых и флуоресцентных меток показано различие структурно-конформационного состояния РНК-полимеразы *E. coli* в комплексах с разными промоторами. Сделан вывод о дифференцированном кодировании специфичности промоторно-полимеразного взаимодействия для разных промоторов. На основании анализа литературных и собственных данных показана некорректность гипотезы об универсальности кода промоторно-полимеразного узнавания. Предложен новый подход к изучению этой проблемы, основанный на признании существования нескольких активных центров в ферменте, каждый из которых настроен на взаимодействие с определенной группой промоторов. Такой подход предполагает необходимость классификации промоторов по типу их взаимодействия с РНК-полимеразой и последующего исследования особенностей кода для каждой группы отдельно.

Данная работа посвящена исследованию молекулярных механизмов, обеспечивающих специфичность дифференцированного взаимодействия РНК-полимеразы с разными промоторными участками ДНК, количество которых для фермента из *E. coli* оценивается в несколько тысяч. По своей способности специфически взаимодействовать с варьирующими нуклеотидными последовательностями многочисленных промоторов РНК-полимераза отличается от других белков, взаимодействующих с ДНК, которые либо вообще не проявляют специфичности к какой-либо определенной последовательности нуклеотидов (нуклеазы, хромосомные белки), либо их функциональная специфичность так высока, что любые нуклеотидные замены приводят к значительному снижению или потере активности (рестриктазы, транскрипционные факторы). Таким образом, из всех ДНК-связывающих белков только РНК-полимераза *E. coli* представляет уникальную возможность для изучения механизмов дифференцированного кодирования специфичности белково-нуклеинового узнавания. По этой причине, а также вследствие исключительной функциональной значимости указанного процесса для клетки изучением реакции промоторно-полимеразного взаимодействия занимается большое число исследователей в течение уже более 20 лет [1].

Следует отметить, что в основе этих исследований служила гипотеза об универсальности кода промоторно-полимеразного узнавания [2], в соответствии с которой была предложена структурно-функциональная модель. Согласно данной модели, в РНК-полимеразе существует единственный активный центр, взаимодействующий со всем многообразием промоторов по единому ко-

ду, в основе которого лежит некий канонический, так называемый консенсусный промотор, состоящий из двух функционально-значимых гексануклеотидов: ТАТААТ (в -10-области) и ТТGACA (в -35-области), представляющих собой гомологичные участки усредненных нуклеотидных последовательностей 150 расшифрованных промоторов [2]. В рамках модели считалось, что сила промотора прямо зависит от степени соответствия его структуры каноническому промотору, т.е. чем ближе последовательность указанных областей реального промотора к консенсусу, тем эффективнее РНК-полимераза осуществляет с него синтез.

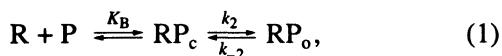
Основное значение структурно-функциональной модели единого кода заключается в том, что она обозначила пути поиска алгоритма, связывающего структуру промотора с его силой, и стимулировала многочисленные исследования по выяснению вклада каждого консенсусного нуклеотида и его любой неканонической замены в количественное выражение функциональной активности промотора. Однако поиски такого алгоритма, который обладал бы предсказательной силой в отношении новых промоторов, закончились неудачей. Более того, по мере изучения все большего числа новых промоторов становилось ясным, что взаимодействие некоторых из них с РНК-полимеразой не согласуется с гипотезой об универсальности кода. Во-первых, сравнение силы ряда промоторов в строго идентичных условиях показало, что не соблюдается правило о максимальной активности канонического промотора [3]. Во-вторых, было найдено, что эффективность некоторых промоторов зависит не только от областей -10 и -35, но определяется также нуклеотидной последовательностью других участков,



причем эти функционально-значимые участки отличаются у разных промоторов [3].

В нашей работе представлены данные, опровергающие еще один постулат универсального принципа кодирования промоторно-полимеразного узнавания, предполагающий идентичность активного центра РНК-полимеразы в комплексах с разными промоторами. Показано различие структурно-конформационных состояний активного центра фермента, сформированного при взаимодействии с разными промоторами. Результаты указывают на дифференцированный характер промоторно-полимеразного взаимодействия для разных промоторов. На основании полученных данных предположена необходимость классификационного подхода к структурно-функциональному анализу промоторов.

Для описания взаимодействия РНК-полимеразы с разными промоторами в работе используется общепринятая двухстадийная модель комплексообразования [4]:



где R и P – РНК-полимераза и промотор соответственно;  $RP_c$  – закрытый промоторный комплекс, образуемый РНК-полимеразой с двунитовой ДНК и находящийся в равновесии со свободным ферментом;  $K_B$  – равновесная константа ассоциации;  $RP_o$  – открытый промоторный комплекс, в котором расплетены ~10 пар оснований вблизи точки инициации синтеза РНК;  $k_2$  и  $k_{-2}$  – константы скорости прямой и обратной реакций изомеризации.

В настоящее время становится очевидным, что каждый из этих этапов, в свою очередь, включает несколько различных стадий, хотя число их неизвестно и молекулярная природа отдельных элементарных актов малоизучена. Общая скорость комплексообразования определяется, как правило, на втором этапе. Все события, происходящие на этом этапе, так или иначе связаны с конформационными перестройками фермента и структурными изменениями матрицы. Из них наиболее изучен процесс локального плавления двойной спирали ДНК в области -10, приводящий для большинства промоторов к образованию продуктивного комплекса, способного в присутствии субстратов инициировать синтез РНК. Из общих соображений можно было предположить, что плавление промоторов сопровождается конформационными изменениями РНК-полимеразы, характер которых должен зависеть от структуры промотора.

Для изучения конформационных изменений РНК-полимеразы при образовании открытых промоторных комплексов нами был использован метод спиновых меток, позволяющий прямо сле-

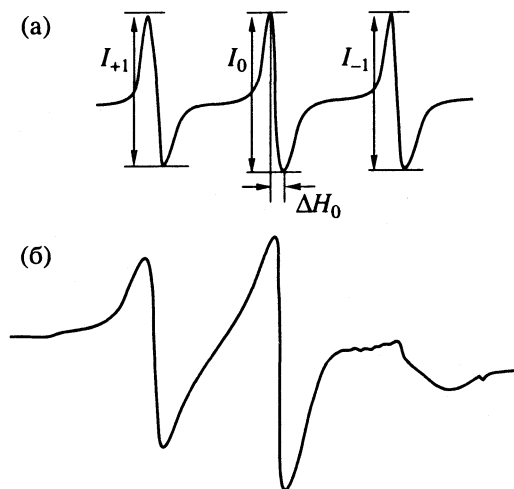


Рис. 1. ЭПР-спектры свободной спиновой метки (а) и РНК-полимеразы, модифицированной спиновой меткой (б). Указаны параметры для расчета  $\tau_c$ .

дить за структурно-конформационным состоянием фермента.

Ранее нами была разработана специфическая модификация РНК-полимеразы *E. coli* спиновой меткой 2, 2', 6, 6'-тетраметил-4-*n*-хлормеркуркарбобензоксиперидин-1-оксидом [5].

На рис. 1 приведены образцы ЭПР-спектров свободной спиновой метки и спинмеченой РНК-полимеразы и указаны параметры, используемые для расчета  $\tau_c$  – времени вращательной корреляции спиновой метки (параметра, который в дальнейшем будет применяться для характеристики спектров).

РНК-полимераза, модифицированная указанной меткой, была использована для изучения комплексообразования с Т7-ДНК [6]. Выбор Т7-ДНК обусловлен тем, что эта матрица содержит небольшое число промоторов, которые отличаются между собой по условиям образования открытых комплексов с РНК-полимеразой. Поэтому, варьируя условия комплексообразования, можно следить за взаимодействием РНК-полимеразы с отдельными промоторами матрицы в составе интактной ДНК.

Были измерены ЭПР-спектры РНК-полимеразы, находящейся в комплексах с Т7-ДНК, образованных при различных температурах. Известно, что изменение температуры комплексообразования способствует дифференцированному переходу комплексов, образованных на разных промоторах этой матрицы, из закрытого состояния в открытое [7].

На рис. 2 показана зависимость  $\tau_c$  спинмеченой РНК-полимеразы, находящейся в комплексе с Т7-ДНК, от температуры комплексообразования. Видно, что значения  $\tau_c$  монотонно уменьшаются

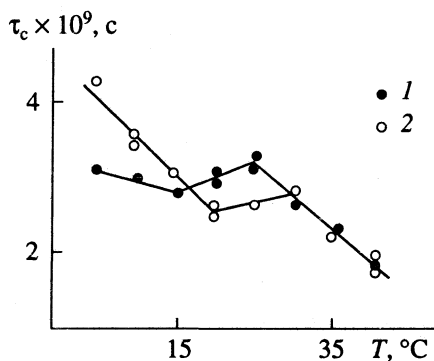


Рис. 2. Зависимости  $\tau_c$  спинмеченой РНК-полимеразы в комплексе с Т7-ДНК от температуры комплексообразования; концентрация NaCl при комплексообразовании составляла 0.1 (1) и 0.2 М (2).

с увеличением температуры от 5 до 15°C и от 25 до 45°C, в соответствии с общей закономерностью подвижности метки в зависимости от температуры. Однако в интервале от 15 до 25°C, в котором большинство промоторов Т7-ДНК образует открытые промоторные комплексы с РНК-полимеразой [7], спиновая метка ведет себя аномально: с увеличением температуры ее подвижность уменьшается. Это свидетельствует об изменении локального окружения спиновой метки, приводящего к меньшей подвижности участка белковой глобулы, в котором находится метка. Приведенные данные являются прямым доказательством того, что образование открытых комплексов на Т7-ДНК сопровождается конформационными перестройками в РНК-полимеразе.

Наблюдаемые конформационные изменения РНК-полимеразы относятся, вероятно, к той стадии комплексообразования, которая связана с локальным плавлением двойной спирали в промоторах. На это указывает прежде всего тот факт, что конформационные перестройки фермента обнаружены в температурном интервале, который соответствует плавлению изучаемых промоторов под действием РНК-полимеразы в процессе изомеризации закрытых комплексов в открытые [7]. Кроме того, показано, что при повышении ионной силы, стабилизирующей двойную спираль ДНК и, следовательно, увеличивающей температуру открывания промоторов ферментом, конформационные изменения РНК-полимеразы в комплексе смещаются в область более высоких температур (рис. 2, кривая 2). Указанные данные свидетельствуют о том, что конформационные изменения в РНК-полимеразе характеризуют состояние фермента, осуществившего плавление промоторов, т.е. конформацию его активного центра в продуктивных открытых промоторных комплексах.

Из анализа кривой 1 рис. 2 можно сделать вывод о том, что конформационные состояния активных центров молекул РНК-полимеразы, находящихся в открытом промоторном комплексе на разных промоторах Т7-ДНК, различны. На это указывает различие значений  $\tau_c$  спинмеченой РНК-полимеразы, находящейся в открытом комплексе с низкотемпературными (в выбранных условиях комплексообразования к ним относится преимущественно промотор D и, возможно, A3) и высокотемпературными промоторами (преимущественно A1) [7].

Вывод о различии структуры активных центров РНК-полимеразы на A1- и D-промоторах дополнительно подтверждается данными, полученными при изучении комплексообразования фермента с фрагментами Т7-ДНК, содержащими указанные промоторы в индивидуальном виде [8]. Для исследования конформационного поведения фермента в этих экспериментах нами была использована флуоресцентная метка (флуоресцеинмономерацетат), ковалентно связанная с одной из SH-групп  $\alpha$ -субъединицы РНК-полимеразы [9]. Данные конформационного анализа свидетельствуют о том, что процесс комплексообразования с обоими промоторами состоит из нескольких стадий. В отличие от спиновой флуоресцентная метка позволила обнаружить различие структурно-конформационных состояний молекул РНК-полимеразы при образовании не только открытых, но и закрытых комплексов с A1- и D-промоторами. Приведенные результаты указывают как на разный тип первичного узнавания ферментом этих двух промоторов, так и на различие структуры активного центра РНК-полимеразы в продуктивных комплексах. Оба фактора могут играть существенную роль в определении дифференцированной активности фермента на указанных конститутивных промоторах, которые, как известно, существенно отличаются по силе.

Для дополнительной характеристики взаимодействия РНК-полимеразы с A1- и D-промоторами были определены кинетические параметры комплексообразования, исходя из двухстадийной модели процесса и учитывая функциональные особенности промоторов [8]. Показано, что константы ассоциации для промоторов A1 и D сильно отличаются ( $K_B = (1.6 \pm 0.4) \times 10^8$  и  $(2.3 \pm 0.4) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$  для A1 и D соответственно). В рамках представлений об универсальности кода промоторно-полимеразного узнавания считалось, что основное влияние на значение  $K_B$  оказывает структура промотора в области -35 и длина спейсерного участка между участками -35 и -10 [2]. Промоторы A1 и D содержат одинаковую последовательность TTGACT в области -35, близкую к канонической, и одинаковую длину спейсера (17 нуклеотидных пар) [8]. Поэтому

большое различие  $K_B$  для двух промоторов необъяснимо с позиций единого кода промоторно-полимеразного взаимодействия. Косвенным образом эти данные могут указывать на различие структур узнающих центров фермента в комплексах с А1- и D-промоторами; причем различие, вероятно, индуцируется каким-то элементом в структуре одного из промоторов, который не выявляется при статистическом анализе всех промоторов.

Константа скорости изомеризации  $k_2$  для комплекса РНК-полимеразы с промотором D ( $(16.8 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) оказалась в 2 раза выше, чем для комплекса с А1 ( $(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ), а температура изомеризации комплексов из закрытого состояния в открытое, соответствующая температуре локального плавления ДНК, для D-промотора оказалась равной 15°C, для А1 – 25°C. Известно, что, как правило, температура локального плавления промоторов при образовании открытых комплексов уменьшается при увеличении доли АТ-пар в области –10. Однако указанная зависимость нарушается в случае А1- и D-промоторов, поскольку в области –10 и в области всего локального плавления промотор D содержит на одну пару АТ меньше, чем А1. Эти данные свидетельствуют о том, что процесс локального плавления ДНК при образовании открытого промоторного комплекса определяется не только физико-химическими свойствами самого участка ДНК, а зависит от структуры активного центра РНК-полимеразы, которая различается для двух промоторов.

Все приведенные результаты указывают на различие механизмов взаимодействия РНК-полимеразы *E. coli* с различными промоторами. Так как структурно-конформационное поведение одного активного центра РНК-полимеразы вряд ли может быть столь разнообразным, как число промоторов, с которыми взаимодействует этот фермент (несколько тысяч), то представляется разумным предположение о существовании множественных активных центров, участвующих в комплексообразовании с матрицей, каждый из которых взаимодействует с определенной группой промоторов. Структурные особенности РНК-полимеразы, а именно, наличие в ее субъединицах большого числа гомологичных блоков с небольшими заменами [10], согласуется с таким предположением. В рамках представлений о существовании множественных активных центров РНК-полимеразы, участвующих в специфическом комплексообразовании с матрицей, программы, кодирующие промоторно-полимеразное

узнавание, должны различаться для разных групп промоторов, каждая из которых закодирована на взаимодействие со своим специфическим центром. В связи с этим проблема белково-нуклеинового узнавания для пары РНК-полимеразы – промотор должна решаться не в рамках поиска единого кода на основе универсального консенсусного промотора, а с позиций классификационного подхода к анализу промоторов.

Как показано выше, различие во взаимодействии РНК-полимеразы с разными промоторами проявляется уже при образовании закрытого промоторного комплекса при первичном узнавании ферментом промоторов. Известно, что первичная локализация РНК-полимеразой промоторов и образование закрытых комплексов происходят на уровне взаимодействия их пространственных структур. Поэтому в основу классификации промоторов по типу их взаимодействия с РНК-полимеразой, по-видимому, может быть положен более простой принцип классификации промоторов по особенностям пространственной организации их первичных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-04-11306а) и Международного научного фонда (грант RMY 000).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosenberg M., Court D.* // Ann. Rev. Genet. 1979. V. 13. P. 319.
2. *Hawley D.K., McClure W.R.* // Nucl. Acids Res. 1983. V. 11. P. 2237.
3. *Deushle U., Kammerer W., Gentz R., Bujard H.* // EMBO J. 1986. V. 5. P. 2987.
4. *Chamberlin M.J.* RNA polymerase. Cold Spring Harbor Lab., 1976. P. 16.
5. *Камзолова С.Г., Гайнуллина С.М., Шау-Мухаметова Ф.Ф. и др.* // Молекуляр. биология. 1972. Т. 5. С. 567.
6. *Камзолова С.Г., Озолин О.Н.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 731.
7. *Stahl S.J., Chamberlin M.* // J. Mol. Biol. 1977. V. 112. P. 577.
8. *Ozoline O.N., Uteshev T.A., Masulis J.S., Kamzolova S.G.* // Biochim. Biophys. Acta. 1993. V. 1172. P. 251.
9. *Ozoline O.N., Uteshev T.A., Kamzolova S.G.* // Ibid. 1991. V. 1076. P. 387.
10. *Колчанов Н.А., Соловьев В.В., Жарких А.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 3. С. 741.

---

**БИОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОБЪЕКТЫ**


---

УДК 577.3

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ОКСИМИОГЛОБИНОМ И ФЕРРИЦИТОХРОМОМ *c*

© 1995 г. Г. Б. Постникова

*Российская академия наук, Институт биофизики клетки, Пущино*

Проанализированы зависимости скорости реакции переноса электрона в системе оксимиоглобин–феррицитохром *c* от pH и ионной силы среды для двух миоглобинов (кашалота и свиньи), отличающихся по аминокислотной последовательности. Показано, что характер зависимостей не согласуется с влиянием суммарных зарядов белков на кинетику реакции, а свидетельствует о решающей роли локальных электростатических взаимодействий в образовании электронтранспортного комплекса. Установлено, что экранирование противоположно заряженных групп Mb и Cyt *c*, расположенных в специфических “контактных” участках на их поверхности, ингибирует перенос электрона в системе и его зависимость от pH. На основе кинетических данных с использованием координат атомов мет-Mb кашалота из Банка белковых данных определены зарядовые структуры контактных участков Mb кашалота и свиньи. Различием в этих структурах и, в первую очередь, отсутствием в последней ионизирующего гистидина 12 (A10), который ухудшает взаимодействие между Mb и Cyt *c*, объяснена более высокая эффективность MbO<sub>2</sub> свиньи как донора электрона при pH ≤ 7.5 по сравнению с MbO<sub>2</sub> кашалота.

Возможность переноса электрона в белках, являющихся по своей природе диэлектриками, долгое время оставалась предметом дискуссий. Однако после того, как в 70-е годы были расшифрованы пространственные структуры ряда редокс-белков, оказалось, что донорный и акцепторный центры в них находятся не на поверхности, а погружены в белковую матрицу, и следовательно, можно предполагать участие групп и структурных элементов белка в механизме переноса заряда. Последние 10 - 15 лет механизм переноса электрона в биологических объектах исследуется очень интенсивно как теоретически, так и экспериментально [1 - 3]. Межбелковый перенос электрона изучается для белков, пространственные структуры которых получены с высоким разрешением [4 - 7], исследуются также мономолекулярные донорно-акцепторные системы, где к металлопротеину с известной структурой на определенном расстоянии присоединен другой редокс-активный металлокомплекс [8, 9].

Способность Mb восстанавливать Cyt *c* в растворе обнаружена в 1964 г. [10], а позднее [11] было показано, что окислительно-восстановительная реакция протекает без участия низкомолекулярных или ионных переносчиков при непосредственном контакте гемопротеинов. В то время впервые были получены структуры только этих двух белков с атомарным разрешением [12, 13], из которых следовало, что прямой контакт между гемами Mb и Cyt *c* невозможен. Таким образом, пара Mb–Cyt *c* была первой белок-белковой

редокс-системой, механизм переноса электрона в которой можно было исследовать на молекулярном структурном уровне [14]. Несомненным преимуществом этой системы перед другими изучаемыми сейчас белковыми парами является то, что Mb и Cyt *c* служат “эталонными” белками для молекулярной биологии и биофизики и потому гораздо лучше исследованы в структурном, физическом и химическом отношении [13, 15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гомогенных препаратов мет-Mb кашалота, свиньи и феррицитохрома *c* свиньи или лошади описано ранее [16 - 18]. Окислительно-восстановительные потенциалы ( $E_{0.5}$ ) миоглобина и цитохрома *c* определяли спектрофотометрическим титрованием ферри-формы белка восстановленным метилвиологеном [19]. Ионную точку белка ( $pI$ ) находили с помощью изофокусирования в полиакриламидном геле, содержащем набор амфолинов в интервале pH 3 - 10 [20].

Кинетику окислительно-восстановительной реакции в системе MbO<sub>2</sub>–Cyt *c* регистрировали спектрофотометрически при 542 нм, в изобестической точке ферри-ферро-Cyt *c* [16]. Концентрация Mb и Cyt *c* составляла  $2.25 \times 10^{-5}$  М. Ионную силу и pH буферного раствора изменяли и контролировали, как описано ранее [16, 20]. Способ расчета бимолекулярной константы скорости реакции ( $k_{экср}$ ) из кинетических кривых приведен в [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При низкой ионной силе ( $I < 0.1$ ) скорость восстановления  $Cyt\ c$  оксимиоглобином зависит от рН в интервале рН 5 - 8, при этом вид рН-зависимости в случае Мб кашалота и свиньи различается (рис. 1). Наблюдаемый характер рН-зависимости нельзя объяснить изменением разности  $E_{0.5}$  миоглобина и  $Cyt\ c$ , так как редокс-потенциал для  $Cyt\ c$  не зависит от рН в исследуемом интервале, а для Мб кашалота и свиньи незначительно и монотонно уменьшается с ростом рН [16]. Изменение с рН общего заряда Мб кашалота ( $pI\ 8.3$ ), свиньи ( $pI\ 7.05$ ) и  $Cyt\ c$  ( $pI\ 10$ ) также не может быть причиной рН-зависимостей такого вида, которые явно указывают на влияние ионизации по крайней мере двух групп с  $pK \approx 6$  (рис. 1а) или одной группы с  $pK\ 5.7$  на перенос электрона в системе. С помощью химической модификации показано, что, действительно, за рН-зависимость ответственные остатки гистидина – Гис 12 (A10) и Гис 119 (GH1) в Мб кашалота и Гис 119 (GH1) в Мб свиньи, локализованные в участке поверхности, контактирующем с  $Cyt\ c$  в процессе реакции [16, 18, 20]. Найденные из кинетических данных значения  $pK$  ионизации этих гистидинов полностью совпадают с найденными из данных ЯМР-титрования [21].

То, что именно локальные электростатические взаимодействия, а не общие заряды Мб и  $Cyt\ c$ , оказывают решающее влияние на скорость переноса электрона в системе, с еще большей очевидностью следует из зависимости  $k_{эксп}$  от ионной силы (рис. 2). Несмотря на то, что оба реагирующих белка при рН 6 (кривая 1) и 7.5 (кривая 2) заряжены положительно, скорость реакции при увеличении ионной силы от 0 до 0.1 резко падает. Это свидетельствует о том, что экранирование противоположно заряженных групп, локализо-

ванных в контактных участках Мб и  $Cyt\ c$ , сильно снижает вероятность образования электрон-транспортного комплекса [22]. При высокой ионной силе ( $I > 0.1$ ), когда локальные заряды экранированы, величина  $k_{эксп}$  не зависит от рН и лишь слабо уменьшается с ростом  $I$ , что, вероятно, связано с влиянием ионной силы на  $E_{0.5}$  цитохрома  $c$  [23]. Следует отметить, что характер зависимости от ионной силы для реакции МбО<sub>2</sub> свиньи с  $Cyt\ c$  совершенно аналогичен наблюдаемому в случае Мб кашалота, хотя их рН-зависимости существенно различаются (рис. 1а, 1б). В обоих случаях наклон зависимости от  $I$  при рН 6 (кривая 1) и 7.5 (кривая 2) примерно одинаков, хотя абсолютные значения  $k_{эксп}$  для Мб свиньи выше.

Из наклона зависимостей рис. 2 можно оценить эффективные локальные заряды Мб и  $Cyt\ c$  ( $z_1$  и  $z_2$ ) в соответствии с уравнением Бренстеда-Дебая-Хюккеля:

$$\lg k = \lg k_0 + 2\alpha z_1 z_2 I^{1/2} / (1 + \beta \bar{a} I^{1/2}), \quad (1)$$

где  $k_0$  – константа скорости при  $I = 0$ ,  $\bar{a}$  – среднее расстояние наибольшего сближения реагентов,  $\alpha$  и  $\beta$  – константы, равные соответственно 0.509 и  $0.329 \times 10^8\ \text{см}^{-1}$  в воде при 25°C (в нашем случае  $\beta \bar{a} = 1$ ). Как показано, уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные зависимости от ионной силы для реакций гемопротеинов при  $I < 0.1$  [20]. Предполагая, что в активном комплексе имеют место комплементарные зарядовые взаимодействия групп Мб и  $Cyt\ c$ , т.е.  $z_1 = -z_2 = z$ , находим, что при рН 6 величина  $z = 4(3)$ , а при рН 7.5 она составляет 3(2), уменьшаясь на 1. Как показывает анализ, это изменение  $z$  может быть связано только с депротонированием Гис GH1, заряд которого в противоположность заряду Гис A10

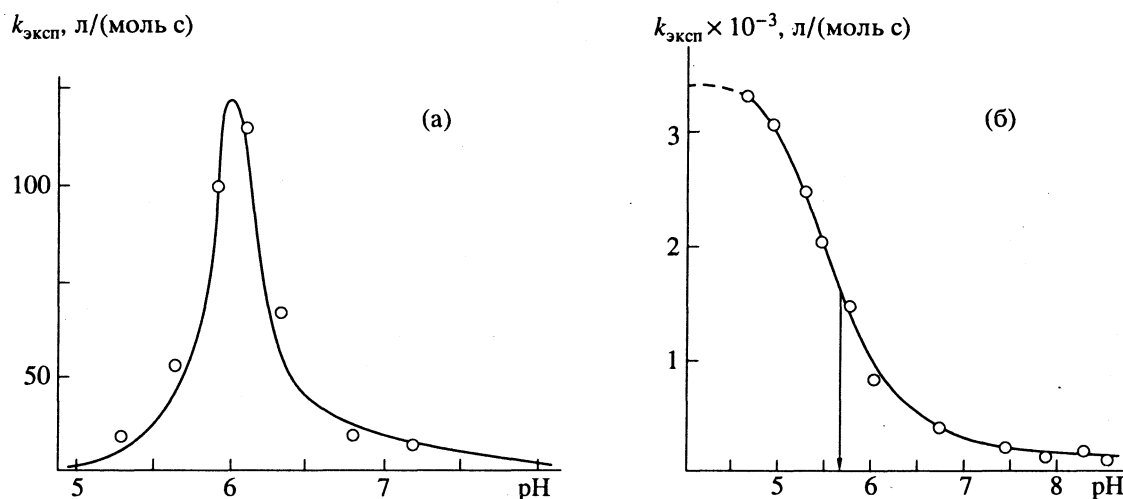


Рис. 1. Зависимость от рН скорости окисления оксимиоглобина кашалота (а) и свиньи (б) феррицитохромом  $c$ ; 0.03 М трис-фосфатный буфер, 1 : 1, 20°C.

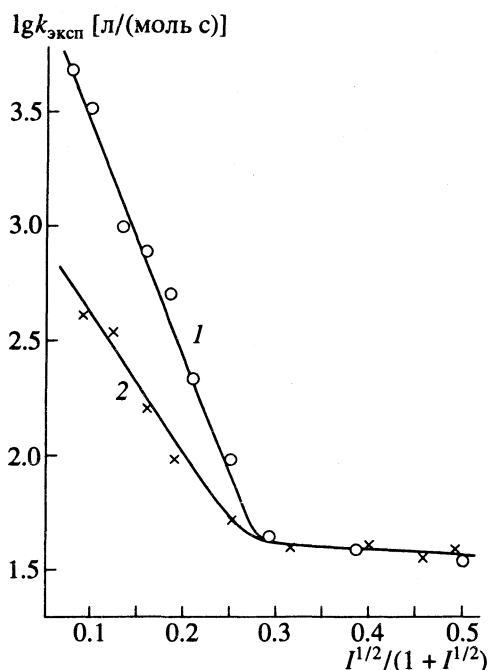


Рис. 2. Влияние ионной силы на скорость окислительно-восстановительной реакции между  $\text{MbO}_2$  кашалота и  $\text{Cyt } c$  при pH 6 (1) и 7.5 (2); трис-фосфатный буфер, KCl, 20°C.

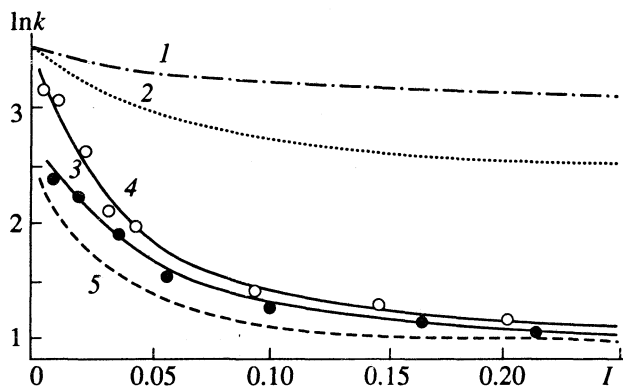


Рис. 3. Зависимости от ионной силы, рассчитанные по уравнению (2) при различных значениях  $R_1 = R_2 = R$  ( $I = 0.5, 2 - 0.2, 3 - 0.8, 4, 5 - 1$  нм) и  $z_1 z_2 = -4$  (2),  $-9$  (1),  $-14$  (3),  $-16$  (5) и  $-26$  (4).

ускоряет перенос электрона к  $\text{Cyt } c$  (на порядок при  $I = 0$ ).

Аналогичные результаты дает обработка экспериментальных зависимостей от  $I$  с использованием уравнения Веланда и Грея [24], которое было получено для редокс-реакций в растворах на основе уравнений теории Маркуса:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - 3.576 \left( \frac{e^{-\kappa R_1}}{1 + \kappa R_2} + \frac{e^{-\kappa R_2}}{1 + \kappa R_1} \right) \frac{z_1 z_2}{R_1 + R_2}, \quad (2)$$

где  $k_{\infty}$  – константа скорости при бесконечном значении  $I$ ,  $R_1$  и  $R_2$  – эффективные радиусы реагентов ( $\text{\AA}$ ),  $\kappa = 0.329 I^{1/2}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). Уравнение (2) применимо в более широком интервале ионных сил, чем (1), до  $I = 0.3$ . Как видно из рис. 3, хорошее совпадение с экспериментом получается при  $z = 5$  и 4 соответственно при pH 6 и 7.5 и для значений  $R = 0.8 - 1$  нм, характерных для локального взаимодействия. Интересно, что подстановка в уравнение (2) значений  $R$  и  $z$ , характеризующих одиночную группу белка ( $z_1 = -z_2 = 1$  и  $R_1 = R_2 = 0.2$  нм) приводит к выражению

$$\ln k = \ln k_{\infty} - 2\alpha' n^2 I^{1/2}, \quad (3)$$

аналогичному по виду простому уравнению Бренстеда:

$$\lg k = \lg k_0 + 2\alpha z_1 z_2 I^{1/2}, \quad (4)$$

где вместо произведения зарядов стоит  $n^2$  ( $n$  – число комплементарных зарядовых взаимодействий в активном комплексе),  $\alpha' = 1.17$ .

Приведенное рассмотрение предполагает, что в данном интервале значений pH и ионных сил редокс-свойства Mb и  $\text{Cyt } c$  существенно не изменяются и влиянием общего заряда белка на взаимодействие “активных мест” можно пренебречь, так как он мал по сравнению с локальным зарядом. В отличие от первого, последнее условие явно не выполняется, так как  $\text{Cyt } c$  в исследованных условиях имеет большой положительный заряд (в среднем +8). Поэтому для оценки вклада суммарных зарядов во взаимодействие Mb и  $\text{Cyt } c$  сравнивали максимальные значения  $k_{\text{эксп}}$  при pH 6 и 7.5 ( $I = 0$ ) с константой скорости диффузионно-лимитируемой реакции ( $k_0^{\text{диф}}$ ), которую рассчитывали по теории активных соударений в соответствии с уравнением [25]:

$$k_0^{\text{диф}} = \frac{4\pi N}{1000} \bar{r} (D_1 + D_2) \frac{L/\bar{r}}{e^{-L/\bar{r}} - 1}, \quad (5)$$

$$L = -\bar{z}_1 \bar{z}_2 e^2 / \epsilon \bar{k} T.$$

Здесь  $\bar{z}_1$  и  $\bar{z}_2$  – общие заряды Mb и  $\text{Cyt } c$ ,  $\bar{r}$  – расстояние между центрами их молекул,  $\bar{r} = R_1 + R_2 = 35 \text{ \AA}$ ,  $N$  – число Авогадро,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная, равная 80,  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии Mb и  $\text{Cyt } c$ .

Оказалось, что при pH 6 ( $\bar{z}_1 = +9$ ,  $\bar{z}_2 = +2$ ) величина  $k_0^{\text{диф}} = 4 \times 10^8$  л/(моль с), а при pH 7.5 –  $2 \times 10^{10}$  л/(моль с). Значения же  $k_{\text{эксп}}$  составляют соответственно  $1.9 \times 10^4$  и  $1.4 \times 10^3$  л/(моль с) (рис. 2). Соотношение  $k_0^{\text{диф}} \gg k_{\text{эксп}}^0$  означает, что в реакции между Mb и  $\text{Cyt } c$  эффективно не каждое со-

ударение молекул, а только то, при котором они имеют специфическую ориентацию:

$$k_{\text{эксн}}^0 = k_0^{\text{диф}} (s_a/s)^2,$$

здесь  $s_a$  – площадь “активного места”,  $s$  – общая площадь поверхности.

Учет фактора ориентации при pH 6 позволяет оценить площадь  $s_a$ , которая составляет ~1% от общей поверхности белка (~50 Å<sup>2</sup>). Несмотря на то, что при pH 7.5 общее число соударений молекул увеличивается в ~50 раз, скорость реакции, наоборот, уменьшается в ~15 раз. С учетом того же фактора ориентации это соответствует только одному результативному соударению из 750 соударений активных мест. Отсюда следует, что для переноса электрона решающее значение имеет состояние ионизации групп, локализованных в контактном участке, т.е. его зарядовая структура, а не зарядовое состояние молекулы белка в целом.

На рис. 4 показана зарядовая структура активного места в Mb кашалота, полученная на основе кинетических данных и координат атомов мет-Mb из Банка белковых данных. Контактный участок Mb свиньи отличается тем, что в нем отсутствует заряд Гис 12 (A10) (Гис замещен на нейтральный Гли) и вместо Арг 118 (G19) присутствует остаток Лиз 118(G19) [18]. Так как заряд Гис A10, в отличие от Гис GH1, снижает вероятность образования электрон-транспортного комплекса с Суt с, его отсутствие позволяет полностью объяснить более высокие скорости реакции, характерные для Mb свиньи (таблица).

Как показал анализ, во взаимодействиях с противоположно заряженными группами Суt с участвуют, наиболее вероятно, Гис 119(GH1), Арг(Лиз) 118(G19) и Асп 20(B1), локализованные в центре “активного места” миоглобина (рис. 4). Расположенные слева вверху инвариантные Гли 18(A16) и Асп 122(GH4) образуют в структуре Mb ионную пару и, по-видимому, не участвуют во взаимодействии с Суt с. Вклад электростатической энергии в белок-белковое взаимодействие можно оценить по формуле

$$U_{12} = 560q_1q_2n/\epsilon R_{12}, \quad (6)$$

где  $n$  – число комплементарных пар,  $R_{12}$  – расстояние между белковыми группами в паре (Å),  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная ( $\epsilon = 40$ ), а  $q_1$  и  $-q_2$  равны  $1e$ .

Для оценки влияния электростатики на константу скорости реакции использовали уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp(-U_{\text{эф}}/k_B T), \quad (7)$$

где  $U_{\text{эф}} = U - U_{12}$  – энергия активации, тогда

$$k_{\text{эксн}}^0 / k_{\text{эксн}}^\infty = \exp(-U_{12}/k_B T). \quad (8)$$

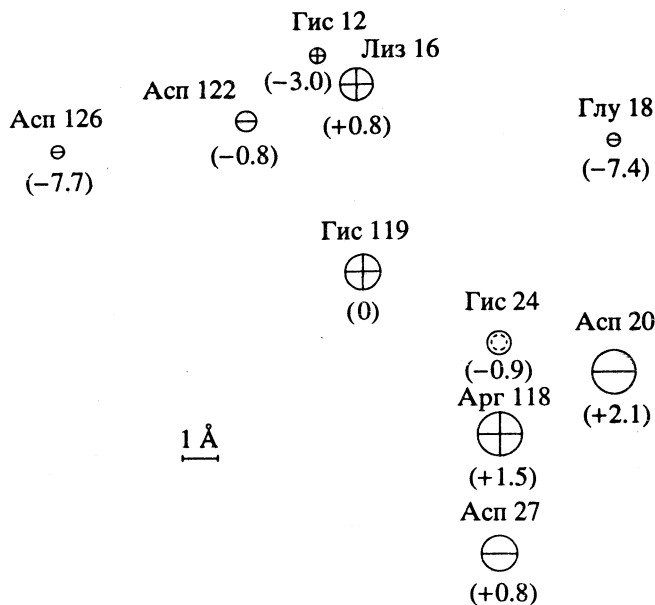


Рис. 4. Локализация заряженных аминокислотных остатков в контактном участке Mb кашалота в проекции XY. Цифры в скобках – расстояния по оси Z. Указаны все катионные и анионные группы, расположенные на расстоянии  $r \leq 1$  нм около Гис 12 (A10) и Гис 119 (GH1), за начало отсчета приняты координаты последнего ( $X = Y = Z = 0$ ).

При  $n = 3$  в зависимости от степени комплементарности зарядов контактирующих поверхностей  $R_{12} = 4$  или  $3.5$  Å, величина  $U_{12}$  составляет  $10.5$  или  $12 k_B T$ , а вклад в константу скорости соответственно  $3 \times 10^4 - 1 \times 10^5$  отн. ед., что может полностью объяснить уменьшение скорости реакции при pH 6 и высокой ионной силе (по сравнению с  $I = 0$ ) в  $10^3 - 10^4$  раз. При  $n = 2$  и тех же значениях  $R_{12}$ , величина  $U_{12}$  составляет  $7$  или  $8 k_B T$ , а вклад в константу скорости соответственно  $1 \times 10^3 - 3 \times 10^3$  отн. ед., что также хорошо соответствует экспериментальной зависимости от ионной силы при pH 7.5. Согласно оценкам, уменьшение на одно зарядовое комплементарное взаимодействие в активном комплексе должно приводить к снижению в 30 - 40 раз скорости реакции при нулевой ионной силе (при  $I = \infty$  они одинаковы). В случае Mb свиньи скорость

Бимолекулярные константы скорости окисления оксимиоглобинов кашалота и свиньи феррицитохрома с (л/(моль с)) при различных значениях  $I$  и pH

I	5	6	7.5	5	6	7.5
	Mb кашалота			Mb свиньи		
0.01	220	1100	160	$12 \times 10^3$	3700	450
0.03	25	125	30	2900	850	103
0.43	11	10	12	45	40	42

Примечание. трис-Фосфатный буфер, 1 : 1, KCl, 20°C.

реакции в интервале pH 5 - 8 уменьшается в ~40 раз (при  $I = 0$ ), а для Mb кашалота – в ~15 раз, и в обоих случаях это связано, как отмечалось, с депротонированием Гис GH1.

Следует отметить, что электростатические взаимодействия, однако, не исчерпывают всех взаимодействий в системе Mb–Cyt c, важных для переноса электрона. На это указывает тот факт, что при высокой ионной силе, когда все заряды белков экранированы, MbO<sub>2</sub> свиньи восстанавливает Cyt c в ~4 раза быстрее, чем MbO<sub>2</sub> кашалота (таблица). “Неэлектростатическое” увеличение скорости может быть в принципе достигнуто за счет лучшего стерического соответствия контактирующих поверхностей Mb и Cyt c, уменьшающего расстояния между донорным и акцепторным центрами, а также за счет большей доступности белковых групп, непосредственно участвующих в переносе электрона.

Работа выполнена в рамках проекта № 94-04-12471а, финансируемого из Российского фонда фундаментальных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Vault D. // *Quat. Rev. Biophys.* V. 13. № 4. P. 387.
2. Петров Э.Г. Физика переноса заряда в биологических системах. // Киев: Наук. думка, 1984.
3. Marcus R.A., Sutin N. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1985. V. 811. № 3. P. 265.
4. Ataulakhanov F.I., Atanasov B.P., Postnikova G.B., Sadykov Yu.Kh. // *Studia Biophysica.* 1976. V. 54. N. 1. S. 41.
5. Kang C.H., Ferguson-Miller S., Margoliash E. // *J. Biol. Chem.* 1977. V. 252. № 3. P. 919.
6. Ng S., Smith M.B., Smith H.T., Millett F. // *Biochemistry.* 1977. V. 16. № 23. P. 1975.
7. Webb M., Stonehuerner J., Millett F. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1980. V. 593. № 1. P. 265.
8. Gray H.B., Malstrom B.G. // *Biochemistry.* 1989. V. 28. № 19. P. 7499.
9. Elias H., Chou M.H., Winkler J.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* V. 110. № 2. P. 429.
10. Yamazaki I., Yokota K., Shikama K. // *J. Biol. Chem.* 1964. V. 247. № 6. P. 1899.
11. Wu Ch.-Sh C., Duffy P., Brown W.D. // *Ibid.* 1972. V. 239. № 13. P. 4151.
12. Kendrew J.C., Watson H.C. // *Hemes and Hemeproteins.* N.Y.: Acad. Press, 1966. P. 63.
13. Dickerson R.E., Timkovich R. // *The enzymes. Oxydation-Reduction.* Amsterdam: L.: Acad. Press, 1975. V. 11. P. 397.
14. Atanasov B.P., Ataulakhanov F.I., Postnikova G.B. // *Abstr. IX FEBS Meeting, Budapest, 1974.* V. 5. P. 491.
15. Antonini E., Brunori M. *Hemoglobin and Myoglobin in their reaction with ligands.* Amsterdam; L.: Front Biol., 1971.
16. Атанасов Б.П., Постникова Г.Б., Садыков Ю.Х., Волькенштейн М.В. // *Молекуляр. биология.* 1977. Т. 11. № 3. С. 537.
17. Постникова Г.Б., Горбунова Н.П., Атанасов Б.П. // *Там же.* 1984. Т. 18. № 4. С. 234.
18. Постникова Г.Б., Целикова С.В., Сивожелезов В.С. // *Там же.* 1992. Т. 26. № 4. С. 880.
19. Постникова Г.Б., Целикова С.В. // *Там же.* 1987. Т. 21. № 4. С. 1040.
20. Постникова Г.Б., Шляпникова Е.А., Волькенштейн М.В., Атанасов Б.П. // *Там же.* 1981. Т. 15. № 3. С. 526.
21. Carver J.A., Bradbury J.H. // *Biochemistry.* 1984. V. 23. № 11. P. 4890.
22. Постникова Г.Б. // *Биофизика.* 1986. Т. 31. № 1. С.163.
23. Gopal D., Wilson G.S., Earl R.A., Cusanovich M.A. // *J. Biol. Chem.* 1988. V. 263. № 24. P. 11652.
24. Wherland S., Gray M.B. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1976. V. 73. № 9. P. 2950.
25. Albery R.A., Hammes G.G. // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 2. P. 154.



БИОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОБЪЕКТЫ

УДК 536.6:541.183

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ  
ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА  
В НЕВОДНОМ ОКРУЖЕНИИ МЕТОДОМ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 1995 г. Д. В. Захарычев, М. Д. Борисов, Б. Н. Соломонов

*Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне 25 - 150°C исследована термическая стабильность препарата человеческого сывороточного альбумина (ЧСА), суспендированного в среде *n*-гексана, 1,4-диоксана, бутанола-1, пиридина, диметилсульфоксида (ДМСО), а также некоторых водно-органических смесей. Установлено существование эндо- и экзотермических пиков на ДСК-термограммах, форма и положение которых зависят от природы органического растворителя и содержания в нем воды. При термосканировании образца ЧСА без растворителя и в насыщенном углеводороде значимых различий на ДСК-термограммах не обнаружено. При переходе к более гидрофильным растворителям найдена обратная корреляция между способностью растворителя сольватировать воду и проявлением эндотермического пика на ДСК-термограмме ЧСА. Показано, что добавление воды к растворителям средней гидрофильности стимулирует появление эндотермических пиков на ДСК-термограммах; внесение ЧСА в растворители высокой степени гидрофильности (пиридин, ДМСО), а также увеличение количества воды в суспензии сопровождается появлением на термограммах низкотемпературных экзотермических эффектов. Предполагается, что по крайней мере в среде этих растворителей инициируемые температурой экзотермические процессы могут отражать структурные изменения неравновесного белкового препарата.

Физико-химические свойства систем белок–органический растворитель в последнее время привлекают к себе самое пристальное внимание в связи с интенсивно развивающимся ферментативным катализом в неводных средах [1 - 4]. Определенный прогресс в этих исследованиях может быть достигнут, по-видимому, с применением термодинамических методов. В работах [5 - 8] изучена термохимия образования в изотермических условиях гетерогенных систем белок–органический растворитель. Было показано, что тепловые эффекты, наблюдающиеся при внесении белка в неводные растворители (и тесно связанные с межмолекулярными взаимодействиями в суспензиях) сильно зависят от природы органического окружения [5]. Установлено также, что энтальпия образования белковых суспензий в органических растворителях может кардинально изменяться в зависимости от содержания воды в системе [6 - 8]. Это позволило предложить способ оценки термодинамических параметров адсорбции воды на белке, суспендированном в органических средах, исходя из калориметрических данных по энтальпиям образования суспензий.

С другой стороны, важной переменной, управляющей состоянием белка, является, как известно, температура [9]. Изучение влияния температуры на состояние белков в органических средах

может оказать значительное влияние на практическое применение ферментативного катализа (например, в связи с известным феноменом высокой термостабильности свиной панкреатической липазы, суспендированной в органических растворителях [10]). Вместе с тем такое исследование тесно связано с фундаментальными вопросами, касающимися структуры белка в растворе и в твердом препарате, роли воды в организации белка, его термодинамической стабильности.

Традиционным и высокоинформативным методом изучения поведения белков при повышенных температурах в растворах является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [11, 12]. Значительно реже этот метод применяется при изучении систем, где белок находится в твердом состоянии [13 - 15].

В настоящей работе предпринята попытка изучения методом ДСК влияния природы органического растворителя на термостабильность суспендированного в нем белка – человеческого сывороточного альбумина (ЧСА), который был объектом предыдущих исследований термохимии образования белковых суспензий [5 - 8]. В качестве критерия термостабильности белкового препарата рассматривается отсутствие экстремумов на ДСК-термограмме суспендированного белка (зависимости “теплоемкость белка–температура”).

Можно полагать, что отсутствие экстремумов означает, что белок не теряет своих функциональных свойств (способность связывать лиганды, каталитическую активность и др.) в данном температурном интервале. Напротив, наличие на термограмме пиков, соответствующих выделению/поглощению тепла, может свидетельствовать о протекании процессов, изменяющих структуру белкового препарата.

В настоящее время также хорошо известно, что процессы адсорбции воды на белке, суспендированном в органических средах, оказывают существенное (если не определяющее) влияние на скорость ферментативных реакций [1, 16 - 19], их энантиоселективность [20], кинетику потери ферментативной активности при повышенных температурах [10], а также энтальпии образования суспензий [6 - 8]. Поэтому в данной работе изучалось поведение белковых препаратов как в сухих растворителях, так и в водно-органических смесях. Сами органические растворители подбирались так, чтобы составить ряд по их способности сольватировать воду и, следовательно, влиять на состояние гидратной оболочки белкового препарата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители (квалификации "ч.") очищали и осушали по методикам [21], *n*-гексан очищали перегонкой над натрием, бутанол-1 перегоняли над алкоголятом магния, 1,4-диоксан кипятили и перегоняли над натрием, ДМСО осушали над оксидом бария и окончательно очищали вакуумной фракционной перегонкой над гидридом кальция, пиридин осушали над щелочью и перегоняли над гидридом кальция. Остаточную влажность очищенных растворителей контролировали методом электрохимического титрования в среде отработанного реактива Фишера в соответствии с рекомендациями [22]; она составляла для *n*-гексана – 0.001 М, для бутанола-1 – 0.005 М, для 1,4-диоксана – 0.015 М, для пиридина – 0.12 М, для ДМСО – 0.3 М.

Препарат ЧСА фирмы "Reanal" (электрофретическая чистота 95%) использовали без дальнейшей очистки. Препарат содержал 12.3 мас. % воды (определяли на микротермоанализаторе "Setaram", исходя из потери массы протеина, выдерживаемого до постоянной массы при 298 К и давлении  $<3 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.). В ряде экспериментов использовали препарат ЧСА низкой влажности ( $<0.5$  мас. %), полученный высушиванием исходного препарата под вакуумом в этих же условиях.

Сопоставление термограмм препарата ЧСА "Reanal" на воздухе и в среде гексана с термограммами препарата ЧСА "Sigma" (A1887, влажность

9.3 мас. %) показало соответствие этих препаратов в условиях эксперимента.

Калориметрический эксперимент выполняли на существенно усовершенствованном приборе "DSC-111 Setaram".

В канал регистрации калориметрического сигнала и в канал регистрации текущей температуры были включены аналого-цифровые преобразователи, что позволило хранить и обрабатывать калориметрические данные на IBM-PC/XT-совместимом персональном компьютере. Модернизация прибора включала в себя также реализацию подачи на вход калориметрического усилителя с управляемого компьютером прецизионного цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) дополнительного сигнала компенсации. Этот сигнал подбирался по определенному алгоритму при сканировании пустой ячейки или ячейки с растворителем в предварительном эксперименте так, чтобы скомпенсировать возникающие вследствие неидеальности дифференциальной схемы начальные смещение и наклон базовой линии. Затем сигнал компенсации воспроизводился при сканировании исследуемого образца. Такая техника вычитания базовой линии позволила расширить реальный динамический диапазон калориметрического усилителя.

Применяемая в приборе классическая замкнутая схема терморегулятора, состоящая из измерительной термодары, программатора температуры, регулирующего усилителя и нагревательного элемента, была заменена оригинальной схемой управления нагревателем. В этой схеме напряжение на нагревателе в процессе сканирования рассчитывалось компьютером, исходя из температуры начала сканирования, скорости сканирования, времени, прошедшего с момента начала сканирования и температуры оболочки калориметрического блока, и задавалось при помощи прецизионного ЦАП. Такой подход при условии тщательного термостатирования оболочки калориметрического блока позволил значительно уменьшить колебания температуры калориметрического блока, не полностью подавляемые дифференциальной схемой калориметра, и, следовательно, повысить воспроизводимость базовой линии и увеличить чувствительность калориметра. Термостатирование внешней оболочки калориметра осуществляли термостатом "UT-4 ULTRATHERMOSTAT"; температуру оболочки поддерживали равной  $18 \pm 0.01^\circ\text{C}$ .

При проведении калориметрического эксперимента предварительно проводили сканирование пустой ячейки (при термосканировании белка в газовой фазе) или ячейки с растворителем (в экспериментах с органическими растворителями и водно-органическими смесями). Это позволяло скомпенсировать вклад как теплоем-

кости ячейки и растворителя, так и процессов, связанных с испарением растворителя в свободный объем ячейки. В ходе сканирования компьютером через определенные промежутки времени, с точностью до  $10^{-5}$  с, задаваемые внешним таймером, вычислялись, выдавались на ЦАП и заносились в файл на жестком магнитном диске значения напряжения на нагревателе и сигнала компенсации базовой линии. В дальнейшем при проведении эксперимента эти значения считывались из файла и выдавались в соответствующие моменты времени на ЦАП нагревателя и компенсатора базовой линии, что обеспечивало высокую воспроизводимость процесса сканирования.

Калибровку прибора проводили записью в исследуемом интервале температур термограммы навески корунда. Калибровочные коэффициенты вычислялись с использованием приведенной в [23] зависимости теплоемкости корунда от температуры. Для стандартизации прибора проводили определение энтальпии плавления навески нафталина квалификации "чистый для хроматографии"; значение энтальпии плавления соответствовало приведенному в [24].

Снятие ДСК-кривых (зависимостей "теплоемкость-температура") для суспензий проводили в герметично завинчивающейся титановой ячейке объемом ~120 мкл с тефлоновой герметизирующей прокладкой. Навеска образца составляла 5 - 8 мг, объем добавляемого органического растворителя - 50 мкл. В большинстве экспериментов ДСК-термограммы снимали в диапазоне 25 - 150°C со скоростью 3 К/мин. Следует отметить, что сканирование белка в герметично закрытой калориметрической ячейке с малым свободным объемом позволило практически полностью исключить вклад процессов десорбции воды из белкового препарата в объем газовой фазы.

Для оценки площадей пиков, соответствующих наблюдаемым тепловым эффектам, начало и конец эффекта, определяемые визуально при воспроизведении термограммы на мониторе компьютера, соединяли отрезком прямой. Площадь пика находили численным интегрированием. Воспроизводимость тепловых эффектов составляла 10%. Вследствие "размытости" тепловых эффектов, их взаимного наложения и незавершенности в исследуемом интервале температур однозначное определение базовой линии возможно не всегда. Поэтому в ряде случаев численные значения обсуждаемых тепловых эффектов не определяли, а проводили лишь качественное сопоставление полученных термограмм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены термограммы препарата ЧСА, контактирующего с газовой фазой (т.е. в отсутствие растворителя) и в среде инертного

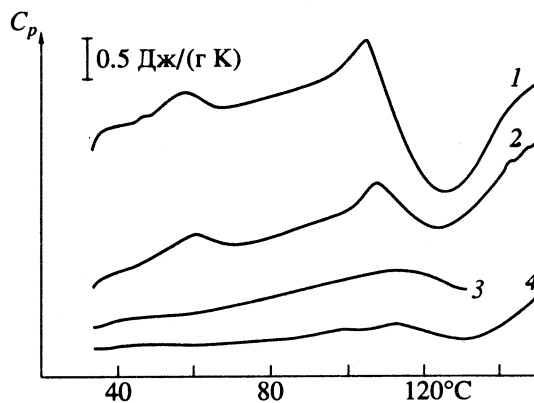


Рис. 1. ДСК-термограммы препарата ЧСА с влажностью 12.3 (1, 2) и <0.5% (3, 4), контактирующего с газовой фазой (1, 3) и в среде *n*-гексана (2, 4).

растворителя *n*-гексана. На термограмме препарата ЧСА с влажностью 12.3% (кривая 1) можно выделить следующие наиболее характерные детали: 1) эндотермический пик с максимумом при ~60°C и энтальпией соответствующего ему процесса  $\Delta H \sim 2$  Дж/г (в пересчете на безводный белок), по-видимому, он подобен известным денатурационным пикам, наблюдаемым в водных растворах ЧСА [25, 26]; 2) в области температур выше 90°C наблюдается комбинация из эндотермического пика и накладывающегося на него пика, соответствующего экзотермическому процессу с удельной теплотой ~20 Дж/г. Эндотермический пик, вероятно, также вызван денатурационными процессами (об экзотермическом эффекте см. ниже). Все процессы протекают необратимо и не наблюдаются при повторном сканировании.

При термосканировании высушенного препарата ЧСА эндотермические эффекты не наблюдаются, а экзотермический пик заметно редуцирован (рис. 1, кривая 3).

ДСК-термограммы ЧСА в среде *n*-гексана (рис. 1, кривые 2, 4) подобны термограммам белка в газовой фазе. По-видимому, присутствие инертного растворителя не оказывает существенного влияния на процессы, протекающие при нагревании белкового препарата. Кроме того, подобное соответствие означает, видимо, что при термосканировании ЧСА, контактирующего с газовой фазой, не протекают процессы с участием кислорода воздуха.

На термограммах препарата ЧСА в среде органических растворителей с умеренной гидрофильностью (бутанол-1, 1,4-диоксан) эндотермических эффектов не наблюдается. Вероятно, это является следствием десорбции воды из белкового препарата в объем органического растворителя, что производит такой же эффект,

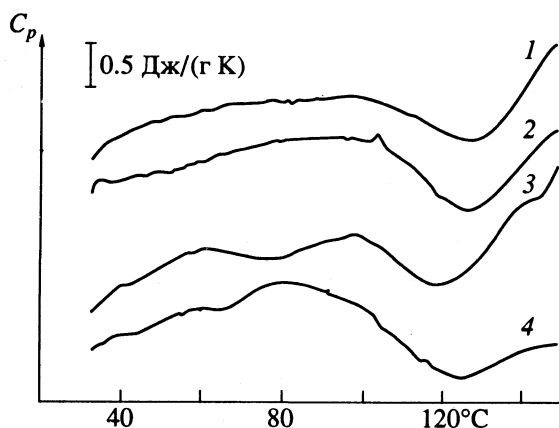


Рис. 2. ДСК-термограммы препарата ЧСА с влажностью 12.3% в среде 1,4-диоксана с исходным содержанием воды 0.015 (1) и 1 М (3), бутанола-1 с исходным содержанием воды 0.005 (2) и 1 М (4).

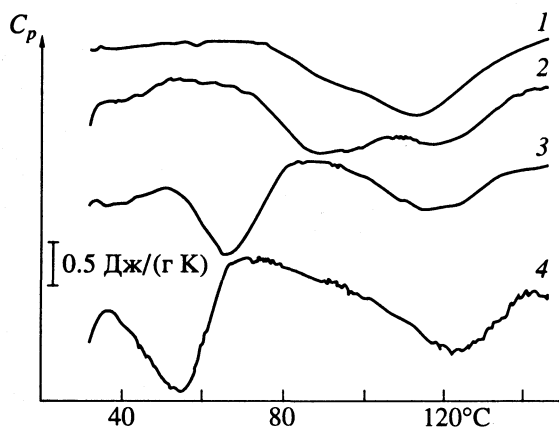


Рис. 3. ДСК-термограммы препарата ЧСА с влажностью 12.3% в среде пиридина с исходным содержанием воды 0.12 (1), 0.5 (2), 2 (3) и 4 М (4).

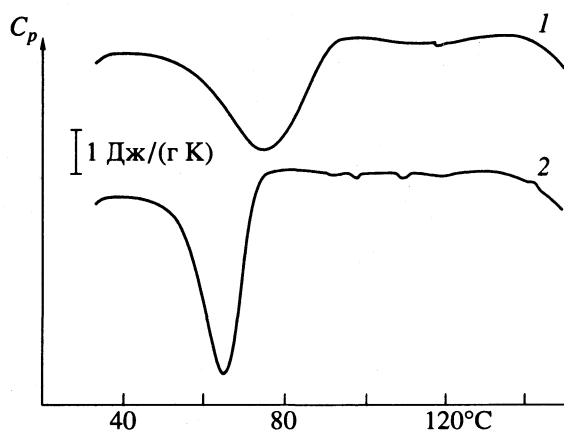


Рис. 4. ДСК-термограммы препарата ЧСА с влажностью 12.3 (1) и <0.5% (2) в среде ДМСО с исходным влажностью 0.3 М.

как и высушивание белка. Добавление в систему воды смещает сорбционное равновесие, и эндотермические эффекты вновь появляются на термограммах (рис. 2, кривые 3, 4). Проявление экзотермических пиков подобно наблюдаемому при термосканировании ЧСА в гексане (рис. 1, кривая 2).

При помещении ЧСА в среду растворителей, сильно сольватирующих воду (пиридин, ДМСО, рис. 3, 4), наблюдать явно выраженные эндотермические эффекты на ДСК-термограммах не удается, даже при увеличении количества воды в системе. Необходимо учесть, что рассмотренные органические растворители по способности сольватировать воду могут быть выстроены в следующий ряд (в скобках приведены значения энтальпии растворения воды при бесконечном разбавлении в соответствующем растворителе при 25°C, выраженные в кДж/моль): насыщенный углеводород (34.4 [27]) – 1,4-диоксан (6.2 [28]) – бутанол-1 (1.8 [29]) – пиридин (–1.9 [28]) – ДМСО (–5.4 [30]). Очевидно, существует обратная корреляция между способностью растворителя сольватировать воду и проявлением эндотермического пика на ДСК-термограмме ЧСА, суспендированного в органических средах.

Растворители, хорошо сольватирующие воду, существенно изменяют также характер проявления экзотермических пиков на ДСК-термограммах. На термограмме ЧСА в среде пиридина низкой влажности наблюдается экзотермический эффект с деформированным фронтом (рис. 3, кривая 1); при увеличении концентрации воды в пиридине до 0.5 М экзотермический эффект разделяется на два пика (рис. 3, кривая 2). Дальнейшее увеличение содержания воды в пиридине приводит к смещению нового калориметрического пика в область более низких температур и несколько изменяет энтальпию соответствующего процесса (при  $c_{H_2O} = 2$  М имеем  $t_{max} = 66^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -13$  Дж/г; при  $c_{H_2O} = 4$  М значение  $t_{max} = 55^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -18$  Дж/г) (рис. 3, кривые 3, 4). При помещении сухого препарата ЧСА в среду ДМСО ( $c_{H_2O} = 0.3$  М) на термограмме наблюдается один явно выраженный экзотермический пик (рис. 4, кривая 1,  $t_{max} = 75^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -45$  Дж/г). На термограмме препарата альбумина исходной влажности пик становится уже и смещается в область более низких температур (рис. 4, кривая 2,  $t_{max} = 65^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -48$  Дж/г).

Из рис. 3, 4 следует, что внесение препарата ЧСА в растворители высокой степени гидрофильности (пиридин, ДМСО), а также увеличение количества воды в системе сопровождается появлением на термограммах низкотемпературных экзотермических эффектов.

Очевидно, наличие пиков на различных ДСК-термограммах ЧСА (рис. 1 - 4), соответствующих экзотермическим тепловым эффектам, означает, что нагревание инициирует процессы, по отношению к которым белковый препарат при комнатной температуре неравновесен. Однако экзотермические процессы, протекающие в ЧСА, суспендированном во влажных ДМСО и пиридине, наблюдаются в относительно мягких для белка условиях ( $t < 70^\circ\text{C}$ ), поэтому можно полагать, что они не связаны с термической деструкцией молекул белка (или другими процессами, идущими с участием ЧСА и сопровождающимися разрывом химических связей). Следовательно, по крайней мере, в среде этих растворителей инициируемые температурой процессы могут отражать структурные изменения неравновесного белкового препарата.

В настоящее время трудно однозначно ответить на вопрос, насколько общей является природа экзотермических процессов (и неравновесность препарата ЧСА) в различных условиях. Вместе с тем на термограммах ЧСА в среде ДМСО (рис. 4, кривые 1, 2) отсутствует экзотермический эффект при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ , присутствующий на ДСК-термограммах в других системах (рис. 1 - 3), а в среде пиридина (рис. 3) выделяется из высокотемпературного экзотермического пика низкотемпературная составляющая. Поэтому не исключено, что соответствующий экзотермический процесс, протекающий при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  и наблюдаемый на различных термограммах (рис. 1 - 3), также не связан с термической деструкцией белка, а обусловлен перестройкой неравновесной белковой структуры. Последний процесс, наряду с термической денатурацией, способен во многом определять поведение белков в среде органических растворителей при повышенных температурах, что может оказаться существенным для изучения реакций ферментативного катализа в неводных средах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klibanov A.M.* // Trends Biochem. Sci. 1989. V. 14. № 4. P. 141.
2. *Халгаиш Я.* Биокатализаторы в органическом синтезе. М.: Мир, 1991. 204 с.
3. *Chen C.S., Sih C.J.* // Angew. Chem. 1989. V. 101. S. 711.
4. *Klibanov A.M.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 1. P. 114.
5. *Борисовер М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 3130.
6. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1993. V. 6. P. 251.
7. *Борисовер М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
8. *Борисовер М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Тез. докл. I Украинско-Польского симп. по водородной связи. Киев, 1992. С. 42.
9. *Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 209 - 215.
10. *Zaks A., Klibanov A.M.* // Sci. 1984. V. 224. P. 81.
11. *Privalov P.L.* // Adv. Prot. Chem. 1979. V. 33. P. 167.
12. *Privalov P.L., Plotnikov V.V.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 139. P. 257.
13. *Рапли Дж., Янг П., Толлин Г.* // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 114.
14. *Pineri M.H., Escoubes M., Roche G.* // Biopolymers. 1978. V. 17. P. 2799.
15. *Церетели Г.И., Смирнова О.И.* // Биофизика. 1990. Т. 35. № 2. С. 217.
16. *Zaks A., Klibanov A.M.* // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. № 17. P. 8017.
17. *Goldberg M., Thomas D., Legoy M.-D.* // Eur. J. Biochem. 1990. V. 190. № 3. P. 603.
18. *Cerovskii V.* // Biotechnol. Lett. 1990. V. 12. № 12. P. 899.
19. *Yamane T., Kojima Y., Ichiryu T. et al.* // Biotechnol. and Bioeng. 1989. V. 34. P. 838.
20. *Fitzpatrick P.A., Klibanov A.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 8. P. 3166.
21. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
22. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977.
23. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. С. 75.
24. *Acree W.E.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 189. № 1. P. 37.
25. *Тиктопуло Е.И., Привалов П.Л., Борисенко С.Н., Троицкий Г.В.* // Молекуляр. биология. 1985. Т. 19. № 4. С. 1072.
26. *Степура И.И., Лапишина Е.А., Чайковская Н.А.* // Там же. 1991. Т. 25. № 2. С. 337.
27. *Nilsson S.-O.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 9. P. 877.
28. *Соломонов Б.Н., Борисовер М.Д., Коновалова Л.К. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 6. С. 1345.
29. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 114.
30. *Cox B.G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1973. № 5. P. 607.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 577.323

### ИЕРАРХИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДНК

© 1995 г. Л. В. Якушевич

*Российская академия наук, Институт биофизики клетки, Пущино*

Собраны и систематизированы основные теоретические модели, имитирующие внутреннюю подвижность молекулы ДНК. Показано, что они могут быть расположены в порядке возрастания сложности и образовывать иерархию. Обсуждены условия применимости моделей различных уровней иерархической лестницы и взаимоотношения между ними.

В исследованиях конформационной подвижности молекулы ДНК широко применяется метод, основанный на построении математических моделей внутренней динамики ДНК и изучении с помощью этих моделей динамических механизмов функционирования молекулы. Такой подход активно развивался в последние годы и привел к появлению большого числа разнообразных динамических моделей: континуальные [1, 2] и дискретные [3 - 6], спиральные [2, 7, 8] и игнорирующие спиральную структуру молекулы [1, 9, 10], имитирующие движение каждого или почти каждого атома молекулы [11 - 14] и имитирующие движения только основных субъединиц (оснований, сахаров и фосфатов) [15] линейные (или гармонические) [2, 3, 5, 6] и учитывающие нелинейные (или ангармонические) эффекты [9, 10, 16 - 21], однородные [1 - 3, 8 - 11, 16 - 20] и учитывающие наличие последовательности оснований [11 - 14, 22 - 23].

И хотя все указанные модели описывают один и тот же объект, тем не менее зачастую они существенно отличаются друг от друга как по количеству используемых дифференциальных уравнений движения, так и по их виду. Причины отличий довольно очевидны. Одна из них заключается в использовании различной степени точности описания внутренней подвижности молекулы ДНК, вторая – в использовании различных критериев отбора наиболее важных в функциональном отношении движений (см. данные по классификации внутренних движений ДНК в работах [24 - 27]). Однако понимание причин все же не устраняет ощущения некоторого хаоса в “мире” динамических моделей. В настоящей работе мы делаем попытку систематизировать основные динамические модели ДНК и показать, что существует определенный порядок или иерархия среди этих моделей.

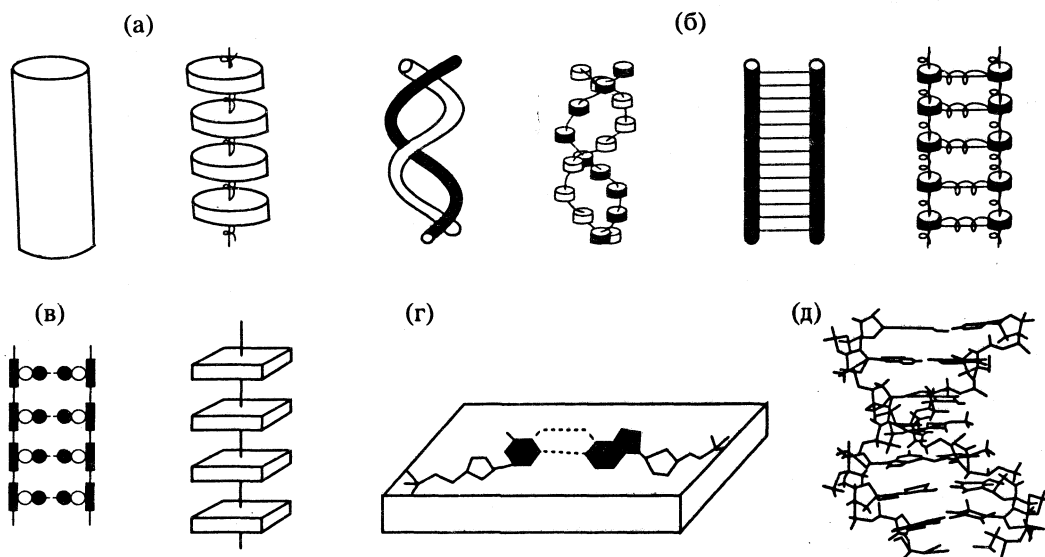
### МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ИЕРАРХИИ

Чтобы выстроить иерархию динамических моделей ДНК, необходимо расположить их в порядке возрастания сложности. Для построения такого ряда воспользуемся общим свойством, характерным для всех динамических систем. Оно заключается в существовании тесной связи между структурой и внутренней динамикой, так что любое изменение структуры той или иной системы приводит к изменению ее динамики. Учет этого свойства позволяет применить следующий подход: выстроить сначала соответствующий ряд для структурных моделей ДНК, что является значительно более простой задачей, а затем для каждого члена ряда найти соответствующие динамические модели (или дифференциальные уравнения, описывающие внутреннюю подвижность модели ДНК). Полученное расположение динамических моделей автоматически будет образовывать ряд, организованный в порядке возрастания сложности, и таким образом поставленная задача будет решена.

Для упрощения описанной выше процедуры мы не будем рассматривать все члены каждого из рядов. Вместо этого мы объединим их в несколько основных групп, и ограничимся рассмотрением только основных представителей каждой группы. Будем называть такие группы уровнями иерархии.

### ИЕРАРХИЯ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ДНК

Начнем построение ряда с самой простой модели ДНК, которая представляет собой обыкновенный эластичный стержень с круговым сечением [28]. Дискретным аналогом данной модели является цепочка из связанных друг с другом бусинок (или дисков), причем каждой бусинке соответствует одна или несколько нуклеотидных пар. Обе модели широко используются при изучении суперспиральных свойств молекулы (см., например, [29]), при интерпретации экспериментальных данных по флуоресцентной деполаризации



Иерархия структурных моделей ДНК; основные модели первого (а), второго (б), третьего (в), четвертого (г) и пятого (д) уровней.

(см., например, [1]) и т.д. Отнесем эти модели к первому уровню структурной иерархии (рисунок, а).

К следующей (второй) группе отнесем несколько более сложные модели ДНК. Одна из таких моделей рассматривалась в работе [8]. Она состоит из двух эластичных нитей, слабо взаимодействующих между собой, причем каждая из нитей имитирует только одну из полинуклеотидных цепей ДНК. К этой же группе моделей можно отнести дискретный аналог модели, состоящий из двух цепочек бусинок (или дисков), свернутых в двойную спираль. В приложениях часто используют более простые варианты указанных двух моделей. В одном из них предполагается, что модель состоит из двух выпрямленных эластичных стержней, слабо взаимодействующих между собой, в другом – модель состоит из двух выпрямленных цепочек бусинок, связанных друг с другом поперечными и продольными пружинками [10, 16, 17, 19, 20]. Отнесем указанные четыре модели ко второму уровню иерархии (рисунок, б).

Можно предположить, что следующую (третью) по сложности группу моделей будут образовывать модели, которые учитывают не только двухцепочечный характер структуры ДНК, но и наличие в каждой из цепочек трех основных субъединиц: оснований, сахаров и фосфатных групп [15]. Обычно полагают, что в таких моделях связи между атомами внутри субъединиц являются прочными, а связи между субъединицами – слабыми. Простой вариант такой модели, игнорирующий спиральный характер структуры ДНК, показан на рисунке, в.

К четвертой группе моделей отнесем так называемые решеточные модели [30], в которых

группа атомов, входящих в состав одной нуклеотидной пары, образует кристаллическую ячейку, периодически повторяющуюся вдоль молекулы ДНК. Одна из возможных моделей этой группы показана на рисунке, г.

Наконец, предположим, что пятую группу моделей составляют наиболее точные структуры ДНК, учитывающие пространственное положение каждого атома молекулы [11 - 14]. Данная группа завершает построение иерархии структурных моделей (рисунок, д). Отметим, однако, что число уровней в иерархической лестнице не обязательно должно равняться пяти. В данном случае оно полностью определялось выбором автора, разбившего множество существующих структурных моделей ДНК на пять основных групп.

## ИЕРАРХИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДНК

Чтобы совершить плавный переход от структурных моделей к динамическим, воспользуемся следующим приемом. Предположим, что рассмотренные выше модели не являются больше статическими, т.е. предположим, что основные структурные элементы моделей могут совершать разнообразные движения: колебания, продольные и поперечные смещения, вращательные движения и т.д. Каждое из этих движений может быть описано соответствующим дифференциальным уравнением, а модель в целом – соответствующей системой дифференциальных уравнений. Таким образом, вместо множества структурных моделей мы получим множество систем динамических уравнений, которые, как легко видеть,

автоматически оказываются выстроенными в порядке возрастания сложности, образуя пятиступенчатую иерархию.

Проиллюстрируем указанный прием несколькими простыми примерами.

#### *Динамическая модель первого уровня иерархии*

В соответствии с описанным выше алгоритмом, начнем с простейшей структурной модели ДНК, представляющей собой однородный тонкий эластичный стержень с круговым сечением. В линейном приближении эта модель достаточно хорошо исследована [28]. Известно, что она допускает три основных типа внутренних движений: продольные смещения (stretching), вращательные или торсионные движения (twisting) и поперечные смещения (bending). Соответствующие дифференциальные уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \rho u_{tt} &= Y u_{zz}, \\ i \phi_{tt} &= C \phi_{zz}, \\ S \rho y_{tt} &= -B y_{zzzz}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $u(z, t)$ ,  $\phi(z, t)$  и  $y(z, t)$  – продольные, угловые и поперечные смещения стержня в окрестности точки  $z$  в момент времени  $t$ ;  $\rho$ ,  $i$  и  $S$  – плотность, момент инерции на единицу длины и площадь поперечного сечения, соответственно;  $Y$ ,  $C$  и  $B$  – модуль Юнга, продольный и изгибный коэффициенты жесткости.

Легко проверить, что решениями уравнений (1) являются обычные волны

$$\begin{aligned} u &= u_0 \exp [i (qz - \omega_1 t)], \\ \phi &= \phi_0 \exp [i (qz - \omega_2 t)], \\ y &= y_0 \exp [i (qz - \omega_3 t)], \end{aligned} \quad (2)$$

с частотами, зависящими от волнового вектора согласно следующим простым соотношениям

$$\begin{aligned} \omega_1 &= (Y/\rho)^{1/2} q, & \omega_2 &= (C/i)^{1/2} q, \\ \omega_3 &= (B/\rho S)^{1/2} q^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Скорости полученных выше продольных, торсионных и изгибных волн могут быть легко вычислены дифференцированием формул (3) по переменной  $q$

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{\partial \omega_1}{\partial q} = (Y/\rho)^{1/2}, & v_2 &= \frac{\partial \omega_2}{\partial q} = (C/i)^{1/2}, \\ v_3 &= \frac{\partial \omega_3}{\partial q} = (4B/\rho S)^{1/2} q, \end{aligned} \quad (4)$$

а спектр колебаний ДНК, вычисленный в рамках такой простой модели, будет состоять только из трех (акустических) ветвей.

Напомним, что такие простые и ясные результаты удастся получить только в линейном приближении, так как в данном приближении внутренние движения в ДНК можно рассматривать как независимые. Однако линейное приближение справедливо лишь при условии малости амплитуд внутренних движений ДНК, и снятие этого условия автоматически приводит к необходимости рассмотрения нелинейной задачи, в которой внутренние движения оказываются связанными друг с другом. При этом сложность задачи резко увеличивается и, насколько нам известно, в общем виде такую задачу пока никому не удалось решить. Исследованы только три частных случая: задача о распространении продольных нелинейных волн [31], задача о распространении нелинейных изгибных волн [32] и задача о распространении нелинейных поперечных и продольных волн (с учетом взаимодействия между поперечными и продольными смещениями) [33].

Отметим также, что динамическая модель, описываемая уравнениями (1), содержит еще ряд ограничений: 1) она однородна, в то время как ДНК является существенно неоднородной системой; 2) она идеальна, т.е. в ней не учитываются эффекты диссипации; 3) она представляет собой изолированную систему, т.е. не учитывает взаимодействия с окружающей средой. Однако трудности, связанные со снятием каждого из указанных ограничений, не представляются непреодолимыми, так как имеются примеры успешного решения аналогичных проблем в теории твердого тела и в теории полимеров.

#### *Динамическая модель второго уровня иерархии*

Рассмотрим простую версию модели второго уровня структурной иерархии, состоящую из двух выпрямленных тонких эластичных стержней, слабо взаимодействующих друг с другом. Сравнивая ее с предыдущим примером, можно предположить, что она будет описываться удвоенным количеством уравнений типа (1) с дополнительными слагаемыми, имитирующими слабое взаимодействие между стержнями. В линейном приближении такая система из шести уравнений распадется на три независимых подсистемы из двух уравнений каждая.

Для примера выпишем одну из трех подсистем, имитирующую торсионные движения тонких эластичных стержней. Она была получена в одной из наших работ [10]. При ее выводе использовался следующий стандартный прием. Сначала был рассмотрен дискретный аналог модели, а затем был совершен переход к континуальному



пределу. Уравнения движения для дискретного аналога модели имеют вид

$$\begin{aligned} I\ddot{\varphi}_n^{(1)} &= K(\varphi_{n+1}^{(1)} - 2\varphi_n^{(1)} + \varphi_{n-1}^{(1)}) - kR^2(\varphi_n^{(1)} - \varphi_n^{(2)}), \\ I\ddot{\varphi}_n^{(2)} &= K(\varphi_{n+1}^{(2)} - 2\varphi_n^{(2)} + \varphi_{n-1}^{(2)}) - kR^2(\varphi_n^{(2)} - \varphi_n^{(1)}). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\varphi_n^{(i)}$  – угловое смещение  $n$ -го диска  $i$ -й цепи ( $i = 1, 2$ );  $I$  и  $R$  – момент инерции и радиус дисков;  $a$  – расстояние между соседними дисками в каждой из цепочек;  $K$  и  $k$  – жесткости продольных и поперечных пружинок. Переходя в (5) к непрерывному пределу, получим уравнения движения для континуальной модели:

$$\begin{aligned} I\varphi''^{(1)} &= Ka^2\varphi_{zz}^{(1)} - kR^2(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)}), \\ I\varphi''^{(2)} &= Ka^2\varphi_{zz}^{(2)} - kR^2(\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)}). \end{aligned} \quad (6)$$

Решениями уравнений (6) являются обычные волны:

$$\begin{aligned} \varphi^{(1)}(z, t) &= \varphi_0^{(1)} \exp[i(qz - \omega^{(1)}t)], \\ \varphi^{(2)}(z, t) &= \varphi_0^{(2)} \exp[i(qz - \omega^{(2)}t)], \end{aligned} \quad (7)$$

с частотами  $\omega^{(i)}$ , зависящими от волнового вектора  $q$  в соответствии с формулами

$$\begin{aligned} \omega^{(1)}(q) &= (Ka^2/I)^{1/2}q, \\ \omega^{(2)}(q) &= (2kR^2 + Ka^2q^2)^{1/2}/I^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

В результате, в спектре торсионных колебаний ДНК вместо одной (акустической) появляются две ветви, отвечающие акустическим и оптическим колебаниям.

Напомним, что полученный результат относится лишь к одной из трех подсистем. Для полной модельной системы, состоящей из шести уравнений движения, результирующий спектр, как легко видеть, будет состоять из шести ветвей: трех акустических и трех оптических. Отметим также, что такие простые результаты удается получить только в линейном приближении. В нелинейном приближении решить задачу пока не удается, поэтому авторы обычно ограничиваются исследованием отдельных подсистем. Так, в серии работ [10, 16 - 19] рассматривалась подсистема нелинейных уравнений, описывающих торсионные движения, а в работе [34] рассматривались только поперечные движения. Однако такое независимое рассмотрение отдельных подсистем не совсем корректно, так как в нелинейном приближении внутренние движения не являются независимыми. Попытки учесть некоторые взаимодействия между внутренними движениями предпринимались в работах [35 - 37], однако полная задача еще никем не рассматривалась.

Модель (6) имеет ряд ограничений такого же типа, что и ограничения, обсуждавшиеся в преды-

дущем примере, а именно, однородность, идеальность и изолированность модельной системы. Кроме того, рассматриваемая модель имеет еще одно существенное ограничение: она не учитывает спирального характера структуры ДНК. Каким образом это ограничение может быть снято, показано в работе [8].

#### Динамические модели третьего уровня иерархии

Подвижность моделей третьего уровня иерархии может быть описана как твердотельные движения основных структурных субъединиц ДНК. При этом предполагается, что связи между отдельными субъединицами слабые и мягкие, а связи между атомами внутри субъединиц прочные и жесткие. Единственное исключение, которое обычно допускается в этих моделях, связано с учетом внутренней подвижности сахаров, обусловленной существованием двух конформационных состояний:  $C'$ -эндо и  $C'$ -экзо.

Легко подсчитать количество уравнений, необходимое для описания такой модели. Действительно, учтем, что каждая субъединица (как и любое твердое тело) имеет шесть степеней свободы. Умножим это число на количество субъединиц в одном нуклеотиде, равное трем, и на число цепей в ДНК, равное двум. В результате получим, что число уравнений, необходимых для описания динамической модели, равно 36. Если добавить еще и возможность существования двух конформационных состояний сахаров, то число уравнений увеличится до 38.

Такое большое число уравнений делает задачу трудноразрешимой. Однако оно может быть существенно уменьшено, если ограничиться моделированием не всех, а только наиболее важных в функциональном отношении движений. Чтобы пояснить, как отбираются такие движения, рассмотрим в качестве примера задачу о раскрытии пары оснований. Это довольно сложное движение, однако в первом приближении можно предположить, что основной вклад в указанное движение будут вносить вращательные движения оснований вокруг сахарофосфатного остова. Тогда описание динамики можно ограничить только двумя уравнениями для двух переменных ( $\varphi^{(1)}$ ,  $\varphi^{(2)}$ ), описывающих угловые повороты оснований. Более точное рассмотрение задачи потребует учета вклада поперечных смещений нуклеотидов ( $Y^{(1)}$ ,  $Y^{(2)}$ ), что приведет к увеличению числа уравнений от 2 до 4. Дальнейшее уточнение модели приведет к еще большему увеличению числа уравнений. В пределе получим систему из 38 уравнений.

Приведем ниже несколько примеров отбора наиболее значимых движений, использованных разными авторами. Так, для описания общей картины низкочастотной динамики ДНК, Волков и

Косевич [38] сочли необходимым использовать восемь уравнений, описывающих поперечные смещения нуклеотидов ( $X^{(i)}$ ,  $Y^{(i)}$ ), торсионные движения нуклеозидов ( $\theta^{(i)}$ ) и внутринуклеозидные смещения ( $\rho^{(i)}$ ), связанные с изменением конформации сахаров, ( $i = 1, 2$ ). Однако для описания А–В-переходов в ДНК авторы [39] ограничились использованием лишь шести уравнений. Два из них описывают продольные смещения нуклеотидных групп ( $Z^{(i)}$ ), два других – изменения конформационных состояний сахаров ( $P^{(i)}$ ), а еще два – вращательные движения оснований ( $\Psi^{(i)}$ ), ( $i = 1, 2$ ). В работе [18] общее количество уравнений было уменьшено до четырех, а в работе [40] – до одного.

Мы видим, что использование различных аппроксимаций приводит к довольно большому разнообразию динамических моделей. Тем не менее, учитывая общие характерные свойства моделей, можно отнести их к одному (третьему) уровню динамической иерархии.

#### Динамические модели четвертого и пятого уровней

Четвертый уровень структурной иерархии образует группа решеточных моделей ДНК. Поэтому для конструирования соответствующих динамических моделей достаточно написать уравнения движения только для атомов, составляющих решеточную ячейку. Если учесть, что каждый атом имеет три степени свободы, а число атомов в ячейке достигает нескольких десятков, то становится очевидным, что общее число уравнений резко возрастет даже по сравнению с предыдущим примером, и задача становится еще более трудоемкой. Тем не менее, с привлечением компьютерной техники задачи такого типа удается решать в линейном (гармоническом) приближении [5, 6, 41] и получать сложные спектры ДНК, содержащие множество ветвей [30, 42].

Очевидно также, что сложность динамических моделей пятого уровня еще на порядок выше, и моделирование их возможно только с использованием мощных компьютеров [11 - 14].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, описаны и систематизированы основные структурные и динамические модели ДНК. Обсуждены ограничения, связанные с их использованием и показано существование внутренней связи (иерархии) между моделями.

Построенная иерархия состоит из пяти уровней. Первый уровень иерархии образуют простейшая модель ДНК в виде однородного тонкого эластичного стержня с круговым сечением и ее дискретный аналог. Эта группа, однако, может быть расширена путем включения различных модификаций указанных двух моделей, учитываю-

щих неоднородность, неидеальность и неизолированность ДНК. Второй уровень иерархии образуют модель из двух тонких эластичных стержней, ее дискретный аналог и различные их модификации, учитывающие или игнорирующие спиральный характер, неоднородность, неидеальность и неизолированность молекулы ДНК. Третий уровень иерархии образуют модели, учитывающие движения трех основных структурных субъединиц в составе каждой из цепей ДНК, а также различные их модификации. Четвертый уровень иерархии образуют решеточные модели, а пятый – максимально точные модели ДНК.

Полученные результаты могут оказаться полезными для исследователей, занимающихся моделированием внутренней подвижности ДНК и выяснением ее роли в функционировании молекулы. Чтобы проиллюстрировать это утверждение, рассмотрим следующий простой пример. Предположим, что мы занимаемся проблемой белок-нуклеинового узнавания. Предположим далее, что в сложном процессе белок-нуклеинового узнавания нас более всего интересует стадия, связанная с расплетанием двойной спирали ДНК. Какая из математических моделей наиболее пригодна для изучения данного вопроса? Начнем с моделей первого уровня. Очевидно, что они не годятся, так как не учитывают наличия двух цепей в ДНК и, следовательно, не могут моделировать процесс расплетания. Модели второго уровня лучше подходят, и соответствующая система из шести дифференциальных уравнений вполне может быть использована для изучения процесса расплетания, но только в первом приближении. В том случае, если мы захотим сделать математическое описание процесса более точным, придется перейти к использованию моделей третьего уровня иерархии и т.д. Таким образом, используя выстроенную выше систематику, можно довольно легко и быстро подобрать адекватное математическое описание процесса. Справедливо также и обратное: встретившись с той или иной математической моделью динамики ДНК, можно легко оценить, к какому уровню иерархии она относится, и следовательно, определить, каковы ее возможности и ограничения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barkley M.D., Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 6. P. 2991.
2. Chou K.C., Maggiora G.M., Mao B. // Biophys. J. 1989. V. 56. № 2. P. 295.
3. Allison S.A., Schurr J.N. // Chem. Phys. 1979. V. 41. № 1. P. 35.
4. Robinson B.H., Forgaes G., Dalton L.R., Frisch H.L. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 9. P. 4688.
5. Eyster J.M., Prohofskey E.W. // Biopolymers. 1974. V. 13. № 12. P. 2505.

6. *Eyster J.M., Prohofsky E.W.* // *Ibid.* 1974. V. 13. № 12. P. 2527.
7. *Lindsay S.M., Powell J.* // *Structure and Dynamics: Nucleic Acids and Proteins* / Ed. by E. Clement and R.H. Sarma. N.Y.: Adenina Press, 1983. P. 241.
8. *Gaeta G.* // *Phys. Lett.* 1990. V. A143. № 4/5. P. 227.
9. *Englander S.W., Kallenbach N.R., Heeger A.J. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1980. V. 77. № 12. P. 7222.
10. *Yakushevich L.V.* // *Phys. Lett.* 1989. V. A136. № 7/8. P. 413.
11. *Levitt M.* // *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 1983. V. 47. P. 251.
12. *Tidor B., Irikura K.K., Brooks B.R., Karplus M.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 1983. V. 1. № 1. P. 231.
13. *Singh U.C., Weiner S.J., Kollman P.A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1985. V. 82. № 3. P. 755.
14. *Seibel G.L., Singh U.C., Kollman P.A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1985. V. 82. № 19. P. 6537.
15. *Saxena V.K., Van Zandt L.L., Schroll W.K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 164. № 1. P. 82.
16. *Yomosa S.* // *Phys. Rev.* 1984. V. A30. № 2. P. 474.
17. *Homma S., Takeno S.* // *Prog. Theor. Phys.* 1984. V. 73. № 4. P. 679.
18. *Volkov S.N.* // *J. Theor. Biol.* 1989. V. 143. № 4. P. 485.
19. *Fedyanin V.K., Lisy V.* // *Studia Biophys.* 1986. V. 116. № 1. P. 65.
20. *Zhang Ch.-T.* // *Phys. Rev.* 1987. V. A35. № 2. P. 886.
21. *Muto V., Halding J., Christiansen P.L., Scott A.C.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 1988. V. 5. № 4. P. 873.
22. *Yakushevich L.V.* // *Studia Biophys.* 1987. B. 121. № 3. S. 201.
23. *Salerno M.* // *Phys. Rev.* 1991. V. A44. № 8. P. 5292.
24. *Якушевич Л.В.* // *Молекуляр. биология.* 1989. Т. 23. № 3. С. 652.
25. *Fritzsche H.* // *Comm. Mol. Cell. Biophys.* 1982. V. 1. № 5. P. 326.
26. *McClure W.R.* // *Ann. Rev. Biochem.* 1985. V. 54. P. 171.
27. *McCammon J.A., Harvey S.C.* *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids.* C.: Cambridge University Press, 1987. 234 p.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теория упругости.* 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1965. 202 с.
29. *Wadati M., Tsuru H.* // *Physica.* 1986. V. D21. № 2/3. P. 213.
30. *Girirajan K.C., Young L., Prohofsky E.W.* // *Biopolymers.* 1989. V. 20. № 11. P. 1841.
31. *Muto V., Scott A.C., Christiansen P.L.* // *J. Phys.* 1989. V. 50. № 3. P. C3 - 217.
32. *Ichikawa Y.H., Konno K., Wadati M.* // *J. Phys. Soc. Jap.* 1981. V. 50. № 5. P. 1799.
33. *Christiansen P.L., Lomdahl P.S., Muto V.* // *Nonlinearity.* 1990. V. 1. P. 477.
34. *Peyrard V., Bishop A.R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. № 23. P. 2755.
35. *Zhang Ch.-T.* // *Phys. Rev.* 1989. V. A40. № 4. P. 2148.
36. *Xiao J.-X., Lin J.-T., Zhang G.-X.* // *J. Phys.* 1987. V. A20. № 9. P. 2425.
37. *Muto V., Lomdahl P.S., Christiansen P.L.* // *Phys. Rev.* V. A42. № 12. P. 7452.
38. *Volkov S.N., Kosevich A.M.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* V. 8. № 5. P. 1069.
39. *Krumhansl J.A., Alexander D.M.* // *Structure and Dynamics: Nucleic Acids and Proteins* / Ed. by E. Clementi and R.H. Sarma. N.Y.: Adenina Press, 1983. P. 61.
40. *Khan A., Bhaumik K.D., Dutta-Roy B.* // *Bull. Math. Biol.* 1985. V. 47. № 6. P. 783.
41. *Mei W.N., Kohli M., Prohofski E.W., Van Zandt L.L.* // *Biopolymers.* 1981. V. 20. № 4. P. 833.
42. *Powell J.W., Edwards G.S., Genzel L. et al.* // *Phys. Rev.* 1987. V. A35. № 9. P. 3929.

УДК 539.196.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАЗИУПРУГОГО КОЭФФИЦИЕНТА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АССОЦИАТАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 1995 г. Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер

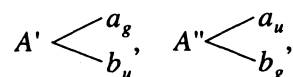
*Институт точной механики и оптики, Санкт-Петербург*

Изучены ИК- и КР-спектроскопические проявления межмолекулярного резонансного взаимодействия между С=О-группами молекул карбоновых кислот в центросимметричных димерах с Н-связью. С использованием метода парциальных осцилляторов получены значения квазиупругих коэффициентов межмолекулярного взаимодействия в простейших водородно-связанных комплексах исследуемых объектов в различных агрегатных состояниях.

Хорошо известно, что молекулы карбоновых кислот в конденсированном состоянии ассоциированы посредством водородной связи (ВС)  $-\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-$  [1]. Ранее в литературе были подробно проанализированы изменения параметров полос групп С=О и О-Н в колебательных спектрах при образовании ВС [2]. В результате были установлены общие закономерности поведения частот  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{O}-\text{H})$  в зависимости от агрегатного состояния вещества, природы растворителя, концентрации и характера заместителя в молекулах [3]. Среди них можно отметить такие, как понижение частоты валентных колебаний гидроксильной  $\nu(\text{O}-\text{H})$  и карбонильной  $\nu(\text{C}=\text{O})$  групп, усиление интенсивностей соответствующих полос, их уширение и т.д. [4]. Несмотря на обширный полученный материал, исследования межмолекулярной ВС спектроскопическими методами в настоящее время интенсивно продолжаются. Это обусловлено необходимостью создания полной и строгой теории ВС, позволяющей описать многообразные проявления межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах.

Образование ВС оказывает существенное влияние на параметры отдельных полос колебательного спектра веществ [5]. Например, в области  $1650 - 1750 \text{ см}^{-1}$  в ИК- и КР-спектрах карбоновых кислот в жидком и кристаллическом состояниях наблюдается несколько полос, относящихся к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в различных водородно-связанных комплексах, среди которых присутствуют центросимметричные димеры. В этом случае межмолекулярная ВС относительно мономера  $\text{RCOOH}$  является внутримолекулярной относительно димера  $(\text{RCOOH})_2$  [6]. Активности полос  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в спектре димера симметрии  $C_{2h}$ , согласно альтернативному правилу отбора для симметричных и антисимметричных форм колебаний, различны. С образованием водородных мостиков в

димере  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$  создается связь между идентичными осцилляторами, в роли которых от каждой молекулы в равной степени выступают как карбонильные, так и гидроксильные группы. Рассматривая карбонильные группы в качестве осцилляторов, взаимодействующих через ВС в хелатном цикле, можно заключить, что образование димеров приведет к расщеплению полос колебаний мономеров на две компоненты



причем антисимметричные колебания относительно центра инверсии будут активны в ИК-спектре, а симметричные – в спектре КР.

Проявление резонансного расщепления вследствие взаимодействия в кольце димера двух гидроксильных групп при интерпретации спектра уксусной кислоты обсуждалось ранее в [7]. Однако эта попытка оказалась неудачной вследствие ошибочного отнесения полос в области  $2900 - 3100 \text{ см}^{-1}$ , где кроме смещенных полос  $\nu(\text{O}-\text{H})$  проявляются полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}-\text{H})$  [8]. Известны примеры, когда наряду со спектроскопическими проявлениям ВС в области частот колебаний донорно-акцепторных групп, данный вид межмолекулярного взаимодействия оказывает влияние на колебания других связей молекул. Как отмечалось в работе [9], особенно сильно при этом изменяются силовые постоянные связей, если во взаимодействии участвует  $\pi$ -электронная система.

В литературе вопрос о взаимодействии групп, участвующих в ВС, обсуждается в связи с причинами, вызывающими понижение отношения  $\nu(\text{O}-\text{H})/\nu(\text{O}-\text{D})$  с увеличением силы ВС [10]. Изучая причины смещения частоты гидроксильной группы при образовании ВС, авторы [10] приходят к выводу, что непосредственное взаимодей-

Кислота	Формула	$\nu_{as}(C=O)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_s(C=O)$ , см <sup>-1</sup>	$2\alpha \times 10^{-6}$ , см <sup>-2</sup>	$\frac{\alpha_{T_1}}{\alpha_{T_2}}$	$\frac{T_2}{T_1}$
Бензойная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	1697	1648	0.16	1.33	1.33
о-Толуиловая	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> COOH	1704	1646	0.19	1.26	1.23
м-Толуиловая	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> COOH	1697	1645	0.17	1.55	1.4
Пентафтор-бензойная	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COOH	1723*	1655*	0.23	–	–
Пропионовая	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	1720	1664	0.19	–	–
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	1725	1655	0.24	–	–

\* Кристаллическое состояние, в остальных случаях – жидкое.

стве мод А–Н и А...В в комплексе А–Н...В дает вклад в смещение частоты колебаний А–Н. Согласно оценкам [11], даже для сравнительно слабых ВС вклад взаимодействия мод в смещение частоты может составлять до 30%. В свете представлений о взаимодействии мод при образовании ВС, частотное расщепление между полосами антисимметричных валентных колебаний  $\nu_{as}(C=O)$  (ИК) и симметричных  $\nu_s(C=O)$  (КР) в центросимметричном димере карбоновых кислот, на наш взгляд, можно рассматривать как проявление резонансного взаимодействия между двумя связанными парциальными осцилляторами C=O.

Проявление в спектрах ИК и КР острого резонанса колебаний идентичных связей в молекулах было рассмотрено в работах [12, 13]. Согласно [13], коэффициент связи определяется выражением

$$\pm\alpha = \omega_{1,2}^2 - \nu^2, \quad (1)$$

где  $\nu$  – так называемая парциальная частота,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – собственные частоты, которые соответствуют симметричному и антисимметричному колебаниям в случае двух связанных осцилляторов. Применительно к молекулам, образующим водородно-связанный комплекс, в качестве  $2\alpha$  выступает квазиупругий коэффициент межмолекулярного взаимодействия.

Автором (14) проводился расчет частот низких внутримолекулярных колебаний димера бензойной кислоты. При сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными, он заключил, что использованное значение приведенного квазиупругого коэффициента  $\kappa = 0.26 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>, взятое из результатов измерений теплоемкости пара муравьиной кислоты, дает частоты внутримолекулярных колебаний бензойной кислоты, значительно превышающие экспериментально наблюдаемые. Для лучшего согласия расчетных и опытных данных были использованы подгоночные значения квазиупругого коэффициента. Лучшее согласие с экспериментом дало скорректированное значение  $\kappa = 0.16 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>.

С помощью выражения (1) в настоящей работе были определены значения квазиупругих межмолекулярных коэффициентов циклических димеров карбоновых кислот (таблица). При расчете использовались экспериментальные данные [15 - 17].

Как видно из представленных в таблице значений квазиупругих коэффициентов, они находятся в хорошем соответствии с величинами  $\kappa$ , использованными в [14] при расчете низкочастотных внутримолекулярных колебаний карбоновых кислот. Экспериментальные данные показывают, что расщепление  $\Delta\nu = \nu_{as}(C=O) - \nu_s(C=O)$  в колебательных спектрах исследуемых веществ с увеличением температуры уменьшается. Нами установлено, что в пределах одного фазового состояния вещества, например жидкости, значения  $\alpha$  обратно пропорциональны температуре  $T$ .

Можно предположить, что зависимость  $\alpha$  от температуры свидетельствует о вкладе ориентационного взаимодействия в полный потенциал межмолекулярного взаимодействия при образовании водородно-связанного комплекса. Вклад в энергию образования ВС, не связанный с переносом заряда, в частности ван-дер-ваальсовых сил, обсуждался ранее в [18].

Как известно, вероятность различных ориентаций молекул определяется Больцмановским множителем

$$U(R, \Omega) = U_0 \exp(-V/kT), \quad (2)$$

где  $R$  – расстояние между центрами масс молекул,  $\Omega$  – совокупность углов Эйлера,  $V$  – барьер переориентации.

Разлагая потенциал диполь-дипольного взаимодействия в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами ряда, получаем [19]

$$\langle U_{дд} \exp(-V/kT) \rangle \approx -\frac{2\mu^2}{3kTR^3}, \quad (3)$$

где  $\mu$  – дипольный момент молекул в димере,  $T$  – температура, а угловые скобки обозначают усреднение по ориентациям. В [20, 21] также

предпринимались попытки провести разбиение энергии взаимодействия в системах с ВС на вклады различных видов ван-дер-ваальсового взаимодействия, в том числе ориентационного. Согласно (3), с увеличением температуры происходит уменьшение потенциала ориентационного взаимодействия молекул в димере, что приводит к уменьшению значения  $\alpha$ .

Использование модели взаимодействия парциальных осцилляторов может быть полезным не только при анализе внутримолекулярных колебаний (как показано выше), но и при исследованиях межмолекулярных взаимодействий. Более того, на основании модельного представления о взаимодействии парциальных осцилляторов удалось получить удовлетворительные значения квазиупругих коэффициентов межмолекулярного взаимодействия в водородно-связанных комплексах карбоновых кислот.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
2. Титов Е.В., Белобров В.М. Спектроскопия: методы и применения / Под ред. Н.А. Прилежаевой. М.: Наука, 1973. С. 132.
3. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 340 с.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
5. Сечкарев А.В., Петров А.К. // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 19. № 6. С. 904.
6. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. С. 58.
7. Батуев М.И. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 59. С. 1117.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнев Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 443 с.
9. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1963. 363 с.
10. Савельев В.А., Соколов Н.Д. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 1122.
11. Соколов Н.Д., Соловьев В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 13.
12. Лопатин Б.В., Шорыгин П.П., Городилова Т.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 6. С. 950.
13. Сечкарев А.В., Фадеев Ю.А. // Там же. 1992. Т. 56. № 1. С. 138.
14. Сечкарев А.В. // Изв. вузов. Физика. 1961. № 5. С. 68.
15. Сечкарев А.В., Петров А.К. Применение молекулярной спектроскопии в химии. М.: Наука, 1966. С. 209.
16. Петров А.К., Сечкарев А.В. Оптика и спектроскопия. III. Молекулярная спектроскопия. Л.: Наука, 1967. С. 250.
17. Сечкарев А.В., Воронина Г.Т., Колесникова А.А. Применение молекулярной спектроскопии в химии. М.: Наука, 1966. С. 216.
18. Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.И., Гурьянова Е.Н., Кочешков К.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 3. С. 636.
19. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. С. 17.
20. Pullman A. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20. P. 29.
21. Pullman A., Schuster P. // Ibid. 1974. V. 24. P. 472.

**РАСЧЕТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

УДК 541.183:541.5+539.2:530.145

**МОДЕЛЬ ИОННО-ВСТРОЕННОГО КОВАЛЕНТНО-ЦИКЛИЧЕСКОГО  
КЛАСТЕРА В MNDO-РАСЧЕТАХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

© 1995 г. А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова

*Волгоградский государственный университет*

Расчетная схема MNDO модифицирована на случай модели циклического кластера для периодических бесконечных структур (полимеры, кристаллы). Предложены два способа задания циклических граничных условий. В рамках предложенных приближений получено выражение для полной энергии ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера, необходимое для оптимизации геометрии моделируемого объекта. Метод апробирован на примерах цепочки водородно-связанных молекул HF и двумерных структурах графита и гексагонального нитрида бора.

В расчетах регулярных (периодически повторяющихся) взаимодействий молекул с поверхностью твердого тела наиболее последовательны модели с циклическими граничными условиями (ЦГУ) [1 - 11], допускающие отнесение квазимолекулярных (кластерных) состояний к зонным состояниям твердого тела. В методе циклического кластера (ЦКЛ) в качестве рассчитываемой системы выбирается расширенная элементарная ячейка (РЭЯ), на молекулярные орбитали (МО) которой накладываются ЦГУ. Состояния ЦКЛ соответствуют точкам  $M = M_1 M_2 M_3$  зоны Бриллюэна (ЗБ) [9, 12, 13]

$$K(m_1, m_2, m_3) = \frac{m_1}{M_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{M_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{M_3} \mathbf{b}_3, \quad (1)$$

где  $M_1, M_2, M_3$  – кратности растяжения векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  трансляций примитивной ячейки (ПЯ) при построении РЭЯ;  $m_1, m_2, m_3$  – целые числа, пробегая значения от 0 до  $M_i$  ( $i = 1, 2, 3$  соответственно);  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  – базисные вектора трансляции в пространстве обратной решетки. Набор точек  $K(m_1, m_2, m_3)$  отвечает высокосимметричным точкам на границе и осях симметрии ЗБ. Чтобы все точки высокой симметрии входили в набор (1), необходимо, чтобы  $M_1 = M_2 = M_3$ , т.е. ЦГУ должны быть наложены на РЭЯ, получающуюся равномерным растяжением примитивной ячейки вдоль векторов элементарных трансляций [12 - 16].

Ранее метод ЦКЛ использовался для расчета электронного строения периодических структур в рамках расчетных схем типа расширенного метода Хюккеля, Вольфсберга-Гельмгольца, CNDO или MINDO/3. В данной работе ЦКЛ-подход развивается на базе более современного полуэмпирического метода типа MNDO-PM/3 [17 - 19],

причем учет электростатического взаимодействия ЦКЛ-РЭЯ с остатком периодической системы (кристалла или полимера) проводится более последовательно: по ионной составляющей РЭЯ “встраивается” в периодическую систему. Предлагаемая модель предназначена для использования в расчетах взаимодействий в периодических гетерогенных системах.

**ПРИБЛИЖЕНИЕ MNDO  
ДЛЯ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана для РЭЯ в приближении MNDO имеют вид:

$$F_{rq}^{AA} = \delta_{rq} U_{rr} + \sum_{r'q'}^{(A)} P_{r'q'} \left[ (rq| r'q') - \frac{1}{2} (rr'| qq') \right] + \sum_{B(A)}^{(РЭЯ)} \left[ \sum_{p,t}^{(B)} P_{pt} (rq| pt) - Z_B (rq| s_B s_B) \right], \quad (2)$$

$$F_{rt}^{AB} = \beta_{rt}^{(AB)} S_{rt}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{r'}^{(A)} \sum_{t'}^{(B)} P_{r't'} (rr'| tt'). \quad (3)$$

Наложение ЦГУ на МО РЭЯ сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа  $S_{rt}^{AB}$  и  $(r_A q_A | p_B t_B)$  в (2) и (3) (обозначим их  $\theta(A, B)$ ) вычисляются для каждой пары атомов (A, B), причем: 1) в пределах наперед заданного радиуса взаимодействия  $R_0$ , т.е. на расстоянии  $R_{AB} \leq R_0$ ; 2) если для данного  $A \in РЭЯ$  и  $B \in РЭЯ$  значение  $R_{AB} > R_0$ , а вектор трансляции РЭЯ

$$\Gamma = \alpha \Gamma_1 + \beta \Gamma_2 + \gamma \Gamma_3 \quad (4)$$

( $T_1, T_2, T_3$  – базисные векторы трансляции РЭЯ;  $\alpha, \beta, \gamma$  пробегает значения 0, 1, -1) переводит атом  $B \in \text{РЭЯ}$  в атом  $B' \notin \text{РЭЯ}$  такой, что  $R_{AB'} \leq R_0$ , то в качестве  $\theta(A, B)$  рассчитывается  $\theta(A, B')$ .

Радиус взаимодействия зависит от размеров РЭЯ: минимальное значение  $R_0$  соответствует учету взаимодействий  $A$  с ближайшими соседями; максимальное – должно быть не больше половины длины наименьшего из векторов  $T_1, T_2, T_3$ .

Нетрудно видеть, что по ионной составляющей ЦГУ можно снять и вычислять электростатические взаимодействия каждого атома  $A \in \text{РЭЯ}$  со всеми атомами  $B$  бесконечной системы (т.е. как с  $B \in \text{РЭЯ}$ , так и с  $B \notin \text{РЭЯ}$ ). Для этого в (2) сумму  $\sum_{B(\neq A)}^{(\text{РЭЯ})}$  следует заменить на  $\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)}$ . Если в бесконечной системе для каждого  $A \in \text{РЭЯ}$  и любого  $B$  (как внутри, так и вне РЭЯ) в пределах  $R_{AB} < R_0$  (область I) все двухцентровые вклады в (2) учитывать в соответствии со схемой MNDO, а для  $R_{AB} > R_0$  (область II) ограничиться учетом наиболее медленно спадающих с ростом  $R_{AB}$  взаимодействий<sup>1</sup> типа кулоновских и аппроксимировать последние как взаимодействие между точечными зарядами, то легко показать, что

$$W_{rq}^{AA} = \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{p,t}^{(B)} P_{pt}(rq|pt) - Z_B(rq|s_B s_B) \right] = \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{p,t}^{(B)} P_{pt}(rq|pt) - Z_B(rq|s_B s_B) \right] + \delta_{rq} [V_A^\infty - V_A^I], \quad (5)$$

где  $V_A^\infty$  и  $V_A^I$  – маделунговские потенциалы, создаваемые в точке  $A$  атомами  $B$  всей бесконечной системы и только теми, которые входят в область I соответственно:

$$V_A^\infty = - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}}, \quad V_A^I = - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}}, \quad (6)$$

где  $q_B$  – заряд на атоме  $B$ .

Отметим, что при вычислении блока одноатомных матричных элементов  $F_{rq}^{A'' A''}$  для атомов  $A''$ , лежащих на границе РЭЯ, чтобы искусственно не расширять РЭЯ для расчета  $V_{A''}^I$ , удобно а) подменить их равными по величине  $V_{A_{in}}^I$ , рассчитанными для атомов  $A_{in}$ , структурно эквивалентных атомам  $A''$ , но расположенным внутри РЭЯ вместе с соответствующими атомами  $B''$

сферы I вокруг  $A_{in}$ , либо б) подменить целиком атомный блок  $F_{rq}^{A'' A''}$  на блок  $F_{rq}^{A_{in} A_{in}}$ .

Сохранение ЦГУ для ковалентной (включая обменное взаимодействие) составляющей двухцентровых взаимодействий соответствует выполнению указанных условий 1 и 2, при вычислении  $S_{rt}^{AB}$  и  $(rr'|tt')$  в (3). Иногда вместо этого методически удобнее вводить ЦГУ непосредственно в двухцентровых матричных элементах  $F_{rt}^{AB}$ : а) зануляя их при  $R_{AB} > R_0$ , б) вычисляя их в соответствии с (3) при  $R_{AB} \leq R_0$ , в) подменяя элементы  $F_{rt}^{AB'}$  для  $B' \notin \text{РЭЯ}$ , определяемые согласно условию 2, равными им удобными для расчета внутрикластерными  $F_{rt}^{\bar{A}\bar{B}}$ , для которых радиус-векторы атомов  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$  смещены относительно радиус-векторов атомов  $A$  и  $B'$  на подходящий вектор трансляции ПЯ ( $t = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$ ):

$$\mathbf{r}_{\bar{A}} = \mathbf{r}_A + \mathbf{t}; \quad \mathbf{r}_{\bar{B}} = \mathbf{r}_{B'} + \mathbf{t}. \quad (7)$$

В результате получаем систему, которую можно назвать моделью ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК).

#### ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ ИОННО-ВСТРОЕННОГО КОВАЛЕНТНО-ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА В ПРИБЛИЖЕНИИ СХЕМЫ MNDO-PM/3

Для проведения оптимизации геометрии системы и расчета энергетического профиля различных процессов (межмолекулярных взаимодействий между цепями полимеров, адсорбции молекул на поверхности кристалла) необходимо корректно рассчитывать энергию системы с учетом “эффекта встроенности” ЦКЛ по ионной составляющей взаимодействия с остатком бесконечной системы.

Пусть  $E_0$  – энергия внутри- и межатомных взаимодействий внутри РЭЯ,  $E'$  – энергия взаимодействия РЭЯ с остатком системы, состоящей из большого числа  $N$  (в пределе бесконечного) РЭЯ. Тогда энергия системы, приходящаяся на одну РЭЯ, выразится (вариант “а”):

$$E^{(a)} = \frac{1}{N} E_N = \frac{1}{N} \left[ N E_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N E_{ij} \right] = E_0 + \frac{1}{2} E' \quad (8)$$

( $E_{ij}$  – энергия взаимодействия между  $i$ -й и  $j$ -й РЭЯ).

Энергию системы “РЭЯ в электростатическом поле остатка” можно рассмотреть также в виде (вариант “б”)

$$E^{(b)} = E_0 + E'.$$

Какое из выражений для полной энергии (в расчете на одну РЭЯ) является более адекватным,

<sup>1</sup> Кулоновские члены  $(rr|tt)$  убывают как  $\sim R_{AB}^{-1}$ ; все остальные двухцентровые  $(rq|pt)$  убывают как  $\sim R_{AB}^{-n}$  ( $n > 1$ ), т.е. значительно быстрее [17, 18].



можно решить только на основании дальнейшего опыта (применения к различным задачам).

Для получения выражений  $E^{(a)}$  и  $E^{(6)}$  в приближении MNDO поступим следующим образом. Введем для ЦКЛ оператор  $\mathcal{F}_0$ , который отличается от  $\mathcal{F}$  (матричные элементы которого заданы выражениями (2) и (3) плюс наложение ЦГУ на матрицу  $\mathcal{F}$ ) тем, что в одноатомных блоках  $F_{rq}^{AA}$  отсутствуют члены  $W_{rq}^{AA}$  (5), т.е.

$$(F_0)_{rq}^{AA} = \delta_{rq} U_{rr} + \sum_{r',q'}^{(A)} P_{r',q'} \left[ (rq|r'q') - \frac{1}{2} (rr'|qq') \right], \quad (9)$$

$$(F_0)_{rt}^{AB} = F_{rt}^{AB}.$$

Аналогично из остовной матрицы  $\mathcal{H}$

$$H_{rq}^{AA} = \delta_{rq} U_{rr} + \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} [-Z_B (rq|s_B s_B)], \quad (10)$$

$$H_{rt}^{AB} = (\beta_{rt}^{(AB)} \cdot S_{rt}^{AB}),$$

выделим матрицу  $\mathcal{H}_0$ , отличающуюся от  $\mathcal{H}$  отсутствием двухцентровых вкладов в одноатомном блоке  $H_{rq}^{AA}$ :

$$(H_0)_{rq}^{AA} = \delta_{rq} U_{rr}, \quad (H_0)_{rt}^{AB} = H_{rt}^{AB}. \quad (11)$$

Тогда все одноцентровые и неионные (т.е. ковалентные и обменные) двухцентровые взаимодействия внутри РЭЯ будут определяться выражением

$$\tilde{E}(\text{РЭЯ}) = \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathcal{P}(\mathcal{F}_0 + \mathcal{H}_0)], \quad (12)$$

где  $\mathcal{P}$  – матрица плотности порядков связей.

Ионные двухцентровые взаимодействия (ИДВ) между атомами внутри РЭЯ (а) и между атомами РЭЯ и остатка бесконечной системы (б) могут быть представлены в виде

$$E^{\text{ion}} = \sum_A^{(\text{РЭЯ})} \sum_{B(>A)}^{(\infty)} E_{AB}^{\text{ion}}, \quad (13)$$

где  $E_{AB}^{\text{ion}}$  – двухцентровые ионные составляющие полной энергии, которые в приближении схемы MNDO имеют вид

$$E_{AB}^{\text{ion}} = E_{AB}^v + E_{AB}^J + E_{AB}^N, \quad (14)$$

$$E_{AB}^v = \sum_r \sum_q^{(A)(A)} P_{rq} [-Z_B (rq|s_B s_B)] + \sum_p \sum_t^{(B)(B)} P_{pt} [-Z_A (pt|s_A s_A)], \quad (15)$$

$$E_{AB}^J = \sum_{r,q}^{(A)(B)} \sum_{p,t} P_{rq} P_{pt} (rq|pt), \quad (16)$$

$$E_{AB}^N = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (17)$$

( $E_{AB}^v$  – вклад в  $E_{AB}^{\text{ion}}$  энергии притяжения электронов к остову,  $E_{AB}^J$  – энергия отталкивания между электронами и  $E_{AB}^N$  – энергия отталкивания между атомными остовами соответственно).

Используя для расчета (13) те же приближения, что и при выводе выражения для  $W_{rq}^{AA}$  (см. (5)), получим следующие выражения для  $E^{(a)}$  и  $E^{(6)}$ :

$$E^{(a)} = \tilde{E}(\text{РЭЯ}) + \frac{1}{2} \sum_A^{(\text{РЭЯ})} \left[ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{\text{ion}} + q_A (-v_A^\infty + v_A^J) \right], \quad (18)$$

$$E^{(6)} = \tilde{E}(\text{РЭЯ}) + \sum_A^{(\text{РЭЯ})} \left[ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{\text{ion}} + q_A (-v_A^\infty + v_A^J) - \sum_{B(>A)}^{(\text{РЭЯ})} E_{AB}^{\text{ion}} \right]. \quad (19)$$

### ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ ИВ-КЦК

В качестве иллюстрации рассмотрим применения предложенного метода к одномерным (цепочка молекул HF, связанных между собой водородной связью) и двумерным (структурам графита и гексагонального нитрида бора) структурам.

В табл. 1 представлены результаты расчета<sup>2</sup> изолированной молекулы HF и циклических моделей цепочки ...Н-F...Н-F..., содержащих 2, 3 и 4 структурных единиц. Из данных табл. 1 следует, что заряды на атомах  $q(\text{H}) = -q(\text{F})$ , длина связи  $R(\text{H-F})$ , длина водородной связи HF...HF, энергия водородной связи  $\Delta E_{\text{св}}$  и энергии граничных МО (верхней занятой (ВЗ) и нижней вакантной (НВ)) быстро сходятся с ростом размеров ЦКЛ и хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными [20].

Циклические кластеры графита и гексагонального нитрида бора (приближение одного слоя) строились путем равномерного растяжения векторов трансляции  $a_i$  ( $i = 1, 2$ ) примитивной

<sup>2</sup> Использована схема РМ-3 [9] – разновидность процедуры MNDO, хорошо воспроизводящая характеристики водородных связей.

**Таблица 1.** Рассчитанные характеристики молекулы HF ( $n = 1$ ) и циклических моделей ассоциатов, содержащих  $n$  структурных единиц H-F ( $\angle \text{HF} \dots \text{H} = 120^\circ$ )

$n$	$q_{\text{H}} = -q_{\text{F}}$	$R(\text{HF}), \text{Å}$	$R(\text{H} \dots \text{F}), \text{Å}$	$\Delta E_{\text{св}}, \text{ккал/моль}$	$-E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$
1	0.166	0.94	—	—	16.14	3.61
2	0.184	0.95	1.75	6.45	15.32	3.15
3	0.180	0.95	1.76	3.70	14.76	3.18
4	0.182	0.95	1.75	4.15	14.75	3.18

ячейки в 2, 3 и 4 раза. В табл. 2 приведены состав соответствующих ЦКЛ; перечень точек зоны Бриллюэна гексагональной плоской решетки (в общепринятых обозначениях), состояния в которых описываются молекулярными орбиталями соответствующих циклических моделей (см. [1]) и рассчитанные по схеме MNDO (см. выше) с оптимизацией геометрии равновесные межатомные расстояния (между соседними атомами)  $R_{\text{AB}}^{\circ}$  энергии верхних занятых МО ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ), заряды на атомах  $q_{\text{A}}$  и ширины валентных зон  $\Delta E_{\text{v}}$ . Несмотря на то, что в данных расчетах значение  $R^{\circ}$  соответствовало взаимодействию с ближайшими соседями и на отсутствие точек типа  $P$  в кластерах  $4 \times 4$  и точек типа  $Q$  в кластерах  $3 \times 3$  (полностью все точки  $P$  и  $Q$  имеются только в системе  $6 \times 6$ , расчет которой технически затруднен), имеет место быстрая сходимость результатов с увеличением размеров ЦКЛ и хорошее их соответствие с экспериментальными данными [1, 21] ( $R_{\text{C-C}}^{\circ}$  (графит) = 1.42 Å,  $R_{\text{B-N}}^{\circ} = 1.45 \text{ Å}$ ,  $\Delta E_{\text{v}}$ (графит)  $\approx 30$  эВ,  $\Delta E_{\text{v}}$ (BN)<sub>гекс</sub>  $\approx 25$  эВ, граничное значение  $E_{\text{v}}$ (графит)  $\approx -10$  эВ). Нетрудно видеть, что в рамках модели ИВ-КЦК вполне реально ставить задачи по изучению особенностей взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью твердого тела и межмолекулярных взаимодействий между цепочками полимеров. Эти актуальные задачи являются предметом наших дальнейших исследований.

**Таблица 2.** Результаты MNDO-расчета моделей ИВ-КЦК графита ( $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{32}$ ) и (BN)<sub>гекс</sub> ( $f$  – коэффициент растяжения векторов  $a_i$ )

Клас-тер	$f$	Точки ЗБ	$R_{\text{AB}}^{\circ}, \text{Å}$	$ q_{\text{A}} $	$-E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{v}}, \text{эВ}$
$\text{C}_8$	$2 \times 2$	$\Gamma, Q_1, Q_2, Q_3$	1.37	0	9.92	36.0
$\text{C}_{32}$	$4 \times 4$	$\Gamma, 3Q, 12G$	1.36	0	9.06	36.1
$\text{B}_4\text{N}_4$	$2 \times 2$	$\Gamma, 3Q$	1.39	0.07	10.96	27.8
$\text{B}_9\text{N}_9$	$3 \times 3$	$\Gamma, 2P, 6G$	1.38	0.035	9.26	29.8
$\text{B}_{16}\text{N}_{16}$	$4 \times 4$	$\Gamma, 3Q, 6G, 6G'$	1.375	0.01	11.2	28.0

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5901)

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эварестов Р.А. // Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.
2. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983.
3. Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига: Зинатне, 1991.
4. McCarroll B., Messmer R.P. // Surf. Sci. 1971. V. 27. № 3. P. 451.
5. Bennet A.J., McCarroll B., Messmer R.P. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 4. P. 1397.
6. Bennet A.J., McCarroll B., Messmer R.P. // Surf. Sci. 1971. V. 24. № 1. P. 191.
7. Zunger A. // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 96.
8. Zunger A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 5. P. 1861.
9. Evarestov R.A., Petrashen M.I., Ledovskaya E.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. P. 453.
10. Добротворский А.М., Эварестов Р.А. // Вестн. ЛГУ. 1972. № 22. С. 45.
11. Harker A.H., Larkins F.P. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1979. V. 12. P. 2487.
12. Литинский А.О., Балявичюс Л.-М.З. // Спектроскопия. Методы и применения / Тр. VI Сибирского совещания по спектроскопии. М.: Наука, 1973. С. 204.
13. Evarestov R.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 72. P. 569.
14. Смирнов В.П., Эварестов Р.А. // Вестн. ЛГУ. 1980. № 4. С. 28.
15. Chadi D.J., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 5747.
16. Chadi D.J. // Ibid. 1977. V. 16. P. 1746.
17. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
18. Dewar M.J.S., Thiel W. // Theoret. Chim. Acta. 1977. V. 46. P. 89.
19. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
20. Zeegers-Huyskens T. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 129. P. 172.
21. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 131.